

В. Н. АЛЕКСЕЕВ

**КУРС
КАЧЕСТВЕННОГО
ХИМИЧЕСКОГО
ПОЛУМИКРОАНАЛИЗА**

В. Н. АЛЕКСЕЕВ

КУРС
КАЧЕСТВЕННОГО
ХИМИЧЕСКОГО
ПОЛУМИКРОАНАЛИЗА

ИЗДАНИЕ ПЯТОЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Под ред. д-ра хим. наук П. К. АГАСЯНА

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебника для студентов
нехимических специальностей высших учебных заведений*



МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
1973

А 47 **Алексеев В. Н.**
Курс качественного химического полумикроанализа. Изд. 5-е, перераб. и доп. Под ред. д-ра хим. наук П. К. Агасяна. М., «Химия», 1973.

584 с.; 39 табл.; 73 рис.; список литературы около 50 ссылок.

Книга является учебником по курсу качественного химического полумикроанализа, рассчитанным на студентов нехимических вузов и факультетов. В ней рассмотрены основы теории, частные реакции (в том числе некоторые капельные и микрокристаллоскопические), ход анализа катионов и анионов. Достаточно подробно описаны реакции и ход анализа смеси ионов ванадия, молибдена и вольфрама, анализ металлов и их сплавов. В книге помещено большое число контрольных вопросов и задач.

Предлагаемое издание существенно переработано по сравнению с предыдущим четвертым изданием, выпущенным в свет в 1962 г.: изложены современные представления о механизме различных типов реакций; все задачи и примеры исправлены с учетом новых данных — констант, стандартных потенциалов и т. п.

А $\frac{0255-026}{050(01)-73}$ 24-73

543

Редактор Л. Н. Овсянникова
Технические редакторы А. С. Кочетова, В. М. Скитина
Корректоры Т. Р. Киприянова, М. И. Коган

Т-00323. Сдано в набор 27/X 1972 г. Подписано в печать 10/1 1973 г.
Формат бумаги 60X90^{1/16}. Тип. бум. № 2. Услови. печ. л. 36,5. Уч.-изд. л. 39,35.
Тираж 115 000 экз. (1-й завод 1—60 000 экз.) Изд. № 86. Зак. № 374. Цена 1 р. 48 к.

Издательство «Химия», 107076, Москва, Б-76, ул. Стромынка, 23, корп. 4.

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 2
имени Евгении Соколовой «Союзполиграфпрома»
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
Глава I. Введение	9
§ 1. Предмет и методы аналитической химии	9
§ 2. Способы выполнения аналитических реакций	13
§ 3. Условия выполнения реакций. Чувствительность, избирательность и специфичность реакций	17
§ 4. Дробный и систематический анализ	23
§ 5. Разделение катионов на аналитические группы. Групповой реагент. Связь аналитической классификации катионов с периодическим законом Д. И. Менделеева	24
§ 6. Краткий исторический очерк развития аналитической химии	32
<i>Задачи и вопросы</i>	38
Глава II. Аппаратура и техника качественного полумикроанализа	39
§ 7. Штатив с реактивами и посуда	39
§ 8. Техника выполнения важнейших операций полумикроанализа	44
§ 9. Реактивы	52
§ 10. Капельные реакции	55
§ 11. Микрокристаллоскопические реакции	58
§ 12. Хроматографический метод разделения веществ	61
§ 13. Экстракция как метод разделения веществ	68
<i>Задачи и вопросы</i>	69
Глава III. Первая группа катионов	71
Теоретические основы	71
§ 14. Закон действия масс	71
§ 15. Равновесие в гомогенной (однородной) системе. Степень диссоциации или ионизации. Сильные и слабые электролиты	76
§ 16. Константы ионизации слабых электролитов	80
§ 17. Смещение ионных равновесий. Действие одноименного иона	85
§ 18. Состояние сильных электролитов в растворах	88
§ 19. Активность. Коэффициент активности	91
§ 20. Современные взгляды на природу кислот и оснований	98
§ 21. Ионизация воды. Водородный показатель pH	102
§ 22. Буферные системы	108
§ 23. Определение pH среды в ходе качественного анализа	115
<i>Задачи и вопросы</i>	119
Реакции и ход анализа катионов I группы	121
§ 24. Общая характеристика I группы	121
§ 25. Реакции K ⁺ -ионов	123
§ 26. Реакции Na ⁺ -ионов	129

§ 27. Реакции NH_4^+ -ионов	131
§ 28. Реакции Mg^{2+} -ионов	135
§ 29. Анализ смеси катионов I группы	140
Глава IV. Вторая группа катионов	148
Теоретические основы	148
§ 30. Равновесие в гетерогенных системах. Произведение растворимости	148
§ 31. Влияние одноименных ионов на растворимость. Солевой эффект	156
§ 32. Образование осадков. Влияние различных факторов на полноту осаждения	160
§ 33. Дробное осаждение	172
§ 34. Растворение осадков	174
§ 35. Превращение одних малорастворимых соединений в другие	178
§ 36. Направление реакций обмена	183
Задачи и вопросы	184
Реакции и ход анализа катионов II группы	187
§ 37. Общая характеристика II группы	187
§ 38. Действие группового реагента	189
§ 39. Реакции Ba^{2+} -ионов	191
§ 40. Реакции Sr^{2+} -ионов	194
§ 41. Реакции Ca^{2+} -ионов	196
§ 42. Анализ смеси катионов II и I групп	198
Глава V. Третья группа катионов	206
Теоретические основы	206
§ 43. Осаждение сульфидов	207
§ 44. Отношение сульфидов к действию кислот	212
§ 45. Коллоидные системы	217
§ 46. Соосаждение	225
§ 47. Гидролиз солей	228
§ 48. Расчет константы гидролиза, степени гидролиза и pH растворов гидролизующихся солей	235
§ 49. Амфотерность	266
§ 50. Комплексные соединения	272
§ 51. Строение комплексных соединений	274
§ 52. Устойчивость комплексов	279
§ 53. Внутрикомплексные соединения. Поликислоты и полисульфиды	287
§ 54. Значение комплексных соединений для анализа	291
§ 55. Реакции окисления — восстановления	293
Задачи и вопросы	301
Реакции и ход анализа катионов III группы	306
§ 56. Общая характеристика III группы	306
§ 57. Действие группового реагента	311
§ 58. Реакции Al^{3+} -ионов	316
§ 59. Реакции ионов хрома	322
§ 60. Реакции Ti^{IV} -ионов	327
§ 61. Реакции ионов железа	329
§ 62. Реакции Mn^{2+} -ионов	333
§ 63. Реакции Zn^{2+} -ионов	339
§ 64. Реакции Co^{2+} -ионов	344
§ 65. Реакции Ni^{2+} -ионов	348
§ 66. Анализ смеси катионов III, II и I групп	349

Глава VI. Четвертая и пятая группы катионов	372
Теоретические основы	372
§ 67. Окислительно-восстановительные потенциалы	372
§ 68. Направление реакций окисления — восстановления	379
§ 69. Влияние концентрации компонентов ред-окс пары, а также реакции среды на значение окислительно-восстановительного потенциала	384
§ 70. Равновесие при окислительно-восстановительных процессах и скорость его установления	388
Задачи и вопросы	391
Реакции и ход анализа катионов IV и V групп	392
§ 71. Свойства сульфидов катионов IV аналитической группы	392
§ 72. Действие группового реагента (H_2S)	401
§ 73. Реакции Cu^{2+} -ионов	409
§ 74. Реакции Cd^{2+} -ионов	412
§ 75. Реакции Hg^{2+} -ионов	414
§ 76. Реакции Bi^{3+} -ионов	416
§ 77. Реакции ионов мышьяка (III) и (V)	419
§ 78. Реакции ионов сурьмы (III) и (V)	424
§ 79. Реакции ионов олова (II) и (IV)	428
§ 80. Анализ смеси ионов IV группы	433
§ 81. Пятая группа катионов. Действие группового реагента	444
§ 82. Реакции Ag^+ -ионов	446
§ 83. Реакции Pb^{2+} -ионов	448
§ 84. Реакции $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -ионов	450
§ 85. Анализ смеси катионов V—I групп	452
§ 86. Использование тиацетамида как заместителя сероводорода в систематическом ходе качественного анализа	460
§ 87. Обнаружение и удаление фосфат-ионов	461
Глава VII. Элементы V, Mo, W	472
§ 88. Общая характеристика	472
§ 89. Реакции VO_3^- -ионов	474
§ 90. Реакции MoO_4^{2-} -ионов	476
§ 91. Реакции WO_4^{2-} -ионов	478
§ 92. Анализ смеси VO_3^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} -ионов	478
Глава VIII. Анионы	181
§ 93. Классификация анионов	484
Первая группа анионов	184
§ 94. Реакции SO_4^{2-} -ионов	486
§ 95. Реакции SO_3^{2-} -ионов	487
§ 96. Реакции $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов	490
§ 97. Реакции CO_3^{2-} -ионов	491
§ 98. Реакции PO_4^{3-} -ионов	494
§ 99. Реакции $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$ - и VO_2^- -ионов	497
§ 100. Реакции F^- -ионов	499
§ 101. Реакции SiO_3^{2-} -ионов	501
§ 102. Реакции $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов	502

Вторая группа анионов	504
§ 103. Реакции Cl^- -ионов	505
§ 104. Реакции Br^- -ионов	508
§ 105. Реакции I^- -ионов	510
§ 106. Реакции S^{2-} -ионов	513
§ 107. Реакции SCN^- -ионов	516
§ 108. Реакции CN^- -ионов	519
§ 109. Реакции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов	520
§ 110. Реакции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов	522
§ 111. Реакции BrO_3^- -ионов	524
§ 112. Реакции IO_3^- -ионов	525
§ 113. Реакции ClO^- -ионов	527
Третья группа анионов	528
§ 114. Реакции NO_3^- -ионов	528
§ 115. Реакции NO_2^- -ионов	531
§ 116. Реакции CH_3COO^- -ионов	533
§ 117. Реакции ClO_3^- -ионов	534
§ 118. Анализ смеси анионов I, II и III групп	536
Глава IX. Общий ход анализа вещества (обнаружение катионов и анионов)	550
§ 119. Предварительные наблюдения и подготовка вещества к анализу	550
§ 120. Предварительные испытания	552
§ 121. Обнаружение катионов	557
§ 122. Обнаружение анионов	564
§ 123. Анализ металлов и их сплавов	567
§ 124. Качественный анализ без применения сероводорода	572
Предметный указатель	577

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книги В. Н. Алексева «Курс качественного химического полумикроанализа» и «Количественный анализ» пользуются известностью как одни из лучших учебников по аналитической химии для студентов нехимических вузов.

Автор этого учебника В. Н. Алексеев умер в 1959 г., и с тех пор учебники практически не перерабатывались. Последнее издание учебника «Курс качественного химического полумикроанализа» было выпущено в 1962 г., а «Количественный анализ» — в 1963 г. Сейчас книги В. Н. Алексева стали библиографической редкостью.

Естественно, за это время теория и практика аналитической химии шагнули далеко вперед, поэтому при подготовке нового издания учебников возникла необходимость в некоторой переработке и существенном дополнении их. К этой работе были привлечены доценты кафедры аналитической химии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова кандидаты химических наук М. Г. Цюрупа («Курс качественного химического полумикроанализа») и Т. А. Белявская («Количественный анализ»).

Видимо, нет необходимости останавливаться на всех изменениях, сделанных редакторами в этих учебниках, но следует указать, что необходимые дополнения и исправления внесены во все главы. Глава, посвященная фотометрическому анализу, написана заново к. х. н. М. И. Громовой и к. х. н. Н. М. Мельчаковой. Приведены новые представления о кислотах и основаниях, о механизме некоторых типов реакций и т. д.

Попытки использовать в данных учебниках современные теоретические достижения в области химической науки, сделанные редакторами, вероятно, далеки от совершенства. По-видимому, и некоторые дополнения и изменения, внесенные в учебники, могли бы быть лучше и точнее. Редакторы, взявшие на себя нелегкий

труд переработать книги В. Н. Алексеева, будут благодарны всем, кто сделает замечания и даст полезные советы, которые, несомненно, будут учтены при переиздании этих учебников.

Редакторы считают своим приятным долгом выразить глубокую признательность сотрудникам кафедры аналитической химии МГУ во главе с заведующим кафедрой академиком И. П. Алимариным за ценные советы и замечания, сделанные при чтении рукописи этих переработанных учебников.

П. К. Агасян

Глава I ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Предмет и методы аналитической химии

Аналитическая химия — это наука, разрабатывающая теоретические основы и методы химического анализа. Практической задачей аналитической химии является установление химического состава веществ или их смесей. Сначала устанавливают качественный состав вещества, т. е. решают вопрос, из каких элементов, групп элементов или ионов состоит это вещество, а затем приступают к определению количественного состава: узнают, в каких количественных соотношениях обнаружены составные части находятся в данном веществе.

Обнаружение или, как иногда говорят, «открытие» отдельных элементов или ионов, входящих в состав веществ, является задачей *качественного анализа*.

Определение количественного содержания отдельных составных частей исследуемого вещества является задачей *количественного анализа*.

Качественный анализ обычно предшествует количественному. К качественному анализу приходится прибегать даже и тогда, когда возникает задача определения в исследуемом веществе процентного содержания некоторой составной части, наличие которой заведомо известно. Это объясняется тем, что, только зная, какие другие элементы или ионы присутствуют в исследуемом веществе, можно выбрать наиболее подходящий метод количественного определения данной составной части.

С другой стороны, качественная реакция может дать представление и о количестве того или иного компонента в исследуемом объекте: много ли этого компонента, мало ли или только «следы», т. е. очень малое содержание его.

Аналитическая химия и, в частности, качественный анализ имеют огромное научное и практическое значение, представляя совокупность методов исследования веществ и их превращений. Важнейшую роль она играет также и в смежных с химией областях науки — минералогии, геологии, физиологии, микробиологии, а также в медицинских, агрономических и технических науках. Почти при всяком научном исследовании, так или иначе сопрягающемся с химическими явлениями, приходится пользоваться методами аналитической химии.

Химический анализ имеет огромное значение для народного хозяйства, без него невозможен химический контроль производства в важнейших отраслях промышленности, а также химическое исследование почв, удобрений, продуктов сельского хозяйства, полезных ископаемых и т. п.

Задачи аналитической химии могут быть разрешены с помощью различных методов: *химических, физических и физико-химических*. Эти методы постоянно развиваются и совершенствуются. Непрерывно разрабатываются более прогрессивные методы анализа, требующие новой техники работы и новых теоретических обоснований.

В *химических методах* качественного анализа определяемый элемент или ион переводят в какое-либо соединение, обладающее теми или иными характерными свойствами, на основании которых можно установить, что образовалось именно это соединение. Происходящее химическое превращение называется *аналитической реакцией*, а вещество, его вызывающее, — *реагентом*.

Химические методы анализа, как и любые другие экспериментальные методы, имеют определенную область применения, вне которой они оказываются непригодными. Так, существующие методы не всегда удовлетворяют возрастающим запросам науки и техники в отношении чувствительности, т. е. пригодности для обнаружения и определения «следов» различных примесей. Также и скорость выполнения анализов с помощью химических методов не всегда удовлетворяет нужды производства, где чрезвычайно важно получить результаты анализа своевременно, пока еще можно регулировать технологический процесс в целях предупреждения брака. Поэтому наряду с химическими получают все большее распространение физические и физико-химические методы анализа.

Физические методы анализа основаны на измерении какого-либо параметра системы, который является функцией состава.

В *спектральном анализе* исследуют спектры излучения, возникающие при внесении вещества в пламя горелки, электрической дуги и т. д. По наличию в спектре линий, характерных для данных элементов, судят о присутствии этих элементов в исследуемом веществе, а по яркости линий — об их количественном содержании. Метод весьма чувствителен (может быть обнаружено около 10^{-6} — 10^{-8} г отдельных элементов), выполнение операций требует мало времени и небольшого количества вещества.

При *люминесцентном анализе* наблюдают *люминесценцию*, т. е. свечение, вызываемое обычно возбуждением молекул исследуемого объекта ультрафиолетовым или корпускулярным (например, катодные лучи) излучением. Источником ультрафиолетового излучения может служить ртутная кварцевая лампа со светофильтром, пропускающим невидимое излучение яркой ртутной линии 3650 А

и задерживающим видимый свет (что существенно при наблюдении люминесценции). Под действием ультрафиолетовых лучей или других видов излучения исследуемое вещество люминесцирует характерным для него светом. Цвет и интенсивность люминесценции являются аналитическими признаками, позволяющими производить качественный и количественный анализ различных веществ. Люминесцентный анализ еще чувствительнее спектрального анализа (может быть обнаружено до 10^{-10} г вещества и меньше). Этим методом с успехом пользуются в ряде отраслей науки и техники (при анализе минеральных и органических соединений, в биологии, медицине и сельском хозяйстве, при исследовании пищевых продуктов и дубителей кожи, при сортировке стекол, изучении месторождений нефти и т. д.).

Из *физико-химических методов*, применяемых в качественном анализе, можно отметить *колориметрические методы*, основанные на зависимости интенсивности окраски раствора от концентрации окрашенного вещества (ионов или молекул), а также *хроматографический метод*. В хроматографическом методе исследуемый раствор пропускают через колонку твердого порошкообразного адсорбента (например, Al_2O_3), помещенного в стеклянную трубку. Так как способность к адсорбции* у разных веществ или ионов весьма различна, они разделяются и могут быть обнаружены на колонке либо по присущей им окраске, либо после обработки реагентами, образующими с этими веществами или ионами различно окрашенные соединения.

Между физическими и физико-химическими методами не всегда можно провести строгую границу. Иногда их объединяют под общим названием «инструментальные» методы, так как для выполнения тех или иных измерений нужны «инструменты» — прецизионные приборы, позволяющие с большой точностью измерять значения определенных параметров, характеризующих те или иные свойства вещества.

В настоящем учебнике инструментальные методы подробно не рассматриваются.

В зависимости от того, с какими количествами вещества оперируют при выполнении аналитических реакций, различают: макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометоды качественного анализа.

При *макроанализе* исследуют сравнительно большие количества вещества (0,5—1 г) или 20—50 мл растворов. Реакции проводят в обычных пробирках (емкостью 10—20 мл), химических стаканах

* Адсорбцией называется процесс концентрирования в поверхностном слое одного вещества ионов или молекул другого вещества, поглощаемых из окружающей среды.

или колбах. Осадки отделяют от растворов фильтрованием через бумажные фильтры.

При *микроанализе* обычно имеют дело с примерно в 100 раз меньшими количествами исследуемого вещества, т. е. с несколькими миллиграммами твердого вещества или с несколькими десятками долями миллилитра раствора. При этом пользуются высокочувствительными реакциями, позволяющими обнаружить дробным методом присутствие отдельных составных частей даже при малом содержании их в исследуемом веществе. Реакции выполняют либо *микрористаллоскопическим*, либо *капельным* методом.

При анализе *микрористаллоскопическим* методом реакции обычно проводят на *предметном* стекле и о присутствии обнаруживаемого иона (элемента) судят по форме образующихся кристаллов, рассматриваемых под микроскопом.

В *капельном* методе применяют реакции, сопровождающиеся изменением окраски раствора или образованием окрашенных осадков. Реакции чаще всего выполняют на полоске фильтровальной бумаги, нанося на нее в определенной последовательности по каплям исследуемый раствор и реагенты. В результате реакции на бумаге получается окрашенное пятно, по цвету которого судят о наличии в исследуемом растворе обнаруживаемого иона. Капельные реакции можно также выполнять и на специальной капельной пластинке с углублениями, на часовом стекле, в фарфоровом тигле и т. п.

Полумикроанализ занимает промежуточное положение между макро- и микроанализом. Количество исследуемого вещества составляет в этом методе около $1/20$ — $1/25$ от употребляемого в макроанализе, что равно приблизительно 50 мг твердого вещества или 1 мл раствора.

При работе по полумикрометоду в основном сохраняется вся система работы макроанализа с последовательным разделением и обнаружением ионов, но операции выполняются с малыми количествами вещества при помощи специальных методов и аппаратуры.

Полумикроанализ имеет перед макроанализом ряд преимуществ и при надлежащей тщательности работы дает столь же надежные результаты, как и макроанализ. Заслуга введения его в практику преподавания качественного анализа в СССР принадлежит коллективу кафедры аналитической химии Московского института тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова во главе с И. П. Алимариным, впервые применившим полумикроанализ в 1944 г.

При *ультрамикроанализе* исследованию подвергают количества вещества меньше 1 мг. Почти все операции анализа проводят под микроскопом.

Различия в технике работы разными методами анализа схематически показаны на рис. 1, где сопоставлены способы отделения осадка от раствора.

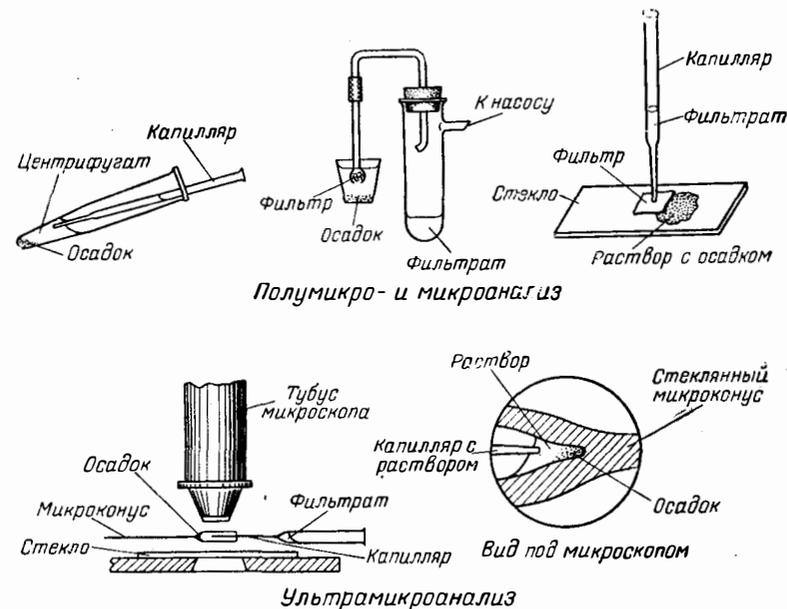


Рис. 1. Отделение осадка от раствора при различных методах анализа.

В настоящей книге рассматриваются только методы качественного анализа неорганических веществ. Методы анализа органических веществ имеют свою специфику; они излагаются в специальных руководствах.

§ 2. Способы выполнения аналитических реакций

Аналитические реакции могут выполняться «сухим» и «мокрым» путем.

В первом случае исследуемое вещество и реагенты берут в твердом состоянии и обычно осуществляют реакцию, нагревая их до высокой температуры; во втором случае наблюдают взаимодействие исследуемого вещества и соответствующих реагентов в растворе.

К числу реакций, выполняемых сухим путем, относятся, например, реакции *окрашивания пламени* солями некоторых металлов. Так, соли натрия при внесении их на платиновой проволочке в несветящееся пламя газовой горелки окрашивают его в ярко-

желтый цвет, соли калия — в фиолетовый, соли стронция — в карминово-красный, соли бария — в зеленый и т. д. По этой окраске можно при надлежащих условиях обнаружить присутствие данных элементов в исследуемом веществе.

К реакциям, выполняемым сухим путем, относится также образование *окрашенных перлов* (стекол) тетрабората натрия (буры) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или гидрофосфата натрия и аммония $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при сплавлении их с солями некоторых металлов, а также *сплавление* исследуемого твердого вещества с теми или иными «плавнями», например со смесями твердых Na_2CO_3 и K_2CO_3 или Na_2CO_3 и KNO_3 и т. д.

Перечисленные методы, называемые *пирохимическими*, широко используются при определении минералов и горных пород.

Иногда применяется также *метод растирания* исследуемого твердого вещества с каким-либо твердым реагентом. В этом методе, предложенном в 1898 г. русским химиком Ф. М. Флавицким (1848—1917), используют реакции образования окрашенных соединений определяемых элементов. Так, для обнаружения кобальта несколько кристалликов исследуемого твердого вещества, например CoSO_4 , растирают на фарфоровой пластинке с примерно равным количеством твердого реагента — роданида аммония NH_4SCN . Вследствие образования комплексной соли кобальта $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ смесь приобретает синюю окраску:



Эти реакции можно выполнять с очень малыми количествами вещества, и потому их применяют при полумикро- и микроанализе.

Следует заметить, что большинство реакций, происходящих при растирании твердых веществ, идет при участии воды, адсорбированной из воздуха или содержащейся в данном соединении в виде кристаллизационной воды, и к реакциям сухим путем могут быть отнесены лишь условно*.

Реакции сухим путем играют вспомогательную роль и употребляются обычно при предварительных испытаниях.

Чаще всего в качественном анализе применяют реакции, выполняемые мокрым путем, т. е. происходящие между веществами в растворах. Для осуществления их исследуемое вещество должно быть предварительно растворено. Растворителем обычно служит вода или, если вещество в воде нерастворимо, кислоты. В последнем случае происходит химическое превращение данного вещества

* Подробнее о качественном анализе методом растирания см. Исаков П. М. Качественный химический анализ руд и минералов методом растирания порошков. М., Госгеолтехиздат, 1955.

в какую-либо растворимую в воде соль, например:



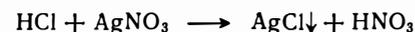
В качественном анализе находят применение только те реакции, которые сопровождаются каким-либо *внешним эффектом*, т. е. легко различимыми изменениями, по которым можно судить о том, что соответствующая реакция действительно происходит. Такими внешними эффектами обычно являются:

- изменение окраски раствора;
- осаждение (или растворение);
- выделение газов.

Особенно часто используют реакции, сопровождающиеся образованием осадков и изменением окраски раствора.

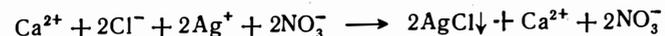
При анализе неорганических веществ в большинстве случаев имеют дело с водными растворами солей, кислот или оснований. Как известно, эти вещества являются электролитами, т. е. в водных растворах они диссоциированы на ионы (ионизированы). Поэтому *реакции мокрым путем происходят обычно между простыми или сложными ионами, и, применяя эти реакции, обнаруживают непосредственно не элементы, а образуемые ими ионы***.

Например, для обнаружения хлора в HCl или в растворах хлоридов на них действуют раствором нитрата серебра AgNO_3 . При этом выпадает характерный белый творожистый осадок AgCl , по образованию которого и судят о присутствии хлора:

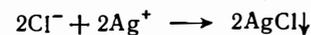


и т. д.

Все приведенные в этих уравнениях соли, кроме AgCl , выпадающего в осадок, находятся в растворе в виде соответствующих ионов. Учитывая это, последнюю реакцию можно, например, написать так:



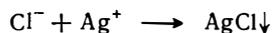
Так как Ca^{2+} и NO_3^- в реакции не участвуют, они могут быть в уравнении опущены. Сделав это, получим:



* Стрелкой, направленной вверх, обозначают выделение соответствующего вещества в виде газа, а направленной вниз — выпадение его из раствора в виде твердой фазы (осадка).

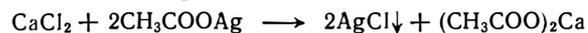
** Конечно, по нахождении тех или иных ионов можно сделать заключение о присутствии соответствующих элементов в исследуемом веществе.

или (после сокращения на общий множитель 2):



Как известно, это уравнение называется *ионным уравнением* реакции. То же самое ионное уравнение получится и для раствора любого другого хлорида и AgNO_3 .

Ионное уравнение показывает, что *сущность рассматриваемой реакции заключается во взаимодействии находящихся в растворе Ag^+ и Cl^- , образующих осадок AgCl* . Если бы хлор присутствовал не в виде Cl^- , а в виде каких-либо других ионов (например, хлорат-иона ClO_3^-) или молекул неэлектролитов (например, хлороформа CHCl_3), то эта реакция была бы невозможна. Действительно, несмотря на то что в веществах, подобных KClO_3 или CHCl_3 , содержится элемент хлор, осадок AgCl при действии на них нитратом серебра не выделяется. Отсюда ясно, что применяя эту реакцию, обнаруживают не элемент хлор, а Cl^- -ион. Точно так же и реагентом на Cl^- является не AgNO_3 , а присутствующие в его растворе Ag^+ -ионы. Поэтому AgNO_3 можно с успехом заменить Ag_2SO_4 , CH_3COOAg и т. п.:



Если элемент образует ионы различной степени окисления, то для каждого из них характерны свои собственные реакции. Так, Fe^{3+} -ион при действии щелочей (т. е. OH^- -ионов) образует красновато-коричневый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, тогда как Fe^{2+} -ион дает со щелочами грязновато-зеленый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ *. Точно так же различны реакции Cu^{2+} и Cu^+ , MnO_4^- и MnO_4^{2-} и т. д.

Следовательно, степень окисления элемента в анализируемом веществе обычно устанавливается при качественном анализе.

То обстоятельство, что при реакциях мокрым путем обнаруживают не элементы, а образуемые ими ионы, позволяет при анализе индивидуальных веществ устанавливать их формулу уже при качественном испытании. Например, обнаружив в исследуемом веществе соответствующими реакциями Na^+ и Cl^- и не найдя в нем никаких других ионов, можно, очевидно, заключить, что это вещество представляет собой хлорид натрия NaCl . Так же по нахождению в веществе только Fe^{3+} и SO_4^{2-} или Fe^{2+} и SO_4^{2-} , можно считать, что его формула $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ или FeSO_4 и т. д. Наоборот, установление даже простейшей формулы не диссоциирующих на ионы органических соединений требует проведения не только ка-

* $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — белого цвета. Грязновато-зеленая окраска получается вследствие образования $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при частичном окислении Fe^{II} до Fe^{III} кислородом воздуха.

чественного, но и количественного анализа их*. Таким образом, анализ соединений, подвергающихся электролитической диссоциации, значительно легче, чем анализ недиссоциирующих соединений.

Электролитическая диссоциация имеет также следующее значение для аналитической химии. Количество наиболее важных катионов сравнительно невелико, примерно около 25. Приблизительно таково же и количество наиболее известных анионов. Число образуемых ими (средних) солей превышает 600. Поскольку в растворах все эти соли диссоциированы на ионы, которые и обнаруживают при анализе, для распознавания любой из указанных солей достаточно знать реакции лишь приблизительно 50 ионов. В случае же неонизирующих органических соединений применение ионных реакций невозможно, и потому каждое из них приходится распознавать по всей совокупности присущих ему физических и химических свойств, что представляет задачу значительно более трудную.

§ 3. Условия выполнения реакций. Чувствительность, избирательность и специфичность реакций

Проводя ту или иную аналитическую реакцию, необходимо создавать определенные условия для ее протекания, так как иначе результат реакции окажется недостоверным.

Например, осадки, растворимые в кислотах, не могут, очевидно, выпадать из раствора при наличии в нем избытка свободной кислоты. Точно так же осадки, растворимые в щелочах, не выпадут в щелочной среде. Если данный осадок растворим и в кислотах и в щелочах, его можно получить только в нейтральной среде и т. д.

Как видно из этих примеров, *одним из важнейших условий выполнения реакций является надлежащая среда*, которая в случае надобности должна быть создана прибавлением к раствору кислоты или щелочи.

Другим важным условием является *температура* раствора. Осадки, растворимость которых сильно возрастает с повышением температуры, не следует получать из нагретого раствора; соответствующие реакции должны выполняться «на холоду», т. е. при комнатной температуре, иногда даже при охлаждении раствора. Некоторые реакции протекают только при нагревании.

Очень важным условием течения реакций является *достаточно большая концентрация* обнаруживаемого иона в растворе; при очень малых его концентрациях реакции перестают удаваться. Причину этого понять нетрудно: всякое вещество может выпасть в осадок только тогда, когда оно образуется в растворе в концентрации,

* Для установления молекулярной формулы необходимо, кроме того, определить молекулярный вес вещества.

Таблица 1. Чувствительность различных реакций * на Cu^{2+} -ионы

Реагент	Образующееся соединение	Эффект реакции	Открываемый минимум, мкг	Предельное разбавление 1 : g
HCl	$\text{H}[\text{CuCl}_3]$	Зеленое окрашивание раствора	1	1 : 50 000
NH_3	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	Синее окрашивание раствора	0,2	1 : 250 000
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Коричневый осадок	0,02	1 : 2500 000

* Данные таблицы относятся к случаю выполнения реакций с каплей раствора объемом 0,05 мл.

Из табл. 1 видно, что наиболее чувствительна реакция с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, позволяющая обнаружить в 50 раз меньшее количество меди (II) в растворе, чем при действии HCl, и в 10 раз меньшее, чем при действии NH_3 .

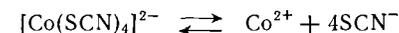
Чувствительность реакции может изменяться в широких пределах в зависимости от различных причин. Например, она возрастает с увеличением толщины слоя раствора, применяемого для выполнения реакции; это позволяет обнаружить образование в результате реакции такой слабой мути или окраски, которые в меньшем слое незаметны.

Имеет также очень большое значение концентрация реагентов: с возрастанием ее чувствительность реакции обычно повышается (до известного предела). Во многих случаях чувствительность возрастает с увеличением продолжительности реакции, особенно если в ней принимают участие неэлектролиты или слабые электролиты. Кроме того, уже указывалось, что важнейшими условиями выполнения реакций являются создание надлежащей среды и поддержание соответствующей температуры, очень сильно влияющих и на чувствительность реакций.

Чувствительность реакций, при которых наблюдается образование осадка, часто можно повысить, прибавляя к раствору этиловый спирт, понижающий растворимость неорганических соединений. Повышение чувствительности достигается также при взбалтывании водной реакционной смеси с какой-либо не смешивающейся с водой органической жидкостью. Осадок собирается на границе раздела обоих слоев жидкости («флотируется») и становится благодаря этому легче различимым.

Добавлением органических растворителей можно повысить также чувствительность реакций, не сопровождающихся образованием осадков. Например, добавляя ацетон, смешивающийся с водой, к водному раствору соли кобальта (II) в присутствии роданид-иона, можно сильно повысить чувствительность реакции, так

как при этом уменьшается диссоциация окрашенного комплексного иона $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$:



Равновесие этой реакции в присутствии ацетона сдвигается влево.

Если при проведении этой же реакции добавить к водному раствору органический растворитель, не смешивающийся с водой, например изоамиловый спирт, чувствительность повышается еще и по другой причине. Происходит извлечение (экстракция) комплексного иона $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ в слой органического растворителя, и синяя окраска его становится значительно более интенсивной.

Процессы экстракции играют большую роль в современной аналитической химии, так как позволяют повысить чувствительность и избирательность методов анализа.

В других случаях можно увеличить чувствительность реакции, вводя посторонний ион. Так, довольно чувствительной реакцией на кобальт является образование синего кристаллического осадка $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Однако при очень малой концентрации Co^{2+} осадок не выделяется. Если же к раствору добавить небольшое количество Zn^{2+} , то сейчас же начинает выделяться голубой осадок, состоящий из смеси $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ и $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Это явление называется *соосаждением*; оно будет более подробно рассмотрено при изучении характерных реакций на цинк (II) и кобальт (II).

Явление соосаждения может быть использовано для обнаружения и количественного выделения следов элементов.

Применяя высокочувствительные реакции, получают возможность обнаруживать очень малые количества соответствующего иона и, таким образом, отпадает необходимость употреблять большие количества вещества или большие объемы раствора. Огромное значение этого обстоятельства совершенно очевидно.

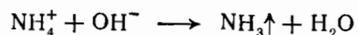
Надо, однако, помнить, что с повышением чувствительности реакции возрастает возможность ошибки можно принять небольшие загрязнения реагентов данным ионом («следы») за наличие обнаруживаемого иона в исследуемом объекте. Чтобы предупредить подобную ошибку, необходимо соответствующим «холостым» опытом (т. е. опытом, проводимым с данными реагентами в отсутствие исследуемого вещества) убедиться в чистоте реагентов.

Ясно также, какое значение имеет чистота посуды и вообще тщательность работы для предотвращения ошибочных заключений при аналитическом исследовании.

Наряду с чувствительностью реакций весьма большое значение для анализа имеет также *специфичность* их.

Специфической реакцией на данный ион называется такая реакция, которая позволяет обнаруживать его в условиях опыта:

в смеси с другими ионами. Такова, например, реакция обнаружения NH_4^+ действием щелочи при нагревании, сопровождающаяся выделением аммиака, легко узнаваемого по запаху и другим свойствам:



Из числа тех соединений, с которыми обычно имеют дело при анализе, аммиак в данных условиях образуется только из солей аммония. Поэтому реакция со щелочью является специфической для обнаружения NH_4^+ .

Известно, однако, не так много специфических реакций. В аналитической химии чаще приходится иметь дело с реакциями, которые дают одинаковый или сходный эффект с несколькими, а иногда и со многими ионами. Реакции, дающие сходный эффект лишь с ограниченным числом ионов, называются *избирательными* или *селективными*. Степень селективности реакции тем больше, чем меньше число ионов, с которым реакция дает положительный эффект.

Часто наблюдается, что присутствие некоторых посторонних ионов, не реагирующих с данным реагентом, влияет, однако, на течение реакции, уменьшая ее чувствительность, изменяя характер образующихся продуктов и т. д. С повышением концентрации такого постороннего иона это влияние усиливается, и при некотором *предельном отношении* концентраций обнаруживаемого и постороннего ионов реакция становится неприменимой. Так, микрокристаллоскопическая реакция на Pb^{2+} с KI , сопровождающаяся образованием характерных кристаллов PbI_2 , применима лишь при условии, что в исследуемом растворе концентрация Cu^{2+} превышает концентрацию Pb^{2+} не более чем в 25 раз. Следовательно, предельное отношение здесь равно: $\text{Pb}^{2+} : \text{Cu}^{2+} = 1 : 25$.

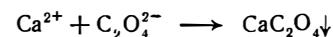
В ряде случаев мешающее действие посторонних ионов при выполнении той или иной реакции удается устранить, применяя «маскирующие» средства, т. е. вещества, связывающие эти ионы в достаточно прочные комплексы и тем самым весьма сильно понижающие их концентрацию в растворе. Например, обнаружению Cd^{2+} в виде характерного ярко-желтого осадка CdS , образующегося при действии H_2S , мешает присутствие Cu^{2+} -ионов, которые дают в этих условиях черный осадок CuS . Если же вести реакцию в присутствии KCN , то Cu^{2+} связывается в комплексный ион $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, не реагирующий с сероводородом. Таким образом, Cu^{2+} будет «замаскирован» и обнаружению Cd^{2+} не помешает. Как и в отсутствие Cu^{2+} , при пропускании H_2S образуется желтый осадок CdS , по выпадению которого и судят о наличии в растворе Cd^{2+} .

§ 4. Дробный и систематический анализ

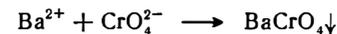
Применяя специфические реакции, можно обнаруживать соответствующие ионы так называемым *дробным методом*, т. е. непосредственно в отдельных порциях исследуемого раствора, не считаясь с тем, какие другие ионы содержатся в нем; при этом не имеет значения порядок обнаружения отдельных ионов.

Когда достаточно специфические реакции отсутствуют и нельзя повысить их специфичность каким-либо способом, обнаружение соответствующих ионов дробным методом невозможно. Для таких случаев приходится разрабатывать определенную последовательность реакций обнаружения отдельных ионов, представляющую *систематический ход анализа*. Он состоит в том, что к обнаружению каждого данного иона приступают лишь после того, как все другие ионы, мешающие его обнаружению (т. е. также реагирующие с применяемым реагентом), будут предварительно обнаружены и удалены из раствора.

Для иллюстрации рассмотрим систематический ход анализа раствора, содержащего, вероятно, Ca^{2+} и Ba^{2+} . Самой чувствительной реакцией Ca^{2+} является образование осадка оксалата кальция CaC_2O_4 при действии растворимых солей щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$:



Реакция неспецифична для Ca^{2+} , так как подобный же осадок с указанным реагентом дает и Ba^{2+} . Значит, в рассматриваемом случае нельзя начинать анализ с обнаружения Ca^{2+} , а надо предварительно выяснить, имеется ли в растворе Ba^{2+} . Последний можно обнаружить, подействовав хроматом калия K_2CrO_4 . При этом образуется характерный желтый осадок хромата бария:



Поскольку хромат кальция CaCrO_4 растворим в воде, присутствие Ca^{2+} обнаружению Ba^{2+} не мешает; поэтому можно обнаружить Ba^{2+} в отдельной порции исследуемого раствора. Если осадка BaCrO_4 не образуется, Ba^{2+} в растворе отсутствует, и, следовательно, в другой порции раствора можно обнаруживать Ca^{2+} реакцией с $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Наоборот, если Ba^{2+} присутствует, его необходимо полностью удалить из раствора, прежде чем приступить к обнаружению Ca^{2+} . Удалить Ba^{2+} можно действием того же хромата калия, которого нужно прибавить столько, чтобы осаждение BaCrO_4 было полным. В *полноте осаждения* убеждаются, проделав соответствующую *пробу*. Для этого выпавший осадок отделяют центрифугированием или фильтрованием, а к раствору снова прибавляют немного реагента. Если осадок больше не выпадает, в растворе Ba^{2+} нет, и можно обнаруживать Ca^{2+} действием.

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Выпадение белого осадка будет теперь вполне однозначно свидетельствовать о присутствии в растворе Ca^{2+} .

Отсюда видно, что при систематическом ходе анализа наряду с реакциями обнаружения отдельных ионов приходится прибегать также к реакциям отделения их друг от друга.

При реакциях отделения чаще всего пользуются различиями в растворимости аналогичных соединений разделяемых ионов. Так, отделение Ba^{2+} от Ca^{2+} основано на различной растворимости BaCrO_4 и CaCrO_4 . Иногда используется также различие в летучести соответствующих соединений. Например, отделение NH_4^+ от K^+ , Na^+ и Mg^{2+} достигается выпариванием раствора и последующим прокаливанием сухого остатка. При этом соли аммония улетучиваются, а малолетучие соли калия, натрия и магния остаются в чашке, в которой прокаливали осадок.

Эффективным методом разделения является экстракция тех или иных ионов из водных растворов различными органическими растворителями. Этот метод в настоящее время широко применяется в аналитической химии.

§ 5. Разделение катионов на аналитические группы. Групповой реагент. Связь аналитической классификации катионов с периодическим законом Д. И. Менделеева

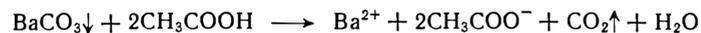
При систематическом ходе анализа ионы выделяют из сложной смеси не поодиночке, а целыми группами, пользуясь одинаковым отношением их к действию некоторых реагентов, называемых групповыми реагентами.

Групповым реагентом может служить реагент, удовлетворяющий определенным требованиям: 1) он должен осаждать катионы практически количественно (концентрация катиона в растворе после осаждения не должна быть больше 10^{-6} г-ион/л); 2) полученный осадок должен легко растворяться в кислотах, чтобы можно было провести дальнейший анализ; 3) избыток добавленного реагента не должен мешать обнаружению тех ионов, которые остались в растворе.

Этим требованиям удовлетворяют далеко не все реагенты. Например, сульфат-ион не может быть групповым реагентом на II аналитическую группу (Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+}) по двум причинам: хотя при действии SO_4^{2-} в осадок выпадают все три катиона в виде BaSO_4 , SrSO_4 и CaSO_4 , но CaSO_4 относительно хорошо растворим в воде, а BaSO_4 и SrSO_4 практически нерастворимы в кислотах.

Фосфат-ион также не может служить групповым реагентом на II аналитическую группу катионов: хотя в осадок выпадают все три фосфата (BaHPO_4 , SrHPO_4 и CaHPO_4) и они растворимы в разбавленной соляной и уксусной кислотах, но избыток фосфат-иона мешает обнаружению натрия с одним из наиболее чувстви-

тельных реагентов — уранилацетатом. По аналогичным причинам нельзя использовать в качестве группового реагента на II группу и оксалат-ион. Таким образом, наилучшим групповым реагентом на II аналитическую группу катионов является карбонат-ион, так как он удовлетворяет всем приведенным требованиям: все три катиона осаждаются практически полностью; карбонаты легко растворяются в кислотах, даже в уксусной кислоте; наконец, избыток карбонат-иона может быть легко разрушен действием кислоты и при кипячении удаляется в виде двуокиси углерода:



Поэтому в систематическом ходе анализа именно карбонат-ион и используется в качестве группового реагента для отделения II аналитической группы катионов от I группы (щелочных металлов и магния).

Существует несколько схем классификации катионов по аналитическим группам. Одной из самых удачных и наиболее распространенных является классификация, основанная на свойствах сульфидов. При разделении по так называемому сероводородному методу поступают следующим образом.

1. Вначале добавлением 2 н. раствора HCl осаждают те катионы, которые дают нерастворимые хлориды — AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 .

Все три указанных катиона — серебро(I), ртуть(I) и свинец(II) дают нерастворимые в воде и кислотах сульфиды. Однако их удобнее отделять в виде хлоридов и осадок исследовать отдельно. Хлорид свинца относительно хорошо растворим в воде. Поэтому часть Pb^{2+} остается в растворе и осаждается в дальнейшем в виде PbS при действии сероводорода. Эту группу катионов обычно называют пятой аналитической группой, группой серебра или группой соляной кислоты.

Хлориды остальных катионов хорошо растворимы в воде, за исключением некоторых основных солей, например BiOCl и SbOCl . Удалить их из осадка легко удается путем двух- или трехкратной обработки осадка 2 н. раствором HCl .

2. Если далее, после отделения осадка хлоридов, подействовать на солянокислый раствор сероводородом при определенной кислотности раствора, то в осадок перейдут все те катионы, сульфиды которых нерастворимы в разбавленных кислотах. Сюда относятся катионы меди(II), кадмия(II), ртути(II), висмута(III), свинца(II), мышьяка(III), мышьяка(V), сурьмы(III), сурьмы(V), олова(II) и олова(IV). Эту группу называют четвертой аналитической группой или группой сероводорода.

3. Отделив осадок сульфидов от раствора, из последнего выделяют далее следующую группу, действуя соответствующим групповым реагентом, а именно сульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в аммиачной

среде. При этом в осадок переходят те катионы, сульфиды которых растворимы в кислотах, но нерастворимы в воде. К ним относятся катионы железа (II), железа (III)*, цинка (II), марганца (II), никеля (II) и кобальта (II). Одновременно в осадок выпадают гидроокиси некоторых катионов, хрома (III), алюминия (III), титана (IV) и др. Причины этого явления будут подробно рассмотрены в дальнейшем. Эта группа называется третьей аналитической группой или группой сульфида аммония.

4. После отделения осадка сульфидов и гидроокисей третьей аналитической группы проводят осаждение катионов щелочноземельных металлов действием $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в аммиачной среде. В осадок переходят карбонаты BaCO_3 , SrCO_3 и CaCO_3 . Эта группа называется второй аналитической группой или группой карбоната аммония.

5. После отделения карбонатов второй группы в растворе остаются те катионы, которые в условиях осаждения не дают нерастворимых в воде карбонатов. Сюда относятся катионы натрия, калия, аммония и магния**. Эта группа называется первой аналитической группой. Катионы, входящие в эту группу, не осаждаются никаким общим реагентом, т. е. не имеют группового реагента.

Кроме группы реагентов, осаждающих катионы в виде малорастворимых соединений, в некоторых случаях используются групповые реагенты, растворяющие те или иные составные части осадка, в то время как другие части осадка в этом реагенте не растворяются. Например, из осадка сульфидов, полученного пропусканием сероводорода через подкисленный исследуемый раствор, в систематическом ходе анализа выделяют группу ионов мышьяка (III), мышьяка (V), сурьмы (III), сурьмы (V), олова (II) и олова (IV), сульфиды которых растворимы в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ (полисульфиде аммония) с образованием особых соединений — тиосолей [например, $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$, $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ и т. д.]. Таким образом, полисульфид аммония является групповым реагентом на эту группу (ее называют подгруппой мышьяка или подгруппой полисульфида аммония).

Примечание. Следует сказать, что сульфид меди (II) частично растворяется в полисульфиде аммония с образованием аниона CuS_2^{2-} . Если вместо полисульфида аммония использовать сульфид натрия Na_2S , то в раствор перейдет ртуть (II) в виде аниона HgS_2^{2-} . Подробнее об этом см. в гл. VI настоящего учебника.

* При осаждении сероводородом катионов четвертой группы Fe^{III} восстанавливается до Fe^{II} .

** При достаточной концентрации аммонийных солей карбонат магния в осадок не выделяется. Ион аммония вводят в раствор с групповыми реагентами $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Поэтому NH_4^+ обнаруживают в самом начале из отдельной порции раствора.

Итак, в основу классификации ионов в аналитической химии положено различие в растворимости образуемых ими соединений, позволяющее отделять одни группы ионов от других. Схема разделения катионов на пять аналитических групп показана в табл. 2.

Таблица 2. Классификация катионов

Сульфиды растворимы в воде		Сульфиды нерастворимы в воде (или вместо них образуются нерастворимые в воде гидроокиси)		
Карбонаты растворимы в воде	Карбонаты нерастворимы в воде	Сульфиды (или гидроокиси) растворимы в разбавленных кислотах	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах	
I группа	II группа	III группа	IV группа	V группа
K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} и др.	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и др.	Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{IV} **, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.	а) 1-я подгруппа: сульфиды не образуют тиосолей при действии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$, Cu^{2+} , *** Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} и др. б) 2-я подгруппа: сульфиды растворяются в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ с образованием тиосолей As^V , As^{III} , Sb^V , Sb^{III} , Sn^{IV} , Sn^{II} и др.	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} и др.
Группового реагента не имеют	Групповой реагент $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Групповой реагент $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Групповой реагент H_2S в присутствии HCl	Групповой реагент HCl

* Карбонат магния растворим только в присутствии солей аммония.

** Знак Ti^{IV} , As^V , Sb^V и др. указывает степень окисления элемента независимо от того, в виде какого иона элемент находится в растворе.

*** Как указывалось выше, медь частично растворяется в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ с образованием CuS_2^{2-} .

Применение групповых реагентов представляет большие удобства, так как при этом сложная задача анализа распадается на ряд более простых. Если же какая-либо группа полностью отсутствует, ее групповой реагент не дает с анализируемым раствором никакого осадка. В этом случае нет смысла проводить реакции на отдельные ионы данной группы. Таким образом экономится значительное количество труда, времени и реактивов. Даже при

наличии специфических реакций на все ионы систематический ход анализа не теряет своего значения, поскольку он более удобен и экономичен по сравнению с дробным методом анализа веществ неизвестного состава. Наоборот, если состав вещества приблизительно известен (как это нередко бывает на практике) и требуется лишь установить наличие или отсутствие одной — двух примесей, удобнее открывать их дробными реакциями.

Принятая в учебнике классификация катионов наиболее употребительна в СССР. За рубежом иногда пользуются другой нумерацией групп, а именно: к I аналитической группе причисляют катионы, осаждаемые HCl, ко II группе — осаждаемые H₂S, к III группе — осаждаемые (NH₄)₂S, к IV группе — осаждаемые (NH₄)₂CO₃ и, наконец, к V группе — катионы K⁺, Na⁺, NH₄⁺ и Mg²⁺, не имеющие группового реагента. Такая нумерация групп совпадает с последовательностью их выделения из раствора при систематическом ходе анализа. Однако нумерация групп, принятая в настоящем учебнике, имеет ряд преимуществ: а) изучение материала облегчается, если начинать его с щелочных и щелочно-земельных металлов, а затем уже переходить к тяжелым металлам; б) эта классификация позволяет лучше связать изучение теории качественного анализа с практическими работами; в) принятая нумерация групп более соответствует таковой в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

Хотя аналитическая классификация ионов основана на признаке, имеющем на первый взгляд чисто практический характер, она ни в коей мере не случайна. Действительно, растворимость указанных выше солей и гидроксидов катионов, лежащая в основе аналитической классификации, как и все другие свойства их, функционально связана с положением соответствующих элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. Эта связь выступает с полной очевидностью при рассмотрении развернутой формы периодической системы (табл. 3). В приведенной таблице римскими цифрами, стоящими в клетках при каждом элементе, обозначена степень окисления катионов, а арабскими — строение их электронных оболочек (т. е. число электронов в соответствующих электронных слоях, остающееся после потери атомами внешних электронов). Катионы, осаждаемые в ходе анализа в виде карбонатов, гидроксидов и сульфидов, расположены в периодической системе, за единичными исключениями, вполне закономерно. Именно катионы, образующие малорастворимые сульфиды, занимают правую часть таблицы, начиная с VI группы в первой половине больших периодов и кончая той же группой во второй их половине. Катионы, не образующие малорастворимых сульфидов, располагаются в I—V группах в левой части таблицы. При этом катионы первой и второй аналитических групп расположены в тех же группах

Таблица 3. Аналитические группы катионов и периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Группы периодической таблицы	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	O
1	H	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn			
2	Be	Mg	Ca	Strontium	Ba	Ra	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn				
3	Al	Mg	Al													
4	Ca															
5	Strontium															
6	Ba															
7	Ra															
Осаждаемые в виде карбонатов																
Осаждаемые в виде гидроксидов																
Осаждаемые в виде сульфидов																
Не осаждаются																

Элементы, образующие катионы I группы	Элементы, образующие катионы II группы	Элементы, образующие катионы III группы	Осаждаемые (NH ₄) ₂ S в виде гидроксидов	Осаждаемые (NH ₄) ₂ S в виде сульфидов	Элементы, образующие катионы IV и V групп	Элементы, образующие типичные анионы	Инертные газы
---------------------------------------	--	---	---	---	---	--------------------------------------	---------------

периодической системы. Катионы третьей аналитической группы, осаждаемые сульфидом аммония в виде гидроксидов, занимают III—V группы периодической системы в левой части таблицы. Наконец, катионы третьей группы, осаждаемые $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в виде сульфидов, расположены главным образом в середине четвертого большого периода.

Если обратить внимание на строение электронных оболочек соответствующих катионов, то можно видеть, что катионы первой и второй аналитических групп, а также те катионы третьей группы, которые осаждаются $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в виде гидроксидов, имеют законченные 2- или 8-электронные внешние слои, подобно атомам инертных газов. В отличие от них катионы третьей, четвертой и пятой аналитических групп, образующие малорастворимые сульфиды, имеют либо законченные 18-электронные внешние слои, либо слои незаконченные, составляющие переход от 8-электронных к 18-электронным (в середине больших периодов), либо содержат $18 + 2$ электронов в двух наружных слоях.

Те из катионов с незаконченным внешним слоем, у которых в предыдущем слое имеется 8 электронов, обычно образуют сульфиды, растворимые в кислотах (например, в HCl), т. е. относятся к третьей аналитической группе. Катионы же с незаконченным внешним слоем, имеющие в предыдущем слое 18 электронов, образуют сульфиды, малорастворимые в кислотах, т. е. относятся к пятой и четвертой аналитическим группам.

Конечно, встречаются и отдельные отклонения от этих закономерностей. Принимая во внимание, что отнесение некоторых катионов к той или иной аналитической группе условно и определяется подчас довольно тонкими особенностями осаждения при разделении групп, этого, очевидно, и следовало ожидать. Например, по положению в периодической системе элементов катион Mg^{2+} следовало бы отнести ко второй группе катионов; и действительно, подобно BaCO_3 , SrCO_3 и CaCO_3 , карбонат магния малорастворим в воде; однако он растворяется в солях аммония, и потому не может быть полностью осажден действием $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Вследствие этого предпочитают вести разделение I и II групп в присутствии NH_4Cl с тем, чтобы Mg^{2+} остался в растворе с I группой. Это и является причиной отнесения его к I группе.

Катион Zn^{2+} по своему положению в периодической системе должен быть отнесен не к III, а к IV аналитической группе. Действительно, в отличие от всех других катионов III группы он осаждается сероводородом из умеренно кислых растворов, подобно катионам IV и V групп. Если бы осаждение последних вели при концентрации ионов водорода, равной 0,01 M, то катион Zn^{2+} попал бы не в III, а в IV группу. Однако так как осаждение идет из более кислого раствора ($[\text{H}^+] \approx 0,3 \text{ M}$), то Zn^{2+} остается

в растворе вместе с III группой. Можно привести и еще ряд подобных примеров.

Из сказанного следует, что подобные отдельные отклонения не дают права делать вывод об отсутствии связи между периодической системой элементов и аналитической классификацией катионов. Конечно, природу и характер этой связи нельзя еще считать в достаточной мере выясненной, но самый факт ее существования не подлежит сомнению. Раньше на эту связь не обращали должного внимания. Теперь она является предметом исследований ряда аналитиков*.

Н. И. Блок показала, что аналитическая классификация катионов тесно связана со значением «ионного потенциала», энергетической характеристикой, представляющей собой отношение заряда иона z к его радиусу $R(z/R)$. Потенциалы ионов в высшей степени окисления являются периодической функцией атомных номеров элементов. Ионные потенциалы тесно связаны с такими важными свойствами ионов и их соединений, как кислотный или основной характер окислов, растворимость некоторых соединений, теплота их растворения и т. д. А эти свойства часто лежат в основе аналитического разделения катионов.

К. Б. Яцимирский считает, что большее значение в этом отношении имеет другая энергетическая характеристика, представляющая собой отношение квадрата заряда иона к его радиусу (z^2/R). Зависимость растворимости соединений от этой характеристики в некоторых случаях проявляется довольно отчетливо. Периодический закон дал возможность аналитикам использовать аналогичные свойства элементов для обнаружения новых реакций и методов определения ионов. Например, по положению предсказанного Д. И. Менделеевым элемента — германия — в IV группе периодической системы между кремнием и оловом можно заключить, что аналитические реакции ионов германия должны обнаруживать сходство с реакциями ионов кремния и олова той же степени окисления. И действительно, подобно Sn^{IV} , Ge^{IV} осаждается сероводородом в кислой среде в виде сульфида GeS_2 , растворяющегося, как и SnS_2 , в NaOH , Na_2S и других реагентах с образованием тиосолей. Поэтому Ge^{IV} , как и Sn^{IV} , должен быть отнесен к аналитической подгруппе мышьяка. С другой стороны, можно было предвидеть, что анион GeO_3^{2-} , образуемый германием (IV), должен проявлять сходство с анионом SiO_3^{2-} . И действительно, оба эти аниона при взаимодействии их с молибдатом аммония

* Блок Н. И. Качественный химический анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1952.
Крешков А. П. Основы аналитической химии. Т. I. М., «Химия», 1970.
Алимарин И. П., Цюрюпа М. Г., 100 лет периодического закона химических элементов. Юбилейный сборник. М., «Наука», 1969, см. с. 284.
Яцимирский К. Б., ЖАХ, 24, 1293 (1969).

$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ образуют сходные по строению и химическим свойствам гетерополикислоты $\text{H}_4[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]$ и $\text{H}_4[\text{SnMo}_{12}\text{O}_{40}]$, которые при восстановлении органическим реагентом бензидином дают окрашенные в интенсивный синий цвет вещества, что в анализе используется для обнаружения того и другого иона.

Примеров подобной аналогии аналитических реакций, основанной на положении соответствующих элементов в периодической системе Д. И. Менделеева и используемой для разработки новых методов анализа, можно привести немало.

§ 6. Краткий исторический очерк развития аналитической химии

Возникновение и развитие практических приемов аналитической химии, вызванное нуждами первых химических производств, относится к глубокой древности. Качественный анализ сводился первоначально к определению некоторых природных соединений по их свойствам. Количественный анализ зародился сначала в форме так называемого пробирного искусства, заключавшегося в определении чистоты (пробы) драгоценных металлов — золота и серебра. Приемы его, в общем, повторяли основные процессы производства этих металлов.

Аналитическая химия как научная дисциплина начала развиваться с середины XVII столетия, когда Р. Бойль (1627—1691) ввел понятие о химических элементах как о химически неразлагаемых составных частях сложных веществ, к которым приходят в конце концов при анализе. Бойль привел в систему все известные до него качественные реакции и предложил ряд новых реакций, заложив основы анализа «мокрым путем». В частности, он систематически применял лакмус и некоторые другие растительные красящие вещества в качестве «индикаторов» для обнаружения кислот и оснований.

Крупным успехом в развитии *качественного анализа* следует считать метод выделения из раствора металлов (точнее, катионов) целыми группами, введенный в XVIII столетии Т. Бергманом (1735—1784). Этим было положено начало применению систематического хода анализа, которым пользуются и в настоящее время. В XIX столетии дальнейшим развитием и усовершенствованием его занимались многие химики, из которых следует особенно отметить К. Фрезениуса (1818—1897).

Другой метод качественного анализа, именно микрокристаллоскопический анализ, возник в XVIII столетии в России благодаря трудам М. В. Ломоносова (1711—1765) и особенно Т. Е. Ловица (1757—1804). Исследования русских ученых дореволюционного периода в области использования форм кристаллов для анализа

получили в конце XIX столетия блестящее развитие в классических работах кристаллографа Е. С. Федорова (1853—1919).

Т. Е. Ловицу наряду с созданием микрокристаллоскопического метода анализа принадлежит ряд весьма важных открытий в области химии. Наиболее значительное из них — открытие адсорбции, которая в дальнейшем получила широкое применение в предложенном русским ботаником М. С. Цветом (1872—1919) хроматографическом методе анализа.

Основоположником *количественного анализа* как научной дисциплины является М. В. Ломоносов, впервые систематически применявший взвешивание исходных и образующихся при химических реакциях веществ. В 1756 г. М. В. Ломоносов экспериментально подтвердил закон сохранения вещества, который в общем виде был высказан им еще в 1748 г. Закон Ломоносова представляет собой один из важнейших законов естествознания и является теоретической основой количественного анализа.

На основании своих опытов М. В. Ломоносов первый правильно объяснил роль воздуха при горении и кальцинации* металлов, опровергнув мнение Бойля, считавшего, что увеличение массы металлов при прокаливании их на воздухе происходит вследствие присоединения к металлу «материи огня».

В дальнейшем разработка основных приемов газового анализа и выделение ряда важнейших газов (H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2) привели к ниспровержению теории флогистона. Особенно большую роль в этом отношении сыграли работы французского химика А. Лавуазье (1743—1794), создавшего «антифлогистонную химию», основанную на кислородной теории горения. Им был впервые установлен количественный состав воздуха, воды и ряда неорганических и органических веществ.

* Т. е. превращении металлов в «металлические извести» (окислы) путем прокаливании на воздухе.



Михаил Васильевич Ломоносов



Антуан Лоран Лавуазье



Василий Михайлович Севергин

Значительное влияние на развитие аналитической химии в нашей стране оказал В. М. Севергин (1765—1826). Кроме аналитической химии В. М. Севергин много занимался минералогией и химической технологией, родоначальником которой в нашей стране он по праву считается. Ему принадлежит ряд руководств по химическому анализу различных объектов.

Применение методов количественного анализа привело к открытию в начале XIX столетия стехиометрических законов (постоянства состава, кратных отношений и паев). Экспериментальное подтверждение этих законов благодаря трудам английского химика Д. Дальтона (1766—1844) окончательно утвердило атомную теорию в химии. Введение ее стимулировало дальнейшее развитие количественного анализа, так как возникла необходимость возможно более точного определения атомных весов элементов. Большие заслуги в этой области принадлежат знаменитому шведскому химику И. Берцелиусу (1779—1848), который определил весьма точно (для того времени) атомные веса 45 элементов, разработал много новых методов количественных определений и усовершенствовал старые. В частности, Берцелиусом был разработан метод элементного анализа органических соединений, в дальнейшем усовершенствованный Ю. Либихом (1803—1873) и другими учеными. В 1824—1848 гг. Ж. Гей-Люссак (1778—1850) разработал титриметрический метод количественного анализа, получивший в середине XIX столетия дальнейшее развитие.

В 1859 г. Р. Бунзен (1811—1899) и Г. Кирхгоф (1824—1887) разработали важнейший из физических методов качественного анализа — качественный спектральный анализ. В XIX столетии получил развитие также электрогравиметрический анализ.

Первые работы по электролизу ряда химических соединений были проведены в начале XIX века русским академиком В. В. Петровым (1761—1834) и английским ученым Г. Деви (1778—1829).

В 1871 г. вышло первое издание классического руководства по качественному и количественному анализу «Аналитическая химия» Н. А. Меншуткина (1842—1907), выдающегося химика и педагога. До 1931 г. оно выдержало 16 изданий, из которых 7 изданий появилось уже после смерти автора. Эта книга неоднократно переводилась на немецкий и английский языки и оказала значительное влияние на преподавание аналитической химии во всем мире. Н. А. Меншуткин впервые поставил вопрос о необходимости связывать аналитические свойства элементов с их положением в периодической системе Д. И. Менделеева.

Развитие аналитической химии во второй половине XIX века и в XX столетии связано с успехами смежных областей химической науки, а именно неорганической, органической и физической химии. Прежде всего следует отметить открытый Д. И. Менделеевым (1834—1907) периодический закон и построенную им периодическую систему элементов (1869 г.), в которой элементы объединены в одно стройное целое, установлена связь между их свойствами и атомными весами. Периодическая система явилась синтезом всего ценного, что было создано в химии за все время ее существования как науки, и продолжает служить основой для понимания химии и ее дальнейшего развития.

Для экспериментальной проверки периодического закона потребовалось уточнить значения атомных весов ряда элементов, что способствовало совершенствованию методов количественного анализа.

Однако использование периодического закона в аналитической химии было до последнего времени все же недостаточным. Так, выше указывалось, что аналитическая классификация ионов не связывалась с положением соответствующих элементов в периодической системе. В последние годы этому вопросу уделяется значительное внимание.

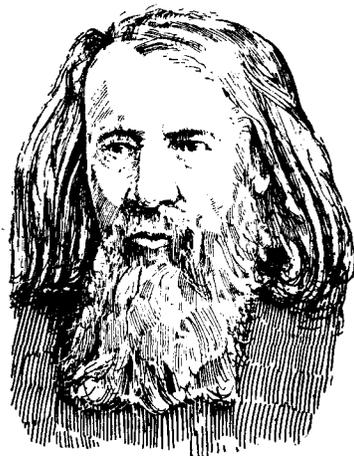
Огромное влияние на развитие аналитической химии оказал бурный рост органического синтеза. Органические соединения оказались в ряде случаев весьма ценными реагентами на различные



Жозеф Луи Гей-Люссак



Николай Александрович Меншуткин



Дмитрий Иванович Менделеев

ионы; применение подобных реагентов очень облегчает и ускоряет анализ. Большое количество органических соединений и возможность самыми разнообразными способами изменять их состав и строение, влияющие на свойства их как аналитических реагентов, открывают перед аналитической химией широкие перспективы для отыскания наиболее чувствительных и специфических реагентов на различные ионы.

Впервые органические реагенты в аналитической химии в качестве осадителей применили М. А. Ильинский (1856—1941) и Л. А. Чугаев (1873—1922). Особенно большое значение имеют работы Л. А. Чугаева, предложившего в 1905 г. реакцию на Ni^{2+} с диметилглиоксимом и выдвинувшего проблему изучения аналитических свойств так называемых внутрикомплексных солей. Эта проблема является одной из наиболее актуальных в аналитической химии и в настоящее время.

Наиболее широкое применение органические реагенты получили в капельном и в фотометрическом анализах. Капельный метод разработан Н. А. Тананаевым (1878—1959), применившим его для дробного обнаружения ионов*. Важные работы по капельному анализу выполнены австрийским химиком Ф. Файглем.

На основе капельного метода Н. А. Тананаевым был разработан «бесстружковый метод» анализа металлов и сплавов. По этому методу исследуемый металл или сплав растворяют путем нанесения на его поверхность соответствующего растворителя, на-

* Тананаев Н. А. Дробный анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1950.

пример HNO_3 , после чего получившуюся каплю раствора соли переносят на полоску бумаги, где и выполняют капельную реакцию.

Быстрое развитие в конце XIX и в начале XX столетия физической химии также сильно способствовало прогрессу аналитической химии. В области теории анализа особенно большую роль сыграло введение С. Аррениусом (1859—1927) теории электролитической диссоциации (в 1887 г.), примененной наряду с законом действия масс В. Оствальдом (1853—1932) для теоретического обоснования ряда аналитических реакций и приемов работы, носивших ранее в значительной мере эмпирический характер. Важное значение для анализа имели также работы немецкого физико-химика В. Нернста (1864—1941), установившего правило произведения растворимости и разработавшего теорию гальванических элементов, а также Л. В. Писаржевского (1874—1938), вскрывшего сущность окислительно-восстановительных реакций как процессов, связанных с переходом электронов (1910—1914). Физическая химия обогатила аналитическую химию также учением об окислительно-восстановительных потенциалах, позволяющим теоретически предвидеть направление течения реакций окисления—восстановления, вычислять константы равновесия их, выбирать наиболее подходящие окислители и восстановители и решать ряд других весьма важных вопросов.

Кроме ценных теоретических обобщений развитие физической химии дало аналитикам ряд новых экспериментальных методов и приемов работы. Все эти методы имеют большое значение и широко применяются в научно-исследовательских и заводских лабораториях.

Во многих случаях физико-химические методы анализа имеют ряд ценных преимуществ перед химическими методами, поэтому применение их значительно увеличивает возможности качественного и количественного анализа. Однако химические методы остаются основой для разработки инструментальных методов анализа и потому по-прежнему играют ведущую роль в аналитической практике.

В конце XIX столетия в России возник принципиально новый метод анализа, разработанный главным образом Н. С. Курнаковым (1860—1941) и его школой. Этот метод, получивший название «физико-химический анализ» заключается в определении химической природы сложных систем (например, сплавов, растворов, стекол) путем построения диаграмм «состав—свойство». Таким образом, можно находить наиболее благоприятные условия для течения химических реакций, устанавливать состав отдельных фаз в гетерогенных (неоднородных) системах и т. д.

В еще большей мере, чем успехи смежных областей науки, развитие аналитической химии стимулировалось требованиями производства. Развитие различных отраслей промышленности вызвало

к жизни рационализацию методов химического контроля производства, т. е. определения состава исходного сырья, полупродуктов и готовой продукции. Именно эти практические запросы производства и были важнейшими для возникновения и развития аналитической химии как науки. Эти необходимые для производства проблемы решает ряд научно-исследовательских организаций, институтов и заводских лабораторий. Результатом является необычайно быстрый рост количества научно-исследовательских работ в области аналитической химии.

Работы по аналитической химии печатаются в специальных журналах «Аналитическая химия», «Заводская лаборатория» и в ряде других периодических изданий. Возросло также количество публикуемых ежегодно монографий, учебных руководств и сборников научных трудов по аналитической химии.

Задачи и вопросы

1. При микрокристаллоскопическом обнаружении Ca^{2+} в виде CaC_2O_4 реакция удается уже с 0,001 мл 0,002 н. раствора CaCl_2 . Вычислить: а) открываемый минимум; б) предельное разбавление для этой реакции.

Ответ: а) 0,04 мкг Ca^{2+} ; б) 1 : 25 000.

2. Предельное разбавление для реакции на K^+ с раствором $\text{NaNH}_4\text{H}_2\text{O}_6$ (образование осадка $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) равно 1 : 1000.

Чему равна наименьшая нормальная концентрация раствора KCl , при которой K^+ может быть обнаружен данной реакцией?

Ответ: $\sim 0,026$ н.

3. Соли кальция при действии Na_2HPO_4 образуют белый осадок CaHPO_4 .

Зная, что осадок этот растворим в кислотах (в том числе и в уксусной кислоте), но практически нерастворим в щелочах и в горячей воде, решить, можно ли проводить эту реакцию: а) при нагревании; б) в присутствии кислот; в) в присутствии щелочей.

4. Какое заключение о составе анализируемого раствора можно сделать, исходя из того факта, что он не дает осадков ни с HCl , ни с H_2S , ни с $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, ни с $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$?

Глава II

АППАРАТУРА И ТЕХНИКА КАЧЕСТВЕННОГО ПОЛУМИКРОАНАЛИЗА

При полумикроанализе исследованию подвергают примерно в 20 раз меньшее количество вещества, чем при макроанализе (см. § 1). Следовательно, если концентрации раствора и реактивов остаются в обоих случаях одинаковыми, то объемы образующихся при полумикроанализе осадков должны быть также приблизительно в 20 раз меньшими, чем при макрометоде. Но работа с такими количествами осадков требует, очевидно, применения особой аппаратуры и методики. Например, нельзя получать подобные осадки в той посуде (пробирках, колбах и т. п.), которыми пользуются в макроанализе, так как осадок, распределяясь по большей поверхности дна сосуда, будет трудно различим. Поэтому в полумикроанализе применяют маленькие конические пробирки (емкостью 2—4 мл), в суженном кончике которых легко рассмотреть даже очень малое количество осадка.

Неудобно при незначительных количествах осадков и малых объемах растворов проводить отделение их обычным фильтрованием, связанным с большими потерями осадка и раствора. В полумикроанализе для этого пользуются или центрифугированием, или специальными приемами микрофильтрации.

Прежде чем приступить к изучению теории и практики полумикроанализа необходимо познакомиться с аппаратурой и техникой выполнения отдельных операций при этом методе.

§ 7. Штатив с реактивами и посуда

Штатив с реактивами. Поскольку расход реактивов при полумикрометоде очень мал, для хранения их применяют склянки емкостью 10—15 мл. Это дает возможность в небольшом по размерам ящике-штативе расположить значительную часть нужных для работы реактивов, благодаря чему можно выполнять анализ почти не сходя с рабочего места (рис. 2).

Штатив имеет шесть полок с гнездами для реактивных склянок. Нижняя полка предназначена для твердых реактивов, пять верхних — для растворов. Внизу помещено два выдвижных ящичка для хранения стеклянной посуды, а также тиглей, фильтров, индикаторной бумаги и т. п.

На рис. 3 изображена реактивная склянка*. Она снабжена обычной медицинской капельной пипеткой, т. е. стеклянной трубкой с оттянутым концом; на верхний конец трубки надет резиновый колпачок; сдавливая его между пальцами, набирают жидкость в пипетку. Размеры отверстия склянки и диаметр пипетки должны быть подобраны так, чтобы нижний конец резинового колпачка служил пробкой, плотно закрывающей склянку.

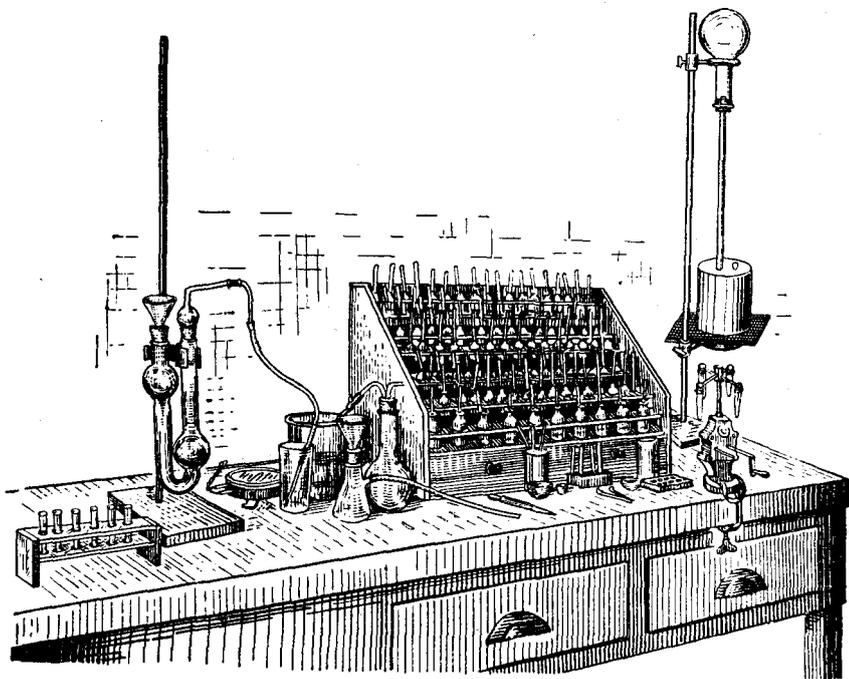


Рис. 2. Рабочее место студента.

Реактивы берут из склянок исключительно при помощи пипеток. *Склянки ни в коем случае не следует вынимать из соответствующих гнезд штатива*, так как при этом неизбежно изменится порядок расположения реактивов, что чрезвычайно затруднит их отыскание при работе. Если же этот порядок сохраняется неизменным, работающий быстро к нему привыкает. Кроме того, в каждом штативе должен быть список реактивов, отвечающий их расположению.

Склянки с твердыми реактивами защищают от пыли картонной крышкой, через которую пропущена стеклянная палочка с расши-

* Склянки сделаны круглодонными для того, чтобы нельзя было ставить их на стол.

рением на конце в виде маленькой лопатки. Реактив берут из склянки при помощи этой палочки.

Все склянки снабжены этикетками с формулами (или названиями) реактивов. Этикетки должны быть расположены на одной и той же высоте и для защиты надписей покрыты слоем парафина. В нерабочее время штатив закрывают от пыли крышкой или чехлом.

Необходимо тщательно следить за тем, чтобы реактивы не загрязнились в процессе работы. Во избежание этого *нельзя прикасаться кончиком пипетки к стенке того сосуда, в который реактив приливают*. Если это случится, необходимо тщательно обмыть пипетку дистиллированной водой, прежде чем помешать ее обратно в склянку. Нельзя также класть пипетку на стол. Она может находиться только либо в соответствующей склянке, либо в руках работающего.

В штативе имеется 98 гнезд. Этого достаточно для реактивов, наиболее часто применяемых при анализе. Редко применяемые реактивы хранят в специально предназначенном для этого месте. Склянки с концентрированными кислотами и раствором аммиака хранят отдельно от прочих реактивов под тягой.

Применяемая посуда. При полумикроанализе пользуются следующей стеклянной и фарфоровой посудой.

Пробирки. Обычно для большинства операций употребляют конические или цилиндрические пробирки емкостью 2—4 мл. Коническая форма пробирки наиболее удобна для отделения осадков от растворов центрифугированием (см. ниже), вследствие чего эти пробирки называются «центрифужными» (рис. 4). В суженном конце такой пробирки осадок собирается более толстым слоем, и его образование легче обнаружить, удобнее рассмотреть окраску и т. д.

Пробирки помещают в специальные маленькие штативы, в простейшем случае представляющие собой деревянные бруски с высверленными в них гнездами. Более удобны штативы из пластмассы (рис. 5).

Стаканы. При работе со сравнительно большими объемами растворов или при нагревании их до кипения употребляют маленькие химические стаканы с носиком, емкостью около 10 мл; в большинстве случаев их можно заменить обычными (макро) тиглями или обычными пробирками емкостью 10—15 мл.

Часовые стекла (рис. 6). Применяются для выполнения реакций. Изображенная на рис. 7 «газовая камера», состоящая из

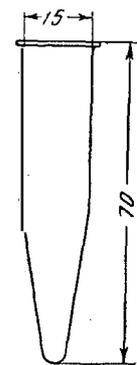


Рис. 4. Центрифужная пробирка.



Рис. 3. Реактивная склянка с пипеткой.

двух сложенных друг с другом стекол, особенно удобна тогда, когда при реакции выделяется газ, образование которого хотят обнаружить по изменению окраски какого-либо реактива. В этом случае кусочек фильтровальной бумаги, смоченной реактивом, прикрепляют к вогнутой поверхности верхнего часового стекла, а на нижнем стекле помещают реакцию

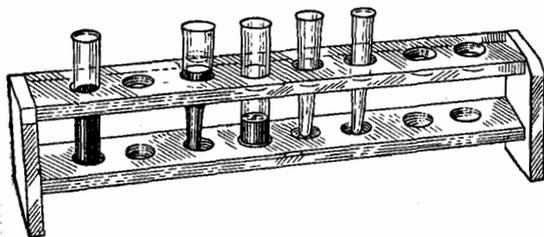


Рис. 5. Штатив для пробирок.



Рис. 6. Часовое стекло.

смесь, выделяющую обнаруживаемый газ. Чтобы газовая камера работала исправно, часовые стекла должны быть *сухими*.

Капельные пластинки (рис. 8). Так называются фарфоровые пластинки с углублениями, в которых проводят реакции.

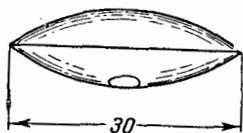


Рис. 7. Газовая камера.

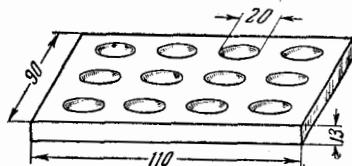


Рис. 8. Капельная пластинка.

Применение их очень удобно при реакциях обнаружения отдельных ионов (выполняемых с каплей исследуемого раствора), сопровождающихся изменением окраски или образованием окрашенного осадка. На белом фоне фарфора окраска продукта реакции выступает особенно отчетливо. В то же время на капельной пластинке можно выполнить подряд несколько реакций; мыть ее гораздо быстрее и легче, чем пробирки.

Капельные пипетки, подобные имеющимся в реактивных склянках, применяют для взятия проб раствора при обнаружении каких-либо ионов, для отделения раствора от осадка после центрифугирования, для промывания осадков и т. д. Поэтому некоторый запас их должен иметься в распоряжении работающего. Оттянутый кончик пипетки должен быть достаточно узким и длинным, чтобы он доставал до дна центрифужной пробирки.

Необходимо иметь также несколько тонких стеклянных палочек для перемешивания растворов при реакции.

Фарфоровая посуда. Для выпаривания растворов, прокаливания осадков, сплавления твердых веществ и других операций

употребляют различные виды фарфоровой посуды, например небольшие фарфоровые чашки (рис. 9), обыкновенные (макро) тигли (рис. 10) или даже крышки от них, с успехом заменяющие чашки, и, наконец, микро тигли емкостью около 1 мл.

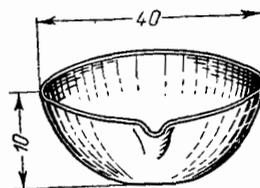


Рис. 9. Фарфоровая чашка.

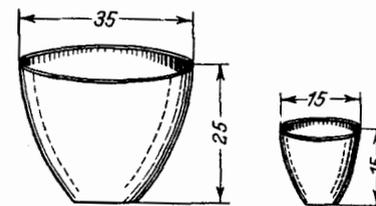


Рис. 10. Макро- и микро тигли.

Мытье посуды. Вся стеклянная и фарфоровая посуда должна быть совершенно чистой. Часто присутствие даже очень малых количеств загрязнений искажает результат реакции, что создает неуверенность у работающего или ведет к ошибочным заключениям, а это влечет за собой трату большого количества времени на переделывание всего анализа. Поэтому на очистку всей применяемой при работе стеклянной и фарфоровой посуды, пипеток и стеклянных палочек следует обращать самое серьезное внимание.

Пробирки, тигли и другая посуда сейчас же по окончании опыта должны быть опорожнены. Все ненужные растворы выливают в специально предназначенный для этой цели сосуд. Затем посуду помещают в стакан с водой и держат там до тех пор, пока не приступят к мытью; осадки при этом не присыхают к стеклу и легко удаляются.

Посуду сначала промывают водопроводной водой и очищают ершом подходящего размера, после чего снова несколько раз промывают и, наконец, ополаскивают дистиллированной водой. Если при внимательном рассмотрении окажется, что загрязнения не вполне удалены, сосуд наполняют хромовой смесью* (*обращаться осторожно*) и дают несколько минут постоять. После этого, вылив хромовую смесь обратно в склянку, в которой она хранится, очищаемый сосуд несколько раз промывают водопроводной и ополаскивают дистиллированной водой.

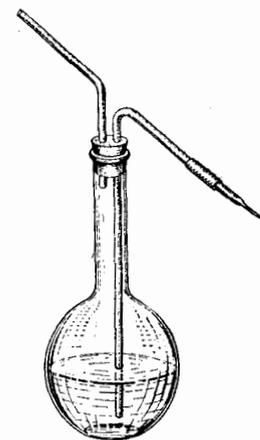


Рис. 11. Промывалка.

* Хромовую смесь готовят в фарфоровом стакане, смешивая 16—20 г технического $K_2Cr_2O_7$ с 50 мл воды, после чего *осторожно* прибавляют концентрированную H_2SO_4 до объема 100 мл.

Капельные пипетки после каждого употребления тщательно промывают. Время от времени стеклянные части пипеток очищают хромовой смесью.

Мыть посуду следует на своем рабочем месте. Для этой цели каждому студенту выдают две промывалки (рис. 11), одну с водопроводной, а другую с дистиллированной водой.

Для сливания жидкостей из сосудов используют большую стеклянную банку, над которой и моют посуду.

§ 8. Техника выполнения важнейших операций полумикроанализа

Нагревание. Как известно, при многих реакциях требуется нагревание. Нагревать растворы, помещенные в маленькие пробирки, непосредственно на голом пламени нельзя, так как жидкость из них будет почти наверняка выброшена образующимся паром. Поэтому их нагревают, помещая пробирку на водяную баню, т. е. в сосуд с кипящей водой.

Водяная баня удобной формы показана на рис. 12. Она представляет собой алюминиевый сосуд 1 емкостью около 0,5 л с крышкой 2 и соединенной с ней вкладкой 3 с отверстиями для пробирок. Поскольку уровень воды в сосуде не виден, для поддержания его постоянным баню снабжают специальным приспособлением, состоящим из перевернутой вверх дном колбы 4 с водой. В колбу вставлена (при помощи резиновой пробки) стеклянная трубка 5 диаметром 11—12 мм*. Нижний конец трубки должен находиться на той высоте, на которой хотят поддерживать уровень воды в бане. По мере выкипания конец трубки 5 обнажается и в колбу поступает воздух, вытесняя равный объем воды. Благодаря этому уровень воды в бане поддерживается постоянным до тех пор, пока не будет израсходована вся вода в колбе. Когда это произойдет, колбу нужно наполнить снова. Водяную баню нагревают на сетке газовой горелкой. Нагревать следует так, чтобы вода в бане слабо кипела. Сильное кипение вызывает только быстрое испарение воды. При нагревании растворов на водяной бане их можно довести почти до кипения, но кипятить нельзя. Если раствор необходимо

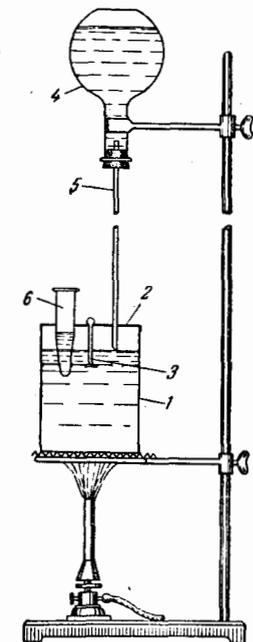


Рис. 12. Водяная баня с постоянным уровнем:

1 — алюминиевый сосуд; 2 — крышка; 3 — вкладка; 4 — колба; 5 — стеклянная трубка; 6 — пробирка.

* Через слишком узкую трубку вода не будет выливаться из колбы; для облегчения выливания нижний конец трубки полезно сделать скошенным или расширить в виде маленькой воронки.

Чрез слишком узкую трубку вода не будет выливаться из колбы; для облегчения выливания нижний конец трубки полезно сделать скошенным или расширить в виде маленькой воронки.

кипятить, реакцию ведут в стеклянном стакане или в фарфоровом тигле, нагревая их на сетке.

Выпаривание. Выпаривание растворов для их концентрирования или полного удаления воды проводят в фарфоровых чашках или тиглях. Наиболее безопасно выполнять эту операцию на водяной или песочной бане.

Для ускорения выпаривания можно вести и на сетке, но в таком случае оно требует непрерывного наблюдения, так как:

а) в конце выпаривания происходит разбрасывание водяным паром выделяющихся кристаллов, что ведет к потерям и может испортить весь анализ;

б) очень часто при дальнейшем нагревании (прокаливании) сухого остатка после выпаривания многие соли разлагаются с образованием окислов; прокаленные окислы становятся иногда нерастворимыми в кислотах, что сильно усложняет анализ.

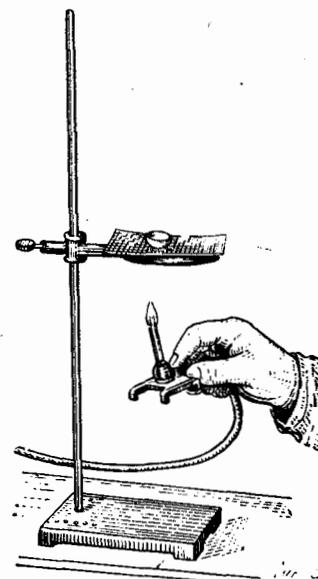


Рис. 13. Выпаривание при помощи микрогорелки.

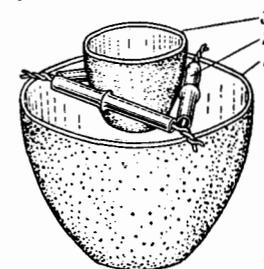


Рис. 14. Воздушная баня: 1 — тигель; 2 — треугольник; 3 — тигель с выпариваемым раствором.

Поэтому выпаривание необходимо вести очень осторожно, при помощи специальной микрогорелки* (рис. 13). Горелку следует держать в руке, все время передвигая пламя. Можно также поставить горелку на стол, но не непосредственно под чашкой, а сбоку, на таком расстоянии, чтобы тепла, передаваемого сеткой, было достаточно лишь для спокойного кипения жидкости.

При некоторых операциях полумикроанализа (например, при выпаривании растворов, содержащих H_2SO_4 и HNO_3) во избежание разбрызгивания нагревание удобно проводить при помощи воздушной бани (рис. 14). Она представляет собой фарфоровый

* При отсутствии микрогорелки можно пользоваться и обычной газовой горелкой, уменьшив ее пламя.

или никелевый тигель 1 емкостью около 60 мл, на который помещен медный или нихромовый треугольник 2, поддерживающий маленький стакан или тигель 3 с выпариваемым раствором. Нагревая дно тигля 1 горелкой, можно поддерживать достаточно высокую и постоянную температуру воздуха внутри тигля.

Осаждение. Осаждение проводят чаще всего в центрифужных пробирках. В пробирку помещают необходимое количество капель исследуемого раствора и, если нужно, нагревают на водяной бане, после чего прибавляют пипеткой указанное число капель реактива. Так как в маленьких пробирках, применяемых в полумикроанализе, растворы смешиваются плохо, необходимо сейчас же после их сливания тщательно перемешать содержимое пробирки стеклянной палочкой. Еще лучше перемешивать после прибавления каждой капли реактива. Это способствует более медленному росту кристаллов осадка, которые получают более крупными, лучше отделяются от раствора при центрифугировании, и имея меньшую поверхность, меньше адсорбируют посторонние вещества из раствора.

Если выделяющийся осадок может образовывать коллоидный раствор, то для лучшей коагуляции* полезно после прибавления реагента еще несколько минут нагревать содержимое пробирки на водяной бане.

При разделении ионов осаждением обязательна проверка полноты осаждения. Пробу на полноту осаждения проводят обычно так: отцентрифугировав выделившийся при реакции осадок (см. ниже), прибавляют к прозрачному раствору, находящемуся над осадком, еще каплю осаждающего реагента. Если раствор остается прозрачным, это значит, что отделяемый ион осажден полностью. В противном случае к раствору прибавляют еще несколько капель реагента, перемешивают, нагревают и, если нужно, центрифугируют, после чего снова повторяют пробу на полноту осаждения.

Центрифугирование. В то время как в макроанализе для отделения осадков от растворов пользуются фильтрованием, в полумикроанализе чаще всего прибегают к *центрифугированию*. Оно основано на ускорении оседания частиц твердой фазы под влиянием центробежной силы, развиваемой при быстром вращении *центрифуги*.

Центробежная сила отбрасывает частицы осадка ко дну пробирки, вследствие чего он быстро собирается в виде компактного слоя в суженном конце пробирки, и раствор (*центрифугат*) становится прозрачным.

Центрифуги бывают ручные и электрические. Ручная центрифуга изображена на рис. 15. При работе с ней пробирку с разделяемой смесью помещают в один из патронов центрифуги. В про-

тиволежащий патрон вставляют для равновесия другую такую же пробирку с приблизительно равным объемом воды. Без этого при вращении наблюдается вибрация, крайне разрушительно действующая на центрифугу.

Вращать центрифугу начинают медленно, плавным движением ручки постепенно ускоряя его. Через 1—1,5 мин ручку снимают и дают центрифуге самой остановиться. Ни в коем случае не следует начинать вращение центрифуги резким рывком, а также останавливать ее рукой во время движения. Несоблюдение этих правил ведет к быстрой порче центрифуги. Центрифуга должна быть хорошо смазана и вращаться без стука и дребезжания. Для того чтобы работа с центрифугой была вполне безопасной, необходимо верхнюю (вращающуюся) часть ее закрывать специальным металлическим футляром.

Электрическая центрифуга (рис. 16) имеет большую скорость вращения и развивает большую центробежную силу, чем ручная центрифуга.

Электрическая центрифуга — дорогой прибор, требующий умелого и осторожного обращения. При пользовании ею нужно особенно внимательно следить за тем, чтобы помещаемые в противоположные патроны пробирки с растворами имели практически одинаковую массу.

Ток можно включать только после того, как крышка центрифуги закрыта. Включив ток, медленно передвигают ручку реостата и примерно через полминуты так же медленно возвращают ее в исходное положение. Затем, когда центрифуга остановится, открыв крышку, вынимают пробирки.

При необычном звуке, сильной вибрации или нагревании центрифуги во время работы ее следует немедленно выключить и сообщить руководителю практикума о неисправности прибора.

Перенесение раствора. Раствор по окончании центрифугирования переносят пипеткой в другой сосуд. При этом, сжав между пальцами резиновый колпачок пипетки, погружают оттянутый кончик пипетки достаточно глубоко в жидкость (не прикасаться

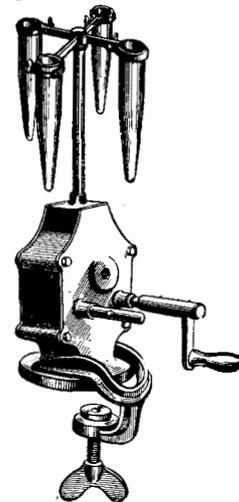


Рис. 15. Ручная центрифуга.

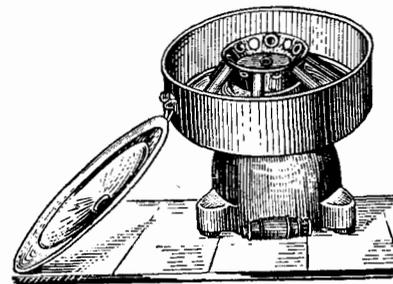


Рис. 16. Электрическая центрифуга.

* О коллоидных растворах и их коагуляции см. в § 45.

к осадку на дне пробирки!). Постепенно ослабляя давление на колпачок, медленно набирают раствор в пипетку. Затем, вынув пипетку из жидкости, выпускают содержимое в предназначенную для этого пробирку, после чего, если нужно, снова повторяют описанные операции. Если жидкости в пробирке очень мало, при отделении ее от осадка целесообразнее пользоваться трубкой (без резинового колпачка) с оттянутым капилляром. При этом, держа пробирку наклонно, осторожно вводят конец капилляра в жидкость и дают ей войти в трубку за счет капиллярных сил.

При некотором навыке удается удалить почти всю жидкость из пробирки, не взмутив осадка. Если же полученный центрифугат окажется не вполне прозрачным, его повторно центрифугируют и снова отбирают раствор пипеткой.

Фильтрование. Центрифугирование не приводит к желаемым результатам только в очень редких случаях, и тогда прибегают к фильтрованию. Фильтрование можно проводить различно.

1. Полоску фильтровальной бумаги шириной около 0,5 см и длиной 1—1,5 см складывают вчетверо и, смочив каплей воды, помещают на часовое стекло около жидкости с осадком. На эту полоску ставят под прямым углом кончик пипетки с ровными краями, слегка нажимают им на бумагу и, вдвинув полоску в жидкость, засасывают ее в пипетку.

2. Для микрофильтрования служит также прибор, изображенный на рис. 17.

Нижний конец трубки 2 этого прибора заполняют ватой (или другим фильтрующим материалом), а через трубку 5 отсасывают воздух*.

3. Если работающему, как это обычно бывает, нужен не только раствор, но и осадок, удобнее всего фильтровать в приборе, изображенном на рис. 18.

В колбу 1 с боковой трубкой 2 вставляют на пробке маленькую воронку 3 с фильтром диаметром 2—3 см. Трубка воронки входит в отверстие центрифужной пробирки 4, служащей для собирания фильтрата (профильтрованной жидкости). Перенеся фильтруемую жидкость вместе с осадком на фильтр, засасывают через резиновую трубку 5 воздух из колбы. Благодаря этому в колбе создается разрежение, фильтрование ускоряется и раствор хорошо отсасывается. Чтобы вытеснить часть раствора, впитанную фильтром, последний смачивают 3—4 каплями воды и снова отсасывают раствор.

* Засасывание проще всего производить ртом. Если фильтруемый раствор выделяет какие-либо вредные или дурно пахнущие газы (например, H_2S), применяют водоструйный насос, присоединяя к нему трубку 5. Пользуются очень слабым током воды, иначе фильтр может быть прорван.

Перед тем как вставить фильтр в воронку, его складывают вчетверо, после чего один слой бумаги отделяют от трех остальных (рис. 19). Полученный конус вкладывают в воронку, смачи-

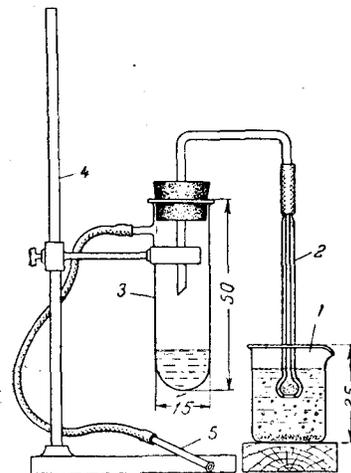


Рис. 17. Прибор для микрофильтрования:

1 — стакан; 2 — трубка с фильтрующим материалом; 3 — пробирка; 4 — штатив; 5 — трубка для отсасывания.

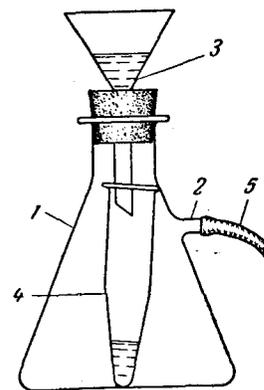


Рис. 18. Прибор для фильтрования:

1 — колба; 2 — боковая трубка; 3 — воронка; 4 — центрифужная пробирка; 5 — резиновая трубка.

вают водой и плотно прижимают чистым пальцем к стеклу, чтобы между воронкой и бумагой не проходил воздух.

Промывание осадка. Осадок после отделения раствора пропитан им и еще содержит имевшиеся в растворе ионы. Чтобы достигнуть полного разделения, осадок необходимо промыть; промывают его обычно в той же пробирке, в которой велось осаждение. Для этого к осадку, отделенному от центрифугата, прибавляют 1—1,5 мл дистиллированной воды (или какой-либо другой промывной жидкости) и тщательно перемешивают стеклянной палочкой (без этого промывание малоэффективно).

Далее полученную смесь центрифугируют, центрифугат удаляют пипеткой и отбрасывают. Часто уже после однократного промывания оставшееся количество примесей оказывается так незначительно, что дальнейшим реакциям не мешает.

Далее полученную смесь центрифугируют, центрифугат удаляют пипеткой и отбрасывают. Часто уже после однократного промывания оставшееся количество примесей оказывается так незначительно, что дальнейшим реакциям не мешает.

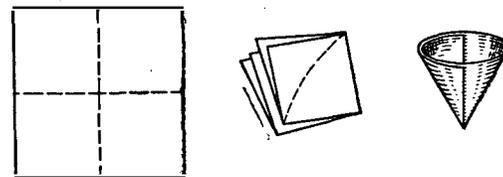


Рис. 19. Складывание фильтра.

В других случаях имеют значение и малые количества примесей. Тогда эту операцию повторяют несколько раз. Нужно стараться после каждого промывания удалять центрифугат как можно полнее и только затем прибавлять в пробирку новую порцию промывной жидкости. Такой прием ускоряет промывание осадка.

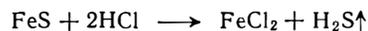
Нередко рекомендуется промывать осадки горячей жидкостью. Прибавив в пробирку порцию промывной жидкости и хорошо перемешав ее с осадком, помещают пробирку на водяную баню. Продержав ее на бане около 1 мин поступают далее, как обычно.

Если осадок отделяли фильтрованием (в приборе, изображенном на рис. 18), промывание проводят на фильтре после удаления из колбы пробирки с фильтратом. Промывные воды при этом можно собирать прямо в колбу. Прежде чем наливать на фильтр новую порцию промывной жидкости, нужно как можно лучше отсосать предыдущую.

Промыванием осадков, особенно при работе по полумикрометоду, ни в коем случае не следует пренебрегать. Без промывания нельзя достигнуть полного разделения ионов. Вследствие этого многие реакции дают неясные результаты, анализ оказывается неверным, и его приходится повторять.

Осаждение сероводородом. Удобный прибор для получения сероводорода * изображен на рис. 20. Он представляет собой U-образную трубку с двумя расширениями. В суженную часть правого колена вставлена медная сетка (фарфоровая или медная пластина с отверстиями), на которую помещают кусочки сульфида железа FeS.

Через левое колено в прибор наливают разбавленную (1:1) техническую соляную кислоту, которая при взаимодействии с FeS образует H₂S:



Если кран газоотводной трубки закрыть, то выделяющийся сероводород вытеснит кислоту в левое колено трубки и реакция прекратится. При открывании крана реакция снова возобнов-

* Прибор описан А. Н. Дементьевым — см. Зав. лаб., 12, 761 (1946). В конструкцию прибора автором этой книги внесены некоторые изменения.

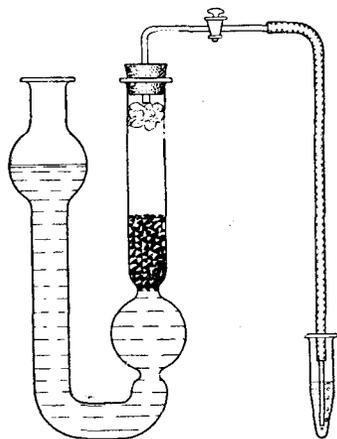


Рис. 20. Прибор для получения сероводорода.

ляется. Для улавливания брызг в верхнюю часть правого колена прибора вставляют комок марли или ваты.

Скорость выделения H₂S нужно отрегулировать так, чтобы пузырьки газа, проходящие через исследуемый раствор, можно было считать. Большая скорость пропускания H₂S нецелесообразна, так как действует только та часть его, которая успевает раствориться.

Сероводород очень ядовит! Поэтому работать с ним необходимо в вытяжном шкафу.

Сероводород вводится в исследуемый раствор при помощи стеклянной трубки с капиллярным кончиком, вставляемой в резиновую трубку прибора. Нужно тщательно следить за чистотой стеклянной трубки. Очищать ее лучше всего при помощи нагретой концентрированной HNO₃, а затем нужно хорошо промывать водой.

При одновременной работе большого числа студентов вместо описанного прибора для получения H₂S удобнее пользоваться аппаратом Киппа (рис. 21), снабженным распределительной трубкой 3 с боковыми отростками, позволяющими отбирать газ одновременно в нескольких точках. Для удобства регулирования тока

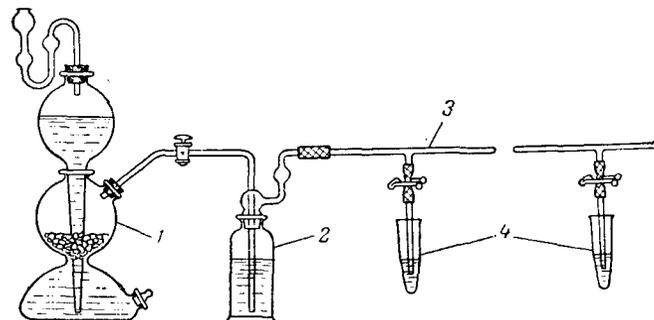


Рис. 21. Получение сероводорода в аппарате Киппа и отвод газа к нескольким точкам:

1 — аппарат Киппа; 2 — промывная склянка; 3 — распределительная трубка; 4 — пробирки с раствором, насыщаемым сероводородом.

газа необходимо, чтобы внутренний диаметр отростков был достаточно мал (полукапиллярные трубки).

Работая с приборами для получения H₂S, необходимо внимательно следить за тем, чтобы после окончания анализа кран (или зажим) на газоотводной трубке был хорошо закрыт!

Другой способ получения сероводорода, особенно удобный в условиях полумикроанализа, заключается в нагревании смеси парафина (5 ч.) с серой (3 ч.) и волокнистым асбестом (1 ч.). Поместив около 1 г этой смеси в обыкновенную (макро) пробирку, снабженную пробкой с газоотводной трубкой и укрепленную в

зажмем штатива, слегка нагревают ее, пропуская выделяющийся газ в исследуемый раствор*. После прекращения нагревания реакция тотчас же прерывается. Скорость выделения газа регулируют, соответственно изменяя температуру. При этом сероводород попадает в воздух лишь в очень небольших количествах, так что запах его почти не ощущается даже при работе без вытяжного шкафа (чего, конечно, в условиях учебной лаборатории делать ни в коем случае не следует).

Работа с газами. Для обнаружения газов, выделяющихся при реакции, наблюдают взаимодействие их с соответствующими реагентами, что осуществляется различными способами. Проще



Рис. 22. Прибор для обнаружения газов, образующихся при реакции.

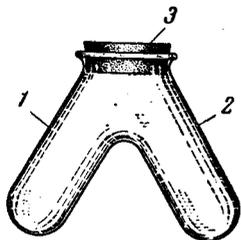


Рис. 23. Прибор для обнаружения газов: 1 — колено для реагента; 2 — колено для исследуемого раствора; 3 — пробка.

всего каплю реагента поместить над реагирующей в пробирке смесью в ушке медной или никромовой проволоки (рис. 22) или же закрыть пробирку пробкой с вставленной в нее пипеткой, в суженной части которой удерживается капля реагента.

Удобнее пользоваться простым прибором для обнаружения газов**, показанным на рис. 23. В одно из колен прибора вносят при помощи пипетки исследуемый раствор и реагент, вызывающий выделение газа. В другое колено помещают несколько капель реагента для обнаружения газа, после чего плотно закрывают прибор пробкой. Выделяющийся газ соприкасается с реагентом, вызывая изменение его окраски (или помутнение).

В некоторых случаях для обнаружения выделения газов удобно пользоваться газовой камерой (см. рис. 7).

В дальнейшем будут описаны еще некоторые приборы, служащие для той же цели (см. рис. 55, 56, 57).

§ 9. Реактивы

В полумикроанализе весьма существенное значение имеет чистота реактивов. По степени чистоты выпускаемые в продажу реактивы подразделяются на шесть квалификаций: 1) технические; 2) очищенные; 3) чистые (ч.); 4) чистые для анализа (ч. д. а.);

* Получаемый таким способом H_2S загрязнен небольшими количествами паров CS_2 и парафина; эти примеси осаждению сульфидов не мешают.

** Прибор описан в статье В. В. Васильева и Н. Е. Муратовой — см. Ученые записки ЛГУ, Сер. хим. наук, вып. 15, с. 54 (1957).

5) химически чистые (х. ч.); 6) особо чистые (ос. ч.). Особо чистые реактивы содержат наименьшее количество примесей. Для большинства аналитических работ могут применяться «чистые для анализа» и «химически чистые» реактивы.

Начинающих нередко смущает вопрос о том, сколько брать реактива для проведения той или иной реакции; часто его берут несоизмеренно много и расходуют непроизводительно. Как будет показано, большой избыток реактива нередко оказывается вредным, вызывая протекание реакции в нежелательном направлении.

Во избежание подобных непроизводительных затрат и осложнений в качественном анализе обычно применяют растворы определенной нормальности.

Нормальность раствора показывает число грамм-эквивалентов вещества, содержащееся в 1 л раствора. Однонормальные (1 н.) растворы содержат 1 грамм-эквивалент вещества в 1 л, полунормальные (0,5 н.) — 0,5 грамм-эквивалента в 1 л, децинормальные (0,1 н.) — 0,1 грамм-эквивалента в 1 л и т. д. При изучении реакций и выполнении анализов обычно употребляют 0,5 н. растворы солей и 2 н. (разбавленные) растворы кислот и щелочей.

Напомним, что *грамм-эквивалентом называется количество данного вещества, химически эквивалентное в данной реакции 1 грамм-атому (или грамм-иону) водорода.* Например, 1 грамм-эквивалент HCl равен грамм-молекуле (1 моль) его, т. е. 36,5 г, так как такое количество HCl содержит 1 г-ион водорода; грамм-эквивалент H_2SO_4 равен $1/2$ моль ($98:2 = 49$ г); H_3PO_4 — $1/3$ моль (32,67 г).

Грамм-эквивалентом оснований и солей является количество их, содержащее столько граммов металла, сколько требуется его для замещения 1 г-иона водорода кислоты (или воды).

Так, грамм-эквиваленты перечисленных ниже веществ равны соответственно:

$KOH, NaOH, NaCl, KNO_3$	1 моль
$Ca(OH)_2, Ba(OH)_2, Na_2SO_4, CuSO_4$	$1/2$ моль
$Al(OH)_3, FeCl_3, AlPO_4, Na_3PO_4$	$1/3$ моль
$Al_2(SO_4)_3, Ca_3(PO_4)_2$	$1/6$ моль

Для нахождения грамм-эквивалента нужно разделить молекулярный вес (грамм-молекулу): 1) кислоты — на ее основность; 2) основания — на заряд иона металла (или на число групп OH); 3) соли — на число ионов металла и на его заряд.

Следует, однако, заметить, что эти правила нельзя применять, не учитывая того, в какой реакции участвует данное вещество, так как в разных реакциях значение грамм-эквивалента одного и того же вещества может быть различным. Например, выше указано, что 1 г-экв H_3PO_4 равен $1/3$ моль; но это справедливо только тогда, когда при реакции все 3 иона водорода фосфорной кислоты



Николай Александрович
Тананаев

руководство, где обобщил свои работы в виде оригинальной системы капельного анализа.

Одновременно с Н. А. Тананаевым и его учениками разработкой капельного метода анализа занимался Ф. Файгль (австрийский ученый).

При качественном полумикроанализе широко применяются капельные и микрокристаллоскопические реакции. Поэтому необходимо познакомиться с их особенностями и техникой выполнения.

В капельном анализе, как показывает название, реакции происходят между каплями растворов. Растворы реагирующих веществ берут в количестве от одной до нескольких капель. Реакции чаще всего выполняют на фильтровальной бумаге; на ней при

этом образуется окрашенное пятно, по окраске которого и судят о присутствии обнаруживаемого иона.

Если обнаруживаемый ион не дает цветных реакций, то используют другие типы реакций; в таком случае реакции проводят обычно на капельной пластинке; на ней же иногда выполняют и цветные реакции.

Проведение реакций на бумаге имеет ряд преимуществ, как это показывает следующий пример.

Ион Ni^{2+} обнаруживают действием органического реагента диметилглиоксима*. Этот реагент образует с Ni^{2+} ало-красный осадок комплексной соли.

Чувствительность реакции при выполнении ее на капельной пластинке или в пробирке характеризуется предельным разбавлением 1:700 000; при выполнении реакции на бумаге оно равно 1:3 300 000, т. е. реакция становится почти в 5 раз более чувствительной. Объяснение заключается в том, что бумага, пронизанная огромным количеством мельчайших капилляров (по которым и распространяются наносимые на нее растворы), обладает развитой поверхностью и потому весьма сильно адсорбирует растворенные вещества.

В справедливости этого нетрудно убедиться, проделав простой опыт. Поместим каплю разбавленного раствора органического красителя (чернил) на кусок фильтровальной бумаги и дадим ему впитаться в бумагу. При этом заметим, что краситель задержался

* Подробнее см. в § 53 и 65.

в центре влажного пятна, тогда как с краев его находится бесцветная зона воды.

Ясно, что вследствие адсорбции бумагой растворенных веществ они будут реагировать друг с другом при более высоких концентрациях, чем при выполнении реакции в пробирке. Не удивительно, что и чувствительность реакций на бумаге оказывается повышенной.

Еще отчетливее преимущества применения бумаги при капельных реакциях выступают в тех случаях, когда для обнаружения какого-либо иона приходится прибегать к реакциям отделения. Например, если раствор, в котором обнаруживают Ni^{2+} , содержит также Fe^{3+} , образующий с NH_4OH (в присутствии которого ведется реакция) красно-бурый осадок $Fe(OH)_3$, то образование этого осадка может, очевидно, замаскировать красную окраску, даваемую Ni^{2+} и, значит, Fe^{3+} необходимо отделить.

Для этого на полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора Na_2HPO_4 (реагент, наносимый на бумагу первым, называется в капельном анализе «подстилкой»). Далее, в центр образовавшегося влажного пятна помещают каплю исследуемого раствора. Распространяясь по капиллярам бумаги, раствор реагирует с PO_4^{3-} , вследствие чего Ni^{2+} и Fe^{3+} оседают в виде малорастворимых фосфатов. Но первым, и потому ближе к центру пятна, образуется менее растворимый фосфат железа* $FePO_4$. Фосфат никеля, как более растворимый, начнет осаждаться только после того, как Fe^{3+} -ионы при движении раствора по направлению к периферии пятна будут практически полностью осаждены. Следовательно, осадок $Ni_3(PO_4)_2$ расположится за осадком $FePO_4$, ближе к краям пятна. Таким образом, ионы Ni^{2+} окажутся отделенными от ионов Fe^{3+} . Если затем обработать пятно по периферии аммиачным раствором диметилглиоксима, то на бумаге получится красное кольцо, характерное для Ni^{2+} . Следовательно, отделение Ni^{2+} от мешающих его обнаружению Fe^{3+} -ионов происходит благодаря фильтрующей способности бумаги. Другими словами, *неспецифическая реакция становится специфической вследствие выполнения ее при надлежащих условиях на бумаге*. Точно так же могут быть использованы для дробного обнаружения ионов и многие другие неспецифические реакции.

Техника выполнения капельных реакций на бумаге. Для реакций применяется рыхлая, относительно толстая бумага, хорошо впитывающая растворы. Так как минеральные соли, содержащиеся в обыкновенной фильтровальной бумаге, иногда могут мешать обнаружению тех или иных ионов, необходимо пользоваться имеющимися в продаже «беззольными фильтрами», т. е. фильтрами,

* Подробнее см. в § 33.

приготовленными из бумаги, из которой большая часть минеральных солей удалена промыванием кислотами (HCl и HF).

Техника нанесения капель растворов на бумагу такова. Концы капилляра пипетки погружают на 1—2 мм в соответствующий раствор и дают жидкости подняться в пипетку под действием капиллярных сил. Далее, держа пипетку вертикально, прикасаются кончиком ее к полоске фильтровальной бумаги и, слегка надавливая, выжидают, пока на бумаге не получится влажное пятно диаметром в несколько миллиметров. После этого пипетку быстро удаляют, а к центру влажного пятна, соблюдая те же правила, прикасаются капилляром с раствором соответствующего реагента и т. д.

Недопустимо, чтобы капли раствора падали на бумагу, раствор должен медленно впитываться бумагой при соприкосновении с кончиком капилляра. Поэтому не следует набирать в пипетку жидкости больше, чем может быть удержано капиллярными силами. Капля не должна свисать с кончика капилляра. Иначе она стекает в сторону, не прореагировав с ранее нанесенным на бумагу раствором; в результате реакция становится неотчетливой и может привести к неправильным заключениям.

Чтобы не загрязнить применяемого при реакции реагента, нужно, прежде чем поместить пипетку обратно в склянку, прикоснуться концом ее к чистой поверхности бумаги. Тем самым капля реагента, загрязненная исследуемым раствором, будет удалена из пипетки. Если это правило не выполняется, реагенты быстро приходят в негодность.

Порядок нанесения отдельных реагентов на бумагу имеет подчас весьма существенное значение*.

§ 11. Микрористаллоскопические реакции

Первое применение микроскопа при химических исследованиях относится к 1744 г., когда великий русский ученый М. В. Ломоносов использовал его при изучении реакции растворения железа в азотной кислоте. Хорошо понимая значение микроскопических наблюдений, М. В. Ломоносов широко использовал микроскоп и в ряде более поздних работ.

В 1798 г. другой русский химик Т. Е. Ловиц, сделавший ряд важных открытий в области химии, обратил внимание на то обстоятельство, что форма наблюдаемых под микроскопом микрористаллов является очень характерным признаком и может быть использована для их распознавания.

* Для углубленного изучения капельного анализа см. Тананаев Н. А. Капельный метод, 6-е изд., М., Госхимиздат, 1954.

Т. Е. Ловиц сделал около 100 зарисовок различных «соляных налетов» и применил свое открытие для анализа. Таким образом, М. В. Ломоносов и Т. Е. Ловиц являются основоположниками микрористаллоскопического анализа. Разработкой этого метода занимался также П. Н. Ахматов, опубликовавший в 1873 г. работу «Приложение микроскопа к химическим исследованиям». Им был сконструирован и применен в аналитических целях прибор для измерения углов кристаллов (гониометр) и разработан ряд микрористаллоскопических методов обнаружения различных ионов, в частности катионов I и II аналитических групп. Распространение микрористаллоскопический анализ получил позднее, в 90-х годах прошлого столетия.

Наблюдение под микроскопом формы кристаллов веществ, образующихся при реакциях, позволяет быстро и уверенно сделать заключение о присутствии соответствующих ионов в анализируемом растворе. Однако кристаллы того или иного вещества приобретают характерную для них форму только при определенных условиях кристаллизации. Особенно важное значение имеет достаточно медленный рост кристаллов, наблюдающийся при их образовании из слабо пересыщенных растворов. В этом случае в первый момент образуется сравнительно немного мельчайших зародышевых кристаллов, со временем постепенно растущих вследствие отложения на их поверхности новых количеств соответствующих ионов; так вырастают крупные, хорошо сформированные кристаллы. Наоборот, если кристаллизация происходит из сильно пересыщенного раствора, зародышевых кристаллов образуется сразу очень много, и сильно укрупниться они уже не могут. К тому же при быстрой кристаллизации отдельные ионы не успевают правильно ориентироваться относительно соседних ионов, и получаются мелкие, малохарактерные по форме кристаллы, которые часто дают сростки в виде дендритов (т. е. древовидных образований).

Степень пересыщения раствора зависит прежде всего от концентрации обнаруживаемого иона. Для получения хороших кристаллов целесообразно вести осаждение из сравнительно разбавленных растворов. Кроме того, пересыщение будет, очевидно, тем меньше, чем больше растворимость образующегося соединения. Нередко оказывается полезным несколько увеличивать растворимость, прибавляя какой-либо подходящий реагент. Хотя чувствительность реакции при этом и понизится, зато улучшатся условия кристаллизации. Медленнее всего кристаллы растут тогда, когда одно из реагирующих веществ применено в твердом виде. По мере растворения вещества и постепенной диффузии его в более отдаленные части капли успевают вырасти правильно сформированные кристаллы, особенно по краям капли. Точно так же, если приходится употреблять оба вещества в виде растворов, целесообразно не просто смешивать их, а, поместив капли растворов рядом, соединить их между

собой кусочком волокна или стеклянной нити, чтобы растворенные вещества могли медленно диффундировать из одной капли в другую.

Условием, благоприятствующим медленной кристаллизации, особенно если растворимость осадка велика, является также медленное испарение капли. Испарение не доводят до конца, так как при этом наряду с продуктом реакции выкристаллизуются и все другие находящиеся в растворе соли. Чтобы избежать этого, упаривание доводят только до образования каемки кристаллов по краям капли.

Применяя микрокристаллоскопические реакции, необходимо иметь в виду, что часто присутствие посторонних веществ может совершенно изменить форму кристаллов осадка. Это является главным недостатком метода.

Техника выполнения микрокристаллоскопических реакций очень проста. Реакции проводят на предметном стекле, т. е. на прямоугольной стеклянной пластинке (размером 75×25 мм), в условиях, указанных выше. Продукт реакции рассматривают обычно при малом увеличении (50—120 раз) и без покровного стекла*.

Микроскоп (рис. 24) состоит из тубуса 1, снабженного двумя системами линз, верхняя из которых 2 называется окуляром, а нижняя 3 — объективом.

Тубус передвигается в вертикальном направлении при помощи кремальеры 4. Ниже тубуса находится предметный столик 5 микро-

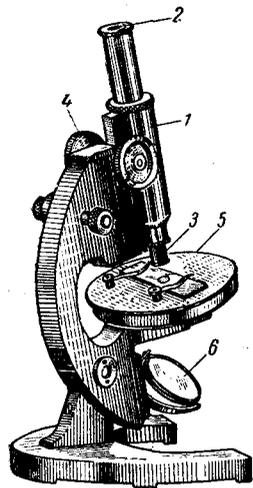


Рис. 24. Микроскоп:
1 — тубус; 2 — окуляр;
3 — объектив; 4 — кремальера; 5 — предметный столик; 6 — зеркало.

скопа. Через отверстие в столике проходят световые лучи, отраженные зеркалом 6, находящимся под столиком.

При работе прежде всего устанавливают зеркало так, чтобы поле зрения микроскопа было хорошо освещено; пользуются как дневным, так и искусственным освещением. На столик микроскопа кладут предметное стекло с препаратом (следить, чтобы нижняя поверхность стекла была сухой) и, глядя на микроскоп сбоку, устанавливают объектив на расстоянии около 0,5 см от предметного стекла; затем, смотря левым глазом в окуляр (правый глаз должен оставаться открытым), очень медленно поднимают тубус, вращая кремальеру до того момента, пока глаз не уловит препарат. Если

* Так называются маленькие квадратные пластинки из тонкого стекла, которыми покрывают рассматриваемую под микроскопом каплю или другой объект исследования.

это не удастся, тубус снова опускают так, чтобы расстояние между объективом и предметным стеклом стало несколько меньше 0,5 мм и снова, смотря в окуляр, поднимают тубус.

Ни в коем случае не следует опускать тубус, глядя в микроскоп, так как это неизбежно ведет к смачиванию объектива раствором, что портит объектив. Если на объектив попадет капля раствора, необходимо тотчас же вытереть его мягкой сухой тканью.

При работе с большими увеличениями (применяемыми при выполнении микрокристаллоскопических реакций весьма редко) препарат должен быть покрыт покровным стеклом, а объектив перед поднятием тубуса установлен на расстоянии около 0,5 мм от препарата.

Микрокристаллоскопические реакции в большинстве случаев очень чувствительны. Открываемый минимум при этих реакциях обычно измеряется десятками и сотыми долями микрограмма (мкг); иногда он может составлять десятитысячные доли микрограмма. Поэтому при выполнении микрокристаллоскопических реакций особенно важна чистота и тщательность работы; высокие требования предъявляются и к чистоте применяемых реактивов*.

§ 12. Хроматографический метод разделения веществ

Хроматографический метод, разработанный М. С. Цветом в 1903 г., относится к физико-химическим методам анализа. Он основан на использовании явлений сорбции ионов или молекул различными сорбентами. Сущность метода можно пояснить с помощью следующего опыта. В стеклянную трубку (рис. 25, 1) помещают на вложенный в нее комочек ваты порошок окиси алюминия Al_2O_3 (сорбент), после чего в полученную «хроматографическую колонку» вносят пипеткой 3—4 капли смеси растворов $CuSO_4$ и $CoSO_4$. Ионы Co^{2+} сорбируются на окиси алюминия значительно слабее, чем ионы Cu^{2+} . Поэтому в то время как Cu^{2+} -ионы будут полностью сорбированы в верхнем слое сорбента, Co^{2+} -ионы пройдут в нижележащий слой, где и могут быть обнаружены по присущей им розовой окраске**.

Вследствие неодинаковой сорбируемости различных ионов или молекул растворенных веществ происходит их разделение при пропускании раствора через колонку сорбента.

Однако одного внесения раствора в колонку обычно еще недостаточно для полного разделения ионов или растворенных веществ. Так, в рассмотренном выше примере верхний слой полученной

* Для углубленного изучения микрокристаллоскопического анализа см. Коренман И. М. Микрокристаллоскопия. М., Госхимиздат, 1955; М а л я р о в К. Л. Качественный микрохимический анализ. М., Изд-во МГУ, 1951.

** Способность ионов сорбироваться зависит от их заряда, радиуса и структуры электронной оболочки.



Михаил Семенович Цвет.

«первичной хроматограммы» содержит наряду с сорбированными Cu^{2+} также и некоторое количество Co^{2+} (см. рис. 25, 1). Для полного разделения их колонку нужно промыть несколькими каплями воды. При этом слабее сорбируемые Co^{2+} -ионы будут перемещаться в низ колонки быстрее, чем Cu^{2+} -ионы, и через некоторое время получится хроматограмма, состоящая из двух пространственно обособленных цветных зон: верхней — голубой зоны меди и нижней — розовой зоны кобальта (см. рис. 25, 2). По характерной окраске зон хроматограммы и заключают о присутствии в растворе Cu^{2+} и Co^{2+} . Если сорбируемые ионы бесцветны, то хроматограмму приходится «проявлять», пропуская через колонку раствор того или иного реагента, образующего с этими ионами различно окрашенные соединения. Так, при пропускании через колонку с Al_2O_3 раствора, содержащего As^{3+} , Sb^{3+} и Sn^{2+} , после промывания раствором HCl и

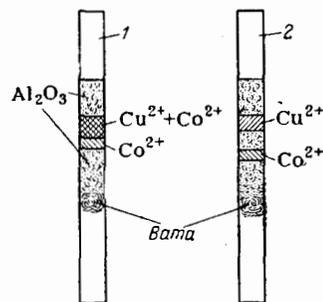


Рис. 25. Хроматографическое разделение и обнаружение Cu^{2+} и Co^{2+} -ионов:

1 — «первичная хроматограмма»; 2 — та же хроматограмма после промывания водой.

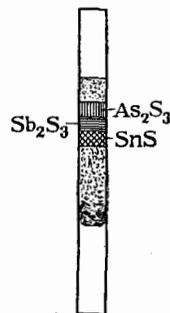


Рис. 26. Хроматографическое разделение ионов мышьяка, сурьмы и олова и обнаружение их действием H_2S .

проявления раствором H_2S (или газообразным H_2S) получают хроматограмму, состоящую из трех различно окрашенных зон (рис. 26): верхней желтого цвета (As_2S_3), средней красновато-оранжевого цвета (Sb_2S_3) и нижней темно-коричневого цвета (SnS).

Можно использовать избирательную сорбцию растворенных веществ или ионов при анализе и иначе. Так, если ввести в колонку исследуемый раствор и промывать ее каким-либо подходящим растворителем, например, водой или раствором кислоты, то отдельные зоны хроматограммы будут постепенно перемещаться вниз и одна за другой вымываться из колонки. Собирая стекающую из колонки жидкость отдельными порциями («фракциями»), получают так называемую «жидкую хроматограмму». В первых фракциях ее содержатся более слабо сорбируемые данным сорбентом вещества или ионы, а в последних — более сильно сорбируемые. Исследуемая сложная смесь будет разделена таким образом на ряд более простых по составу смесей (или индивидуальных веществ), анализировать которые значительно легче.

Можно также весь столбик сорбента вытолкнуть из трубки и разрезать на отдельные участки, которые обрабатывают далее соответствующими растворителями, переводящими сорбированные вещества в раствор.

В хроматографическом методе наряду с разными типами сорбции используются и некоторые другие физико-химические явления.

В современной классификации видов хроматографии использованы особенности атомно-молекулярного взаимодействия разделяемых компонентов и материала колонки. По этой классификации различают: 1) молекулярную; 2) хемосорбционную хроматографию. Первая включает адсорбционную (молекулярную) хроматографию на твердом сорбенте (вид, описанный М. С. Цветом) и абсорбционную (распределительную) — здесь роль сорбента играет жидкая фаза, находящаяся на носителе.

Хемосорбционная хроматография включает ионообменную, осадочную и другие виды. Остановимся на некоторых, наиболее важных для качественного анализа видах хроматографии.

Адсорбционная хроматография. Основана на избирательной сорбции отдельных компонентов смеси твердым порошкообразным сорбентом при пропускании через колонку исследуемого раствора и последующем промывании колонки и (если нужно) проявлении хроматограммы.

Ионообменная хроматография. Основана на обменной сорбции; при пропускании через сорбент раствора в него переходит из сорбента эквивалентное количество одноименно заряженных ионов, ранее сорбированных этим сорбентом или содержащихся в его структуре. Сорбенты, способные к подобному обмену ионов, получили название *ионитов* (ионообменников). Они подразделяются на *катиониты*, обладающие способностью к обмену катионов, и *аниониты*, обменивающиеся с раствором анионами. Известны также и иониты амфотерного характера — амфолиты, способные как к катионному, так и к анионному обмену.

В качестве ионитов чаще всего применяют синтетические смолы разных марок*, а также пермутит, сульфуголь и другие вещества. Смолы, относящиеся к категории катионитов, содержат активные ионогенные группы: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и т. п. Эти группы прочно связаны с полимерным каркасом катионита, и подвижными, способными к катионному обмену являются только входящие в их состав ионы водорода. Реакцию катионного обмена можно представить при помощи следующей схемы:

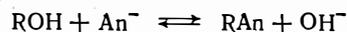


где R — сложный органический радикал, содержащий активную группу; Me^+ — катион соли.

Реакция ионного обмена обратима. Поэтому при пропускании через катионит кислоты происходит вытеснение из него поглощенных катионов Me^+ и замена их ионами H^+ . Подобная регенерация первоначального «Н-катионита» протекает по схеме:



Активными группами анионообменных смол являются группы $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$. Присоединяя воду, они превращаются в $-\text{NH}_3\text{OH}$, $=\text{NH}_2\text{OH}$ и $\equiv\text{NHOH}$, которые способны к обмену своих ионов гидроксила на различные анионы. Следовательно, анионный обмен можно представить схемой:

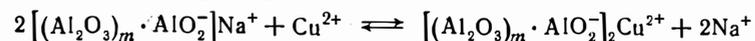


где An^- — анион соли.

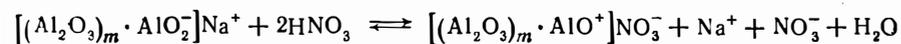
Для регенерации анионита через него пропускают раствор щелочи, например:



В качественном анализе неорганических соединений часто применяют ионообменную хроматографию. В описанных случаях хроматографического обнаружения Cu^{2+} , Co^{2+} , соединений мышьяка, сурьмы и олова на колонке из Al_2O_3 происходит катионный обмен. Применяемая в качестве сорбента «алюминатная окись алюминия» содержит сорбированные молекулы алюмината натрия NaAlO_2 и представляет собой Na-катионит, способный обменивать Na^+ на другие катионы, например:

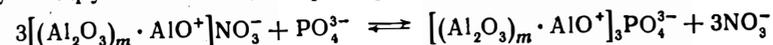


Следует заметить, что при пропускании через слой алюминатной окиси алюминия 1 н. раствора HNO_3 происходит реакция:



* СБС; СБСР; СДВ-2; СДВ-3; КУ-2 и др.

При этом окись алюминия превращается из катионита в анионит, поскольку она содержит теперь NO_3^- -ионы, способные к обмену на другие анионы, например:



Кроме использования для обнаружения катионов процесс катионного обмена с успехом применяется для удаления катионов, мешающих обнаружению тех или иных анионов. При этом исследуемый раствор пропускают через колонку катионита и промывают водой. Катионы, присутствовавшие в растворе, сорбируются катионитом, а анионы в виде соответствующих свободных кислот переходят в раствор, который и анализируется. Точно так же можно удалить из раствора анионы (например, PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.), мешающие обнаружению катионов. Для этого сорбированные колонкой катионы (после промывания ее водой) вытесняют раствором какой-либо кислоты, например HCl , после чего полученный раствор хлоридов исследуют на катионы.

Осадочная хроматография. В основе осадочной хроматографии, предложенной в 1948 г. советскими учеными Е. Н. Гапоном и Т. Б. Гапоном, лежит тот же принцип последовательного осаждения малорастворимых соединений, который до этого был широко использован для дробного обнаружения ионов в капельном анализе.

В этом методе исследуемый раствор пропускают через колонку «носителя» (например, Al_2O_3), смешанного с каким-либо подходящим осадителем (или пропитанного раствором его). При этом ионы осаждаются в виде малорастворимых соединений, образующихся в порядке возрастания их растворимости. В первую очередь (вверху колонки) образуется наименее растворимое соединение, за ним — следующее по растворимости и т. д. Если эти соединения окрашены различно, то хроматограмма по виду будет совершенно аналогична описанным выше. Так, если через колонку Al_2O_3 , пропитанную несколькими каплями раствора KI , пропустить раствор, содержащий Pb^{2+} и Hg^{2+} , то получится хроматограмма, состоящая из двух зон: верхней — оранжево-красного цвета (HgI_2) и нижней — желтого цвета (PbI_2)*.

* В. Б. Алесковский и З. И. Хейфец предложили вместо механической смеси носителя с осадителем применять при осадочной хроматографии ионообменники «заряженные» ионами, способными давать осадки с ионами анализируемого раствора. Например, вместо смеси KI с тем или иным носителем удобно применять анионит, содержащий I^- -ионы, способные к обмену на другие анионы. При пропускании через колонку такого анионита раствора, содержащего Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} и т. д., получаются хроматограммы, в которых закономерно располагаются различно окрашенные зоны иодидов соответствующих металлов. По данным авторов, такая методика получения осадочных хроматограмм имеет некоторые преимущества по сравнению с обычно применяемой — см. Алесковский В. Б., Хейфец З. И., Труды Ленинградского технологического института им. Ленсовета, вып. 27, 1953 и вып. 35, 1956.

Распределительная хроматография. Основана на явлении распределения растворенных веществ между двумя не смешивающимися друг с другом растворителями. Если смешать водный раствор брома (Br_2) и хлороформ CHCl_3 , то, так как в хлороформе бром растворяется лучше, чем в воде, он будет переходить в слой хлороформа, который приобретет вследствие этого интенсивную оранжевую окраску. Наоборот, водный раствор станет значительно бледнее, чем раньше. В конце концов установится состояние равновесия, при котором отношение концентраций брома в органическом растворителе (C_o) и в воде (C_B) станет равно некоторой постоянной величине D , называемой коэффициентом распределения. Этот закон распределения выражается формулой:

$$\frac{C_o}{C_B} = D$$

Описанный выше процесс экстрагирования, т. е. извлечения вещества из раствора в данном растворителе в слой другого растворителя, очень часто применяется при анализе. Экстрагированием удается сконцентрировать растворенное вещество и тем самым усилить обусловленную его присутствием окраску, что делает соответствующую реакцию более чувствительной. Иногда экстрагирование используют потому, что данное вещество в органическом растворителе оказывается более устойчивым химически, чем в водном растворе. Этот процесс применяется также для отделения одних ионов от других.

Для получения колоночных распределительных хроматограмм в колонку вносят инертное вещество «носитель», на поверхности которого удерживается тот или иной растворитель («неподвижный растворитель»). В колонку вводят раствор разделяемых веществ в таком растворителе («подвижный растворитель»), который не смешивается с «неподвижным растворителем». При этом в порах носителя непрерывно происходит распределение растворенных веществ между обоими растворителями, и те вещества, коэффициент распределения которых больше (т. е. которые лучше других растворяются в подвижном растворителе), перемещаются вниз колонки скорее веществ, для которых величина D меньше. В конце концов получается хроматограмма, содержащая пространственно отделенные друг от друга зоны компонентов анализируемой смеси.

В качестве носителя в распределительной хроматографии применяют также полоски (или листы) фильтровальной бумаги, не содержащей минеральных веществ (хроматография на бумаге).

Прибор для проведения хроматографии на бумаге показан на рис. 27. На полоску бумаги наносят каплю водного раствора, после чего подвешивают полоску на крючок внутри пробирки, погружив узкий конец бумаги в слой органического растворителя (например, бутилового спирта). Впитываясь бумагой, растворитель поднимается вверх, причем каждый из компонентов исследуемой смеси

перемещается в том же направлении, но с различными скоростями. Через некоторое время бумагу высушивают и «проявляют» каким-либо подходящим реагентом, дающим с обнаруживаемыми ионами различно окрашенные соединения.

Хроматографический метод анализа имеет ряд весьма ценных особенностей. Разделение ионов в этом методе обычно достигается путем внесения исследуемого раствора в колонку и промывания ее. Обнаружение отдельных ионов иногда вовсе не требует применения реагентов, а производится по их собственной окраске. Но и тогда, когда обнаруживаемые ионы бесцветны, можно нередко, проявляя хроматограмму каким-либо реагентом, обнаружить присутствие не одного, а сразу нескольких ионов. Все это сильно облегчает и ускоряет выполнение анализов.

В науке и технике огромное значение имеет хроматографический метод разделения смесей. Он широко применяется при очистке многих органических соединений весьма сложного состава, например витаминов, гормонов, антибиотиков и т. п. Уже незначительных различий в составе или строении веществ оказывается обычно достаточно для того, чтобы вызвать заметную разницу в их способности сорбироваться теми или иными сорбентами. Поэтому хроматографический метод разделения оказывается часто применимым и к таким смесям, которые иначе разделены быть не могут или разделяются весьма трудно*. Нужно отметить также, что при хроматографическом разделении вещества не претерпевают химических изменений и выделяются в том виде, в каком они присутствовали в исходной смеси; это особенно важно при биохимических исследованиях**.

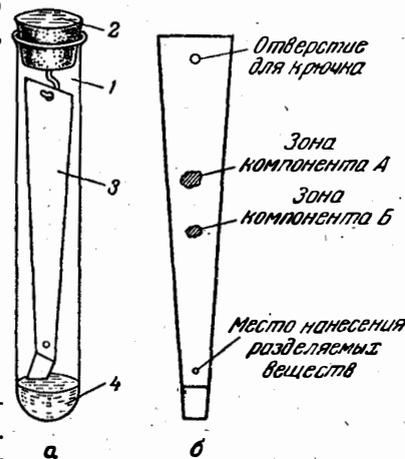


Рис. 27. Хроматография на бумаге: а — прибор для хроматографии на бумаге; 1 — пробирка; 2 — пробка с крючком; 3 — полоска фильтровальной бумаги; 4 — растворитель; б — хроматограмма после промывания.

* Хроматографический метод дает возможность, например, разделять редкоземельные элементы, трансурановые элементы.

** Для углубленного знакомства с хроматографией см. Шемякин Ф. М., Мицеловский Э. С., Романов Д. В. Хроматографический анализ. М., Госхимиздат, 1955. Самуэльсон О. Ионнообменные разделения в аналитической химии. М.—Л., «Химия», 1966; Труды комиссии по аналитической химии. Т. 6. М., Изд-во АН СССР, 1955. Ольшанова К. М., Потапова М. А., Копылова В. Д., Морозова Н. М., Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии, «Химия», 1965. Белая Т. А., Большая Т. А., Хроматографический анализ неорганических веществ, Изд. МГУ, 1970.

§ 13. Экстракция как метод разделения веществ

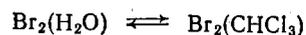
В аналитической химии для разделения разнообразных веществ, в частности элементов, близких по свойствам, широко используется экстракция. Экстракция применяется как в качественном, так и в количественном анализе (в количественном анализе значительно чаще).

Экстракция — это сложный физико-химический процесс. В простейшем случае индивидуальное вещество (например, Br_2) распределяется между двумя несмешивающимися жидкостями (вода и хлороформ, см. стр. 66). Распределение вещества в двух несмешивающихся жидкостях (двух фазах) подчиняется закону распределения. Для данного простейшего случая этот закон можно выразить математически формулой:

$$\frac{C_o}{C_b} = D$$

где D — коэффициент распределения.

При экстракции индивидуального вещества (Br_2), которое не дает ни с водой, ни с органическим растворителем химических соединений, процесс сводится к чисто физическому явлению — массопереносу, обусловленному действием ван-дер-ваальсовых сил. В данном простейшем случае коэффициент распределения D совпадает по значению с константой динамического равновесия, установившегося между концентрациями вещества в водной и органической фазах:



$$\frac{[\text{Br}_2]_{(\text{CHCl}_3)}}{[\text{Br}_2]_{(\text{H}_2\text{O})}} = K_{\text{равн}} = D$$

В идеальном случае, когда достигается равновесие и когда состав третьего компонента (здесь Br_2) в водной и органической фазах одинаков (т. е. между обоими растворителями и растворенным веществом не происходит химического взаимодействия), закон распределения может быть сформулирован так: *при данной температуре отношение концентраций третьего компонента в двух равновесных фазах является величиной постоянной и не зависит от концентрации вещества.* Но на практике, как правило, происходит взаимодействие растворенного вещества либо с одной из жидкостей, либо с обеими. Кроме того, обычно в химическом анализе имеют дело не с простыми веществами, а со сложными комплексными со-

единениями. Поэтому приходится учитывать состав этих комплексов как в водной, так и в органической фазе, и все расчеты коэффициента распределения и константы равновесия усложняются.

При экстракционном разделении элементов в виде комплексов, особенно с органическими реагентами, большое влияние оказывает рН среды. Достаточно привести один пример. Органический реагент дитизон дает устойчивые комплексные соединения более чем с 20 катионами *: Ag^I , Hg^I , Hg^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} , Au^I , Au^{III} , Cu^I , Cu^{II} , Bi^{III} , In^{III} , Sn^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} , Co^{II} , Pb^{II} , Ni^{II} , Fe^{II} , Mn^{II} , Tl^I и др. Регулируя рН среды, можно разделить дитизонаты этих элементов. Так, при рН ~ 1 можно, используя CCl_4 как экстрагент, отделить дитизонаты Ag^I , Hg^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} , Au^{III} , Cu^{II} и Bi^{III} от остальных дитизонатов: In^{III} , Sn^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Pb^{II} , Fe^{II} , Mn^{II} , Tl^I и др., которые остаются в водном растворе. Далее, снова изменяя рН среды, можно экстрагировать поочередно и другие дитизонаты.

В современной аналитической химии экстракционные процессы играют огромную роль. Они могут быть использованы в различных аспектах:

- 1) для повышения чувствительности и избирательности реакций (см. стр. 21);
- 2) для разделения элементов и концентрирования «следов»;
- 3) для изучения констант нестойкости комплексных соединений;
- 4) для изучения состояния вещества в растворе (определение типа иона или молекулы, в виде которых элемент присутствует в растворе; установление существования полимерных ионов или молекул; установление образования коллоидных частиц и др.).

Можно было бы назвать еще ряд аспектов использования экстракции в аналитической химии, но все они относятся главным образом к количественным методам анализа и в настоящем руководстве не рассматриваются **.

Задачи и вопросы

1. Вычислить нормальность раствора HCl , содержащего 2,2 г хлористого водорода в 200 мл.
Ответ: $\sim 0,3$ н.
2. Вычислить нормальную и молярную концентрации раствора серной кислоты, содержащего 5,88 г H_2SO_4 в 300 мл.
Ответ: $\sim 0,4$ н.; $\sim 0,2$ М.
3. Сколько граммов KOH содержится в 200 мл 0,092 н. раствора его?

* Иванчев Г. Дитизон и его применение. М., Издательский центр, 1961. См. с. 129.

** Подробнее об экстракционных методах в аналитической химии см. в книгах: Фомин В. В. Химия экстракционных процессов. М., Атомиздат, 1960; Даймонд Р. М., Так Д. Г. Экстракция неорганических соединений. М., Атомиздат, 1962; Золотов Ю. А., Экстракция внутрикомплексных соединений. М., «Наука», 1968.

Ответ: ~ 1,032 г.

4. Сколько граммов $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ требуется для приготовления 200 мл 0,5 н. раствора?

Ответ: ~ 14,38 г.

5. Какой объем 56%-ной H_2SO_4 пл. 1,46 г/см³ нужно взять для приготовления 5 л 2 н. раствора ее?

Ответ: ~ 600 мл.

6. Сколько миллилитров 2 н. раствора Na_2CO_3 нужно взять для приготовления из них (разбавлением водой) 250 мл 0,35 н. раствора?

Ответ: ~ 43,75 мл.

7. Насыщенный раствор $CaSO_4$ содержит (при комнатной температуре) 2 г соли в 1 л. Чему равны его молярная и нормальная концентрации?

Ответ: ~ 0,015 М; ~ 0,03 н.

8. Сколько граммов ионов SO_4^{2-} содержится в 1 л раствора, если концентрация их равна 0,2 г-ион/л?

Ответ: 19,2 г.

Глава III

ПЕРВАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

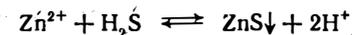
Рассмотрев основные понятия качественного анализа и ознакомившись с техникой работы полумикрометодом, перейдем к изучению характерных реакций и хода анализа катионов отдельных групп. Для понимания относящегося сюда материала необходимо знать основы теории качественного анализа.

Наиболее существенными теоретическими вопросами являются учение о химическом равновесии и теория растворов, которые и рассматриваются в настоящей главе.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

§ 14. Закон действия масс

Реакции аналитической химии в своем большинстве обратимы, т. е. протекают одновременно в двух взаимно противоположных направлениях*. Таковы, например, реакции, применяемые для обнаружения и отделения Ba^{2+} и Zn^{2+} :



Знак равенства в таких уравнениях заменяется знаком обратимости (\rightleftharpoons). Из двух одновременно протекающих реакций принято называть реакцию, протекающую в направлении слева направо (\rightarrow), *прямой реакцией*, а справа налево (\leftarrow) — *обратной реакцией*.

Из курса общей химии известно, что обратимые реакции приводят к установлению химического равновесия, при котором в растворе присутствуют все вещества, как исходные, так и образовавшиеся при реакции.

Причиной установления *химического равновесия* является выравнивание скоростей прямой и обратной реакций, происходящее вследствие изменения концентраций реагирующих веществ.

* Деление реакций на обратимые и необратимые — условно. Строго говоря, каждая реакция более или менее обратима, только во многих случаях эта обратимость проявляется в такой ничтожной степени, что ею пренебрегают и считают реакцию практически необратимой.

Скорость химических реакций измеряется изменением концентраций реагирующих веществ в единицу времени*.

Так как химическое взаимодействие между молекулами или ионами происходит при их столкновении, то чем чаще такие столкновения, тем больше должна быть при прочих равных условиях и скорость реакции. Частота столкновения молекул или ионов будет, очевидно, тем большей, чем больше концентрация каждого из них в растворе. Допустим, что в растворе протекает обратимая реакция:



где A, B, C и D — различные вещества, находящиеся в реакционной смеси.

Скорость прямой реакции пропорциональна концентрациям веществ A и B.

Напомним, что концентрации реагирующих и образующихся при реакции веществ принято выражать в молях на литр и обозначать их, заключая формулы соответствующих веществ в квадратные скобки.

Для прямой реакции можно написать:

$$v_1 = k_1 [A] [B] \quad (1)$$

Здесь v_1 означает скорость прямой реакции, а k_1 — коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции.

Если принять значения [A] и [B] равными 1 моль/л, то

$$v_1 = k_1$$

Следовательно, константой скорости называется скорость, с которой протекает данная реакция при данных условиях, если концентрации каждого из участвующих в ней веществ равны 1 моль/л (или если произведение их равно единице).

Подобным же образом для скорости обратной реакции (v_2) можно написать**

$$v_2 = k_2 [C] [D] \quad (2)$$

По мере течения реакции концентрации веществ A и B уменьшаются, а концентрации веществ C и D возрастают. Следовательно, скорость прямой реакции должна со временем убывать, а ско-

* Скорость химической реакции является величиной переменной (подобно скорости неравномерного движения), поэтому математически она может быть представлена производной концентрации (C) по времени (t) со знаком минус, поскольку с возрастанием t величина C убывает:

$$v = - \frac{dC}{dt}$$

** Поскольку вещества здесь другие, константа скорости (k_2) имеет иное значение, чем в прямой реакции (k_1).

рость обратной реакции — возрастать, начиная от нуля. В конце концов обе скорости станут равными.

Такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакций равны между собой, и является химическим равновесием.

При установившемся химическом равновесии столько же молекул каждого из веществ (A, B, C и D) вступает в реакцию в единицу времени, сколько их образуется в результате течения противоположной реакции. Следовательно, при наступлении равновесия концентрации всех веществ в реакционной смеси перестают изменяться. При этом создается впечатление, что реакция как бы остановилась; фактически же обе реакции продолжают все время идти, но одна из них сводит на нет результаты другой.

Таким образом, химическое равновесие представляет собой равновесие подвижное, или динамическое.

Как мы видели выше, при равновесии: $v_1 = v_2$. Подставив в это уравнение значения v_1 и v_2 из уравнений (1) и (2), получим:

$$k_1 [A] [B] = k_2 [C] [D]$$

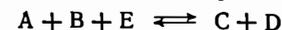
Перенесем теперь значения концентраций в одну часть уравнения, а постоянные величины k_1 и k_2 — в другую. Тогда получим:

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

Но отношение двух констант k_1/k_2 также представляет собой постоянную величину. Обозначив ее через K, получим окончательно:

$$\frac{[C] [D]}{[A] [B]} = K \quad (3)$$

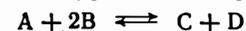
Подобным же образом найдем, что равновесие реакции



установится в тот момент, когда концентрации реагирующих веществ будут удовлетворять уравнению:

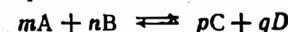
$$\frac{[C] [D]}{[A] [B] [E]} = K$$

Если принять, что B и E представляют собой одно и то же вещество, то приведенные уравнения превратятся в следующие:



$$\frac{[C] [D]}{[A] [B]^2} = K$$

В общем случае для реакции



(где m , n , p и q — соответствующие коэффициенты стехиометрии) условие наступления равновесия определяется уравнением:

$$\frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} = K \quad (4)$$

Уравнение (4) представляет собой математическое выражение одного из важнейших законов химии, именно закона действия масс, который можно формулировать так: при установившемся равновесии частное от деления произведения концентраций продуктов, образовавшихся при реакции, на произведение концентраций исходных веществ представляет собой для данной реакции при данной температуре величину постоянную, называемую константой равновесия. При этом концентрации каждого вещества должны быть возведены в степень, равную соответствующему стехиометрическому коэффициенту.

Примечание. Для более точных расчетов уравнение закона действия масс следует выражать не через концентрации, а через активности, которые получаются путем умножения концентрации, выраженной в молях или грамм-молях на литр, на соответствующий коэффициент, называемый «коэффициент активности». Более подробно это будет рассмотрено в § 19.

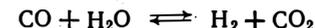
Физический смысл константы равновесия K ясен из того, что она равна k_1/k_2 , т. е. показывает, во сколько раз скорость прямой реакции при одинаковых концентрациях (именно равных 1 моль/л) и данной температуре больше скорости обратной реакции. Если величина K меньше единицы, это значит, что обратная реакция идет с большей скоростью. Отсюда следует, что по числовому значению K можно судить о направлении реакции. Если константа равновесия K очень велика, это значит, что прямая реакция идет почти до конца, в то время как обратная реакция почти не идет. Другими словами, равновесие в этом случае сдвинуто вправо. При очень малом значении K идет преимущественно обратная реакция, так что равновесие оказывается сильно сдвинутым влево. Наконец, если величина K близка к единице, то реакция практически обратима. Равновесие установится в этом случае при значительных концентрациях всех четырех участвующих в реакции веществ; ни одно из них не будет превращено достаточно полно. Ниже показано, что, состояние равновесия в системе зависит не только от величины K , но также от исходных концентраций реагирующих веществ. Наоборот, константа равновесия от них не зависит. Именно в этом смысле и следует понимать постоянство величины K . Так, каковы бы ни были концентрации веществ A и B , отношение

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

будет иметь при равновесии одно и то же значение при постоянной температуре. Повышение температуры повлечет за собой изме-

нение величины K . Другими словами, каждой температуре отвечает определенное значение константы равновесия реакции, подобно тому как каждой температуре соответствует определенная растворимость какого-либо данного вещества.

Положим, что после установления равновесия реакции



добавлено (без изменения общего объема смеси газов) одно из исходных веществ, например пары H_2O .

Сейчас же произойдет смещение равновесия в сторону образования продуктов реакции H_2 и CO_2 . Реакция будет идти в этом направлении до тех пор, пока отношение $[H_2][CO_2]/[CO][H_2O]$ не станет снова равным константе равновесия данной реакции K . Равновесие установится уже при других концентрациях всех четырех веществ.

Точно так же прибавление одного из образующихся при реакции веществ, т. е. H_2 или CO_2 даст временный перевес скорости обратной реакции. Таким образом, добавление одного из реагирующих веществ вызывает смещение химического равновесия, т. е. изменение концентраций всех участвующих в реакции веществ, продолжающееся до того момента, пока эти концентрации не станут снова удовлетворять уравнению закона действия масс. Перевес получает всегда скорость той реакции, при которой добавленное вещество расходится.

Отсюда можно сделать важный вывод: для того чтобы при обратной реакции достичь возможно более полного превращения одного из взятых веществ (например, CO), необходимо действовать избытком того реагента, который вызывает это превращение (в данном случае таким реагентом является H_2O).

Пример. Опыт показывает, что при $850^\circ C$ и равенстве исходных концентраций CO и паров H_2O равновесие устанавливается в тот момент, когда концентрации всех четырех веществ равны. Так, если начальные концентрации CO и паров H_2O в газовой смеси равнялись 1 моль/л, то при равновесии их остается по 0,5 моль/л и образуется по 0,5 моль/л H_2 и CO_2 . Следовательно, константа равновесия реакции при данной температуре равна:

$$K = \frac{0,5 \cdot 0,5}{0,5 \cdot 0,5} = 1$$

Зная это, легко рассчитать, при каких конечных концентрациях каждого из веществ установится равновесие при любых других исходных концентрациях CO и H_2O .

Сделаем расчет для случая, когда на 1 моль CO взято 5 моль H_2O (при общем объеме газовой смеси 1 л).

Обозначим число превращенных молей CO через x .

Так как на каждую молекулу CO согласно уравнению реакции затрачивается одна молекула H_2O и получается по одной молекуле H_2 и CO_2 , концентрации этих веществ при равновесии равны:

$$[CO] = 1 - x; \quad [CO_2] = x; \quad [H_2O] = 5 - x; \quad [H_2] = x$$

Подставляя эти величины в уравнение константы равновесия, получим:

$$\frac{xx}{(1-x)(5-x)} = 1$$

откуда

$$x = \frac{5}{6} \approx 0,83 \text{ моль}$$

Таким образом, при прибавлении пятикратного избытка H_2O превращенным оказывается 83% от взятого количества CO , тогда как при эквивалентном количестве H_2O превращению подвергается лишь 50% CO .

§ 15. Равновесие в гомогенной (однородной) системе.

Степень диссоциации или ионизации.

Сильные и слабые электролиты

Реакции в водных растворах, чаще всего применяемые в качественном анализе, представляют собой реакции ионов (см. § 2). Поэтому аналитику очень важно знать, в какой мере различные электролиты распадаются в растворе на ионы (диссоциируют или ионизируют)*.

Число, показывающее, какая часть от общего количества растворенного электролита распадается на ионы, называется *степенью электролитической диссоциации* или *ионизации* и обозначается α .

Выражение «степень ионизации (α) уксусной кислоты в 0,01 мольном растворе равна 0,0419» означает, что при данной концентрации 4,19% всего количества CH_3COOH распадается на ионы, а 95,81% ее находится в виде неионизированных молекул.

Степень ионизации может быть определена на опыте различными методами, например: по электропроводности раствора, по понижению температуры замерзания его и т. д.

Согласно теории электролитической диссоциации прохождение тока через растворы осуществляется перемещением находящихся в них ионов по направлению к противоположно заряженным электродам. Чем больше концентрации ионов в растворе и чем скорее они движутся, тем больше электричества будет перенесено через раствор, тем больше будет электропроводность раствора**.

* Следует различать два явления, происходящие при растворении электролитов в воде. Если вещество в свободном состоянии имеет кристаллическую структуру, построенную по типу гетерополярной связи (например, NaCl), то такое вещество в водном растворе диссоциирует, т. е. в раствор переходят те ионы, которые входили раньше в состав кристаллической решетки данного вещества. Если же вещество в свободном состоянии построено по типу гомеополярной связи (например, HCl), то, попадая в водный раствор, такое соединение ионизирует, т. е. в процессе растворения образуются ионы, которых раньше в составе кристаллической решетки вещества не было.

** Электропроводность представляет собой величину, обратную сопротивлению, и измеряется в обратных омах. Если сопротивление раствора равно 100 ом, то электропроводность его равняется 0,01 ом⁻¹. Эквивалентной электропроводностью раствора называется произведение удельной электропроводности (т. е. электропроводности столбика раствора длиной 1 см с поперечным сечением 1 см²) на объем раствора (выраженный в миллилитрах), содержащий 1 г-экв соответствующего электролита.

Опыт показывает, что с разбавлением раствора так называемая эквивалентная электропроводность его (λ) постепенно возрастает, приближаясь к предельному значению (λ_∞). Это предельное значение, называемое «эквивалентной электропроводностью при бесконечном разбавлении», достигается у сильно ионизированных электролитов при концентрации порядка 0,0001 М и не меняется при дальнейшем разбавлении.

Возрастание значения λ зависит либо от увеличения степени ионизации при разбавлении раствора вследствие нарушения равновесия между неионизированными молекулами электролита и его ионами, либо от увеличения скорости движения ионов.

В классической теории электролитической диссоциации Аррениуса принимается, что скорость движения ионов не изменяется с изменением концентрации раствора. Поэтому возрастание эквивалентной электропроводности с разбавлением эта теория приписывает исключительно увеличению пропорциональной ей величины — степени диссоциации (α), стремящейся к предельному значению $\alpha = 1$, соответствующему полной диссоциации электролита*.

Отсюда

$$\frac{\alpha}{1} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

Значения степени ионизации, определенные различными методами, оказались довольно близкими между собой, что способствовало всеобщему признанию теории Аррениуса. Выдающуюся роль в развитии и пропаганде этой теории сыграли исследования И. А. Каблукова и В. А. Кистяковского.

Позднейшие исследования показали, что классическая теория Аррениуса применима лишь к слабым электролитам, т. е. к веществам, ионизирующим в незначительной степени.

Для сильных электролитов, экспериментально определяемая степень ионизации которых весьма велика, пришлось разработать новую теорию, учитывающую влияние на скорость движения ионов сил электростатического притяжения и отталкивания, действующих между ними.

Основные положения теории сильных электролитов будут рассмотрены в § 18. Здесь отметим только, что все упомянутые выше методы определения значения α дают представление о действительной степени ионизации только слабых электролитов, в растворах

* О других методах определения степени ионизации см. в учебниках неорганической химии.



Иван Алексеевич Каблуков.

которых ионы находятся так далеко друг от друга, что действие электростатических сил можно не учитывать. В случае сильных электролитов, концентрация ионов в растворах которых достаточно высока, влиянием этих сил пренебрегать нельзя.

Формула $\alpha = \lambda/\lambda_{\infty}$, при выводе которой это влияние не учитывается, дает не истинные, а кажущиеся степени ионизации сильных электролитов. Истинная же степень ионизации их на основании ряда соображений, с которыми мы познакомимся впоследствии (см. § 18), принимается в настоящее время равной почти 100%.

Степень ионизации электролитов имеет огромное значение для анализа, так как она характеризует химическую активность соответствующих веществ. В справедливости этого нетрудно убедиться из следующих фактов. Определение электропроводности однонормальных растворов HCl и CH₃COOH показывает, что соляная кислота ионизирована весьма сильно, тогда как уксусная — всего на 0,42%. Если в эти растворы внести одинаковые кусочки металлического цинка, то в растворе HCl водород будет выделяться бурно, а в растворе CH₃COOH — чрезвычайно медленно. Такая же разница наблюдается и в скорости выделения CO₂ при действии растворами этих кислот на CaCO₃.

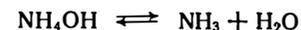
О различной химической активности растворов хлористоводородной и уксусной кислот свидетельствует также и различная способность их растворять некоторые малорастворимые в воде вещества. Действительно, существует большое количество веществ, которые растворяются в растворах хлористоводородной кислоты, но нерастворимы в уксусной кислоте. Таковы, например, BaCrO₄, CaC₂O₄, ZnS и т. п.

С точки зрения теории электролитической диссоциации эти факты вполне понятны. Теория Аррениуса характерные свойства кислот приписывает H⁺-ионам. Именно потому, что H⁺-ионы содержатся в растворах всех кислот, кислоты имеют ряд общих, так называемых кислотных свойств. Но раз это так, кислота должна быть тем сильнее, чем больше она образует H⁺-ионов, т. е. чем сильнее ионизирована.

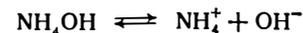
Самыми сильными кислотами являются HCl, HBr, HI, HNO₃ и H₂SO₄, степени ионизации (кажущиеся) которых весьма велики. Далее идут кислоты средней силы H₂C₂O₄, H₃PO₄, H₂SO₃, HF и, наконец, к слабым кислотам относятся CH₃COOH, H₂S, HCN и другие, степень ионизации которых ничтожно мала.

Подобно кислотам, щелочи также обладают рядом общих свойств, зависящих от присутствия в их растворах OH⁻-ионов. Сила щелочей определяется концентрацией OH⁻-ионов, создаваемой ими в растворе и зависящей от степени ионизации щелочи. К сильным (т. е. химически активным) основаниям принадлежат KOH и NaOH. Водный раствор аммиака относят к слабым основаниям.

В действительности NH₄OH является сильным основанием. Дело в том, что в водных растворах аммиака молекулы NH₄OH почти полностью распадаются:

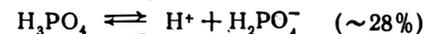


Равновесие этой реакции сильно сдвинуто вправо. Оставшиеся молекулы NH₄OH практически полностью распадаются на ионы:

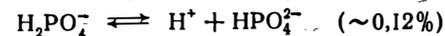


Но так как в результате последней реакции получается очень мало OH⁻-ионов (очень мала концентрация нераспавшихся по первому уравнению молекул NH₄OH), то аммиак в водных растворах * ведет себя как слабое основание с константой ионизации $K_{\text{NH}_4\text{OH}} \approx 1,8 \cdot 10^{-5}$.

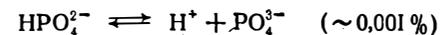
Остановимся еще на особенностях ионизации двух- и многоосновных кислот, а также многокислотных оснований. Как показывают исследования, ионизация таких кислот и оснований протекает по ступеням. Например, ортофосфорная кислота H₃PO₄ сначала отщепляет лишь один ион водорода:



Образовавшиеся при этом анионы H₂PO₄⁻ частично отщепляют еще один ион H⁺:



И, наконец, ионы HPO₄²⁻ отщепляют последний ион водорода:

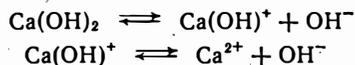


Числа (относящиеся к 0,1 M раствору H₃PO₄) показывают, что в наибольшей степени происходит ионизация по первой ступени; анионы H₂PO₄⁻ ведут себя как гораздо более слабая кислота, а анионы HPO₄²⁻ — как весьма слабая кислота.

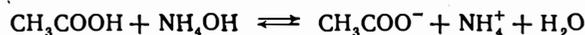
Причина этого ясна: положительные ионы H⁺ труднее отрываются от отрицательно заряженного иона H₂PO₄⁻, чем от нейтральной молекулы H₃PO₄, и еще труднее — от двухзарядного иона HPO₄²⁻. В результате ступенчатой ионизации в не слишком разбавленном растворе H₃PO₄ содержится довольно много анионов H₂PO₄⁻, меньше HPO₄²⁻ и чрезвычайно мало PO₄³⁻.

* Более новые представления о природе кислот и оснований, охватывающие не только водные, но и неводные растворы, излагаются в § 20.

Так же происходит ионизация других многоосновных кислот и многокислотных оснований. У последних ионы OH^- отщепляются постепенно:



В то время как у кислот и оснований наблюдаются весьма большие различия в степенях ионизации, почти все растворимые соли (за единичными исключениями) являются сильными электролитами, т. е. кажущаяся степень их ионизации велика. Это относится и к солям, образованным слабой кислотой и слабым основанием. Например, если пропускать электрический ток через растворы уксусной кислоты или аммиака одинаковых концентраций, то включенная в цепь электрическая лампа горит тускло. Она, однако, сейчас же загорается очень ярко, если эти растворы смешать и погрузить электроды в полученную смесь. Это и понятно, так как из слабо ионизированных соединений NH_4OH и CH_3COOH при смешивании получается хорошо ионизированная соль:



Из всего сказанного выше следует, что к сильным электролитам относятся сильные кислоты и основания, а также почти все растворимые соли. Слабыми электролитами являются слабые кислоты и основания, вода, а также такие соли, как $\text{Hg}(\text{CN})_2$, HgCl_2 и некоторые другие.

§ 16. Константы ионизации слабых электролитов

Рассмотрим ионизацию слабых электролитов на примере уксусной кислоты. Причиной ионизации является притяжение, испытываемое молекулами уксусной кислоты со стороны близлежащих молекул воды. Как известно, молекулы воды построены несимметрично (рис. 28). Вследствие этого «электрические центры тяжести» отрицательных и положительных зарядов в молекуле H_2O не совпадают, а находятся в двух различных точках пространства. Такие молекулы называются *электрическими диполями*. Понятно, что подобные диполи, несмотря на равенство количеств положительного и отрицательного электричества в них, должны заметно влиять (электростатически) на окружающие их частицы. Например, к положительным ионам (или положительным полюсам диполей) они должны поворачиваться своими отрицательными полюсами, а к отрицательным — положительными полюсами. Вследствие подобной ориентации диполей воды создаются силы электростатического притяжения, стремящиеся как бы разо-

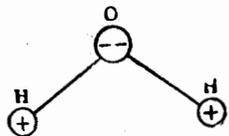
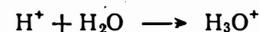


Рис. 28. Схематическое изображение строения молекулы H_2O .

рвать молекулу электролита на составляющие ее ионы и тем самым сильно ослабляющие связь между ними. В результате этого энергия теплового движения оказывается достаточной для того, чтобы такой разрыв происходил, т. е. чтобы ионы становились свободными.

В результате ионизации образуются не собственно ионы, а соединения их с молекулами растворителя. Такие соединения получили общее название *сольватов* ионов; в частности, если растворителем является вода, они называются *гидратами* ионов. Существование сольватов или гидратов в ряде случаев установлено с несомненностью на опыте. В частности, найдено, что свободный ион H^+ (т. е. протон) не может существовать в водных растворах, но, соединяясь с молекулой воды, дает гидрат (H_3O^+), называемый ионом *гидроксония*:



Ион гидроксония может, в свою очередь, гидратироваться дальше. Известно, например, существование частицы $[\text{H}_3\text{O}_4]^+$.

Схема электролитической ионизации показана на рис. 29, где эллипсами с соответствующими обозначениями полюсов изображены диполи воды, а кружками со знаками плюс и минус изображены соответственно H^+ - и CH_3COO^- -ионы, входящие в состав неионизированных молекул уксусной кислоты*.

Ионизация CH_3COOH с образованием H_3O^+ протекает по уравнению:

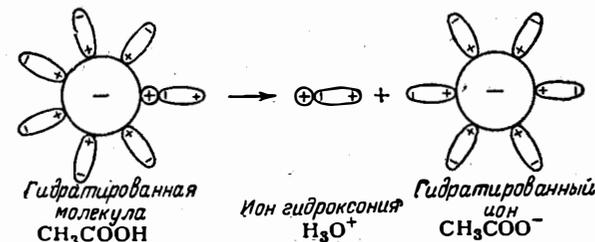
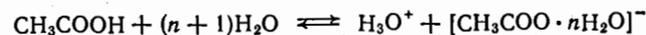


Рис. 29. Схематическое изображение электролитической ионизации молекулы CH_3COOH .

Действительным носителем кислотных свойств является, таким образом, не H^+ -ион, как таковой, а его гидрат, т. е. ион гидроксония.

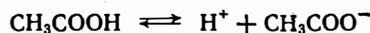
* Здесь приводится несколько упрощенное представление о ионизации CH_3COOH . На самом деле, как уже говорилось выше (см. § 15), в составе молекул CH_3COOH нет готовых H^+ - и CH_3COO^- -ионов. Эти ионы образуются при взаимодействии молекулы CH_3COOH с молекулами воды. В этом и состоит процесс ионизации.

В дальнейшем в уравнениях реакций (в целях упрощения их) будем по-прежнему писать вместо иона гидроксония H_3O^+ ион H^+ . Точно так же не будем показывать наличие гидратной воды и в формулах всех других ионов, тем более, что количество ее точно не известно и меняется в зависимости от условий.

Следовательно, диссоциацию (или ионизацию) надо рассматривать не как чисто физический процесс, а как химическое взаимодействие растворимого вещества с растворителем, ведущее к образованию гидратов или сольватов. Эта мысль была впервые высказана в 1887 г. на заседании Русского физико-химического общества Д. И. Менделеевым, положившим ее в основу своей гидратной теории растворов.

После того как С. Аррениусом была разработана теория электролитической диссоциации, было высказано предположение, что в случае растворения электролитов гидратируются ионы. Это предположение подтвердилось на опыте. Таким образом, было достигнуто объединение теории электролитической диссоциации Аррениуса и гидратной теории Д. И. Менделеева.

Процесс ионизации молекул электролита обратим, сольваты противоположно заряженных ионов, сталкиваясь между собой в растворе и испытывая притяжение благодаря наличию у них разноименных зарядов, могут вновь соединяться, образуя сольваты молекул. Не учитывая гидратную воду, процесс ионизации CH_3COOH можно представить следующим упрощенным уравнением:



Как и всякий обратимый процесс, ионизация приводит к химическому равновесию и должна подчиняться закону действия масс.

Следовательно, можно написать:

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

или в общем виде

$$\frac{C_{\text{K}}C_{\text{a}}}{C_{\text{M}}} = K \quad (1)$$

Здесь C_{K} и C_{a} — соответственно концентрации катиона и аниона, а C_{M} — концентрация неионизированных молекул данного электролита. Величина K называется константой ионизации электролита. Она характеризует склонность электролита к распаду на ионы. В самом деле, из уравнения (1) видно, что чем больше K , тем больше должны быть концентрации ионов C_{K} и C_{a} , т. е. тем сильнее данный электролит ионизирован.

Уравнению константы ионизации легко придать другой вид, заметив, что в случае бинарного электролита, например CH_3COOH , каждая распавшаяся молекула образует по одному катиону (H^+) и одному аниону (CH_3COO^-). Следовательно, если раствор содер-

жит C моль/л уксусной кислоты, а степень ионизации ее равна α , то число ионизированных молей CH_3COOH будет равно $C\alpha$, откуда

$$C_{\text{K}} = C_{\text{a}} = C\alpha$$

Концентрацию неионизированных молекул уксусной кислоты C_{M} получим, вычитая из общей концентрации ее (C) число распавшихся молей ($C\alpha$). Она равна:

$$C_{\text{M}} = C - C\alpha = C(1 - \alpha)$$

Подставляя полученные значения C_{K} , C_{a} и C_{M} в уравнение (1), получим:

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

или

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

Это уравнение выражает закон, известный под названием закона разбавления Оствальда. Он устанавливает зависимость между степенью ионизации слабого электролита и его концентрацией.

Если электролит достаточно слабый и раствор не слишком разбавлен, его степень ионизации α мала и величина $(1 - \alpha)$ мало отличается от единицы.

Для этого случая можно написать:

$$C\alpha^2 \approx K \quad \text{и} \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (3)$$

Отсюда видно, что степень ионизации должна возрастать с разбавлением раствора (т. е. с уменьшением величины C), что и наблюдается на опыте.

Константу ионизации электролита легко вычислить, измерив его степень ионизации α для какой-либо данной концентрации C и подставив эти величины в уравнение (2).

В табл. 4 приведены результаты определений α для уксусной кислоты.

Таблица 4. Степень и константа ионизации уксусной кислоты при различных концентрациях *

Концентрация раствора C , моль/л	Степень ионизации α	Константа ионизации $K = \frac{C\alpha}{1 - \alpha}$
0,2	0,00954 (0,954%)	$1,83 \cdot 10^{-5}$
0,1	0,0136 (1,36%)	$1,88 \cdot 10^{-5}$
0,01	0,0419 (4,19%)	$1,83 \cdot 10^{-5}$
0,005	0,0585 (5,85%)	$1,82 \cdot 10^{-5}$

* Расчет дается упрощенно, без учета коэффициентов активности.

Из таблицы видно, что хотя степень ионизации CH_3COOH увеличивается с уменьшением концентрации кислоты, константа ионизации остается (в пределах погрешностей опыта) постоянной. В такой независимости величины K от концентрации раствора и заключается сущность закона действия масс. Приведенные в табл. 4 числа являются хорошим экспериментальным подтверждением его правильности. В то же время их можно рассматривать как экспериментальное доказательство правильности представлений о равновесии между ионами и неионизированными молекулами в растворах слабых электролитов, которое и определяет поведение последних.

Следует заметить, что в случае двух- и многоосновных кислот в растворе имеется несколько равновесий, отвечающих различным ступеням ионизации их, каждая из которых характеризуется своей константой.

Так, для сероводородной кислоты соответственно ее двум ступеням ионизации



имеем *:

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 8,9 \cdot 10^{-8} \quad \text{и} \quad K_{\text{HS}^-} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1,3 \cdot 10^{-13}$$

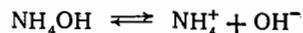
Пользуясь значениями K , легко определить степень ионизации и концентрацию ионов в растворах различных слабых электролитов, как это показано в приводимых ниже примерах.

Пример 1. Вычислить концентрацию OH^- -ионов в 0,1 н. растворе NH_4OH (при 25°C).

Решение. Напишем уравнение константы ионизации NH_4OH :

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

Обозначим искомую концентрацию OH^- -ионов через x и заметим, что по уравнению



на каждый образующийся OH^- -ион в растворе появляется один NH_4^+ -ион.

Отсюда

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = x \quad \text{и} \quad [\text{NH}_4\text{OH}] = C - x$$

где C — общая концентрация NH_4OH в растворе.

Следовательно,

$$\frac{x^2}{C - x} = K_{\text{NH}_4\text{OH}}$$

* Приведенные числа получены для температуры 25°C.

Так как степень ионизации NH_4OH в не очень разбавленных растворах незначительна, то величина x мала по сравнению с C и ею без заметной погрешности можно пренебречь. Поэтому:

$$\frac{x^2}{C} = K_{\text{NH}_4\text{OH}} \quad \text{и} \quad x = [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = \sqrt{K_{\text{NH}_4\text{OH}}C} \quad (4)$$

Подставляя в полученную формулу числовые значения $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ и $C = 0,1$, получим:

$$x = [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-6}} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}$$

Пример 2. Определить степень ионизации NH_4OH в 0,1 н. растворе.

Решение. Подставив числовые значения $K_{\text{NH}_4\text{OH}}$ и C в формулу (3), получим:

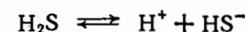
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}{C}} = \sqrt{\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-4}} = 1,33 \cdot 10^{-2} = 1,33\%$$

Если концентрации ионов найдены предварительно (см. пример 1), можно величину α вычислить так *:

$$\alpha = \frac{C_{\text{иониз}}}{C_{\text{общ}}} = \frac{[\text{OH}^-]}{C} = \frac{1,33 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 1,33 \cdot 10^{-2} = 1,33\%$$

Пример 3. Найти концентрацию H^+ - и HS^- -ионов в 0,1 М растворе H_2S (при 25°C).

Решение. Ионы H^+ образуются в основном в результате ионизации H_2S по первой ступени:



Ионизация по второй ступени происходит в такой ничтожно малой степени, что ею можно без заметной погрешности пренебречь. Учитывая это, будем исходить из уравнения:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_{\text{H}_2\text{S}} = 8,9 \cdot 10^{-8}$$

Рассуждая, как в примере 1, получим:

$$x = [\text{H}^+] = [\text{HS}^-] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}}C} = \sqrt{8,9 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1} = \sqrt{8,9 \cdot 10^{-10}} = 9,4 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

§ 17. Смещение ионных равновесий. Действие одноименного иона

Как это следует из закона действия масс, химическое равновесие может быть смещено в ту или иную сторону путем изменения концентрации одного из реагирующих веществ. Подобное

* Через $C_{\text{иониз}}$ обозначена та молярная концентрация NH_4OH , которая находится в растворе в виде ионов (т. е. ионизированная часть NH_4OH). Так как из каждой молекулы NH_4OH получается один OH^- -ион и один NH_4^+ -ион, $C_{\text{иониз}} = [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$.

смещение равновесия можно вызвать и при электролитической ионизации.

Если к раствору уксусной кислоты прибавить какую-либо ее соль, то при этом будет введено много «одноименных» (т. е. одинаковых с одним из ионов данного электролита) ионов CH_3COO^- . Это вызовет нарушение равновесия, выражаемого формулой:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Восстановление нарушенного равновесия происходит в результате соединения H^+ и CH_3COO^- в неионизированные молекулы CH_3COOH . Таким образом, введение в раствор слабого электролита (в данном случае CH_3COOH) какого-либо сильного электролита с одноименным ионом (CH_3COONa , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и т. п.) понижает степень ионизации слабого электролита. При этом концентрация H^+ в растворе уксусной кислоты сильно понижается, вследствие чего кислота в присутствии своей соли ведет себя как гораздо более слабая кислота. Например, CH_3COOH медленно реагирует с металлическим цинком. Если же к раствору CH_3COOH прибавить немного CH_3COONa или $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, то выделение водорода почти совершенно прекратится. Точно так же легко понизить концентрацию OH^- в растворе NH_4OH , прибавляя к нему какую-либо соль аммония, дающую во много раз больше NH_4^+ -ионов, чем их имелось в растворе.

В справедливости этого легко убедиться при помощи следующего опыта. К раствору NH_4OH прибавляют каплю индикатора фенолфталеина, который в растворах щелочей (т. е. в присутствии OH^-) окрашивается в малиново-красный цвет. Перемешав раствор, оставляют часть его для сравнения, к другой части прибавляют немного твердой соли аммония, например $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, и перемешивают, чтобы она растворилась. Окраска раствора становится значительно бледнее, что указывает на уменьшение в нем концентрации OH^- .

При помощи уравнения константы ионизации нетрудно подсчитать, какое изменение концентрации того или иного иона (например, OH^-) в растворе слабого электролита вызывает прибавление к нему определенного количества сильного электролита с одноименным ионом.

Пример. Во сколько раз уменьшится концентрация OH^- в 0,1 н. растворе NH_4OH при прибавлении к нему твердого NH_4Cl до концентрации 1 моль/л.

Решение. Поскольку в предыдущих вычислениях (§ 16, пример 1) концентрация OH^- в 0,1 н. растворе NH_4OH была найдена равной $1,33 \cdot 10^{-3}$, здесь

* Это значение термодинамической константы ионизации уксусной кислоты получено с учетом коэффициентов активности, поэтому абсолютное значение ее несколько отличается от того, которое было показано в табл. 4 (см. стр. 83).

остается вычислить только, какой она будет в смеси NH_4OH с NH_4Cl . Обозначим эту концентрацию OH^- через x .

Концентрация NH_4^+ складывается в данной смеси из двух величин: из x г-ион/л, образующихся при ионизации NH_4OH , и 1 г-ион/л, образующегося при ионизации NH_4Cl (ионизацию его, как сильного электролита, можно считать полной: одна молекула NH_4Cl дает один ион NH_4^+). Следовательно

$$[\text{NH}_4^+] = (1 + x) \text{ г-ион/л}$$

Концентрацию неионизированных молекул NH_4OH найдем, вычитая из общей концентрации аммиака количество молей его, распавшихся на ионы, т. е. x , следовательно, $[\text{NH}_4\text{OH}] = (0,1 - x)$ моль/л. Подставив значения концентраций в уравнение константы ионизации NH_4OH , получим

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{(1 + x)x}{0,1 - x} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

Преобразуя это выражение, можно получить полное квадратное уравнение, решаемое обычным способом.

Однако задачу можно упростить, если обратить внимание на то обстоятельство, что величина x очень мала по сравнению с 1 и 0,1, вследствие чего ею можно пренебречь*. Тогда получим:

$$\frac{1x}{0,1} = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad \text{и} \quad x = 1,76 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/л}$$

Сравнивая результат с приведенной ранее величиной $1,33 \cdot 10^{-3}$, видим, что прибавление NH_4Cl понижает концентрацию OH^- в растворе на

$$\frac{1,33 \cdot 10^{-3}}{1,76 \cdot 10^{-6}}$$

т. е. приблизительно в 750 раз**.

Проделанный опыт (качественно) подтвердил этот вывод.

Возможность очень сильного уменьшения концентрации тех или иных ионов в растворе при введении в него электролита с одноименным ионом широко используется в анализе.

Смещение равновесия ионизации слабого электролита можно вызвать, не только увеличивая концентрацию одного из ионов в растворе, но и понижая ее. Например, можно связывать OH^- -ионы аммиака в неионизированные молекулы H_2O путем введения в раствор какой-либо кислоты, что приведет к ионизации новых молекул NH_4OH . Следовательно, неионизированные молекулы играют как бы роль резерва, пополняющего в результате ионизации убыль

* Пренебрегать малыми величинами по сравнению с гораздо большими можно только тогда, когда эти величины складывают или вычитают, но не умножают или делят.

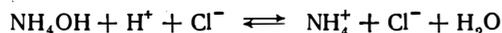
** Это вычисление неточно вследствие присутствия в растворе сильного электролита (NH_4Cl), создающего значительные электростатические взаимодействия между ионами (см. § 19); влияние этих взаимодействий в данном случае не учтено.

ионов в растворе. Таким образом, удаляя из сферы взаимодействия одно из находящихся в химическом равновесии веществ, дают перевес той реакции, в результате которой образуются новые количества этого вещества.

В § 2 было показано, что поскольку реакции, применяемые в анализе, происходят между ионами, их удобнее изображать в виде ионных уравнений. Выведем такое уравнение для рассматриваемой реакции:



Поскольку NH_4OH и H_2O слабые электролиты, они находятся в растворе преимущественно в виде неионизированных молекул. Наоборот, сильные электролиты HCl и NH_4Cl находятся в растворе в виде ионов. Например:



и



Последнее уравнение наглядно показывает, что в результате реакции неионизированные молекулы NH_4OH исчезают из раствора, а NH_4^+ -ионы в нем накапливаются. Точно так же реакция между CH_3COOH и NaOH может быть представлена уравнением:



Из всего сказанного ясно, что при выводе ионных уравнений формулы всех сильных электролитов, находящихся в растворе, необходимо писать в виде ионов, а формулы слабых электролитов и малорастворимых веществ, выпадающих в осадок, или веществ, удаляющихся в газообразном состоянии — в виде молекул. Не пренебрегающие изменений ионы следует опускать.

§ 18. Состояние сильных электролитов в растворах

Ионизация слабых электролитов приводит к химическому равновесию и может быть охарактеризована определенной константой; ионизация сильных электролитов, как показывает опыт, закону действия масс не подчиняется. Это значит, что если определить величины α для разных концентраций какого-либо сильного электролита и подставить их в уравнение

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

то полученные значения K окажутся непостоянными, как это видно из табл. 5 (сравните с данными табл. 4).

Для других сильных электролитов обнаруживается подобное же непостоянство величины K при различных концентрациях. Следовательно, в отличие от слабых электролитов сильные электролиты констант диссоциации не имеют.

Неподчинение растворов сильных электролитов закону действия масс, находящееся в резком противоречии с классической теорией Аррениуса, долго не находило объяснения. Введенная в науку в 1923 г. Дебаем и Гюккелем теория сильных электролитов объясняет их поведение. Ввиду сложности математических расчетов в теории сильных электролитов здесь можно дать об этой теории самое общее представление.

Согласно этой теории сильные электролиты в отличие от слабых ионизированы в растворах практически полностью. В пользу этого помимо их неподчинения закону действия масс говорит также то обстоятельство, что при оптических и спектральных исследованиях растворов сильных электролитов не обнаруживается присутствие в них неионизированных молекул. Это отличает их от растворов слабых электролитов, в которых соответствующие молекулы обнаруживаются.

Примечание. В растворах сильных электролитов могут образовываться ионные ассоциаты или ионные пары, т. е. временные образования из двух или нескольких ионов. Эти образования существуют очень короткое время и быстро распадаются под влиянием диполей воды. Однако в точных расчетах их существованием пренебрегать нельзя.

Наконец, рентгенографическое исследование кристаллов показало, что в твердом состоянии сильные электролиты имеют не молекулярные, а ионные кристаллические решетки. Это обстоятельство особенно убедительно подтверждает гипотезу полной ионизации сильных электролитов в растворах. Действительно, если, например, кристаллы KCl построены не из молекул, а из ионов K^+ и Cl^- , естественно предположить, что и при растворении соли в растворе будут находиться ионы K^+ и Cl^- , а не молекулы KCl . Но если это так, возникает вопрос, почему же в результате измерения электропроводности, осмотического давления, понижения температуры замерзания или повышения температуры кипения растворов этих веществ приходят к заключению о неполной ионизации сильных электролитов. На этот вопрос теория отвечает следующим образом.

Степень ионизации электролитов определяется обычно по электропроводности раствора, которая зависит не только от степени ионизации, но и от скорости движения ионов. Данное количество

Таблица 5. Диссоциация KCl при 18 °С

Концентрация C , моль/л	Степень диссоциации α	Константы диссоциации $K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$
2	0,712	3,52
1	0,756	2,34
0,5	0,788	1,46
0,1	0,862	0,538
0,01	0,942	0,153

ионов перенесет при прочих равных условиях тем больше электричества, чем быстрее эти ионы движутся.

В теории Аррениуса принимается, что скорость движения ионов определяется лишь природой ионов и не зависит от концентрации раствора. Поэтому эффект возрастания эквивалентной электропроводности растворов с разбавлением теория Аррениуса относит только за счет возрастания степени диссоциации α .

Однако трудно допустить независимость скорости движения ионов от концентрации раствора сильного электролита. Ведь при ионизации сильных электролитов образуется весьма много ионов, которые (особенно в более концентрированных растворах) находятся настолько близко друг к другу, что между ними должны действовать силы электростатического притяжения и отталкивания. Действие же этих сил повлечет за собой уменьшение скорости движения ионов, и притом тем более сильное, чем ближе ионы находятся друг к другу, т. е. чем больше концентрация раствора.

Действительно, благодаря межмолекулярным силам каждый ион оказывается окруженным так называемой ионной атмосферой, т. е. противоположно заряженными ионами. Когда на раствор не действуют электрические силы и в нем не происходит диффузии, химических реакций и тому подобных процессов, ионная атмосфера совершенно симметрична, и потому действующие на данный ион силы притяжения взаимно уравновешиваются. Если же в раствор погрузить электроды, соединенные с источником тока, то симметрия будет все время нарушаться, так как ион и его ионная атмосфера будут двигаться в противоположных направлениях

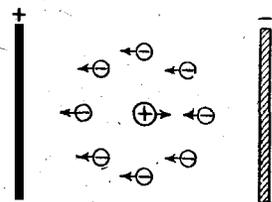


Рис. 30. Схематическое изображение движения ионов при электролизе.

(рис. 30). При этом ионная атмосфера, покидаемая ионом, будет удерживать его и замедлять скорость его движения. Электростатическому торможению подвергаются все ионы на всем пути их движения к соответствующим электродам, так как каждый ион, «вырываясь» из своей ионной атмосферы, попадает в сферу притяжения других ионов, т. е. окружается новой ионной атмосферой, и т. д. Понятно также, что уменьшение подвижности ионов должно быть тем больше, чем плотнее ионная атмосфера, т. е. чем больше концентрация (а также заряды) ионов в растворе.

Исходя из этого, теория сильных электролитов приписывает возрастание эквивалентной электропроводности с разбавлением раствора не увеличению степени ионизации электролита, а возрастанию скорости движения ионов вследствие разрежения ионной атмосферы и уменьшения межмолекулярных сил.

Таким образом, отношение λ/λ_∞ в растворе сильных электролитов не служит мерой их действительного распада на ионы (кото-

рый принимают 100%-ным), а характеризует влияние межмолекулярных сил на способность ионов переносить электричество. Величина α , вычисленная на основании электропроводности соответствующего раствора, представляет для сильных электролитов не истинную, а кажущуюся степень ионизации. В данном случае величина α показывает, что вследствие тормозящего действия межмолекулярных сил соответствующий электролит проводит ток так, как будто не все молекулы его распались в растворе на ионы (как это имеет место в действительности), а лишь часть их, равная α . То же относится и к другим методам определения α , при которых также находят лишь кажущуюся, а не действительную степень ионизации сильного электролита.

Более поздними исследованиями установлено, что допущение о 100%-ной ионизации сильных электролитов не вполне точно. Некоторые факты указывают, что в растворах сильных электролитов присутствуют также и неионизированные молекулы. Однако число их так незначительно (несравненно меньше, чем принималось по теории Аррениуса), что это практически не влияет на свойства растворов. В целях упрощения рассуждений будем в дальнейшем принимать ионизацию сильных электролитов 100%-ной.

§ 19. Активность. Коэффициент активности

Межмолекулярные силы не только понижают электропроводность растворов, но и влияют на осмотическое давление, на температуру замерзания и кипения растворов и на способность ионов к химическим взаимодействиям.

Для оценки этой способности употребляется термин «активность». Под активностью иона (a) понимают ту эффективную, кажущуюся концентрацию его, соответственно которой он действует в химических реакциях. Например, если активность H^+ и Cl^- -ионов в 0,1 н. растворе HCl равна 0,0814, это значит, что данные ионы действуют при химических реакциях так, как если бы концентрация их была не 0,1 г-ион/л, а 0,0814 г-ион/л*. Из сказанного ясно, что активность выражается в тех же единицах, что и концентрация, т. е. в молях или грамм-ионах на 1 л. Отношение активности к действительной концентрации иона называется коэффициентом активности (f_a). Так, в данном случае

$$f_a = \frac{0,0814}{0,1} = 0,814$$

* Приведенное значение активности является средней активностью этих ионов. Она равна: $a = \sqrt{a_+ a_-}$, где a_+ и a_- — активности катиона и аниона.

В общем виде, обозначая активность через a и концентрацию иона через C , имеем:

$$f_a = \frac{a}{C}$$

откуда

$$a = f_a C$$

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

Понятие коэффициента активности впервые ввел датский ученый Н. Бьеррум в 1918 г. Для не слишком концентрированных растворов коэффициенты активности меньше единицы и $a < C$. В случае концентрированных растворов сильных электролитов по причинам, которые здесь не рассматриваются, коэффициенты активности могут принимать значения, большие единицы. Так, в 2 н. и 3 н. растворах HCl они равны соответственно 1,02 и 1,32.

Дальнейшим развитием теории сильных электролитов явился закон ионной силы, открытый американскими учеными Ж. Н. Льюисом и М. Рендалом в 1921 г. Закон этот гласит, что коэффициент активности данного электролита один и тот же во всех разбавленных растворах, имеющих одинаковую ионную силу. Ионная сила раствора (μ) выражается полусуммой произведений концентраций всех присутствующих в растворе ионов на квадрат заряда данного иона:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2)$$

Здесь C_1, C_2, \dots, C_n означают концентрации отдельных присутствующих в растворе ионов, z -ион/л; z_1, z_2, \dots, z_n — их заряды.

Так, ионная сила раствора, являющегося 0,1 М по содержанию HCl и 0,2 М по содержанию CaCl₂, равна:

$$\mu = \frac{1}{2} (0,1 + 0,2 \cdot 2^2 + 0,5) = 0,7$$

Здесь 0,1 — концентрация H⁺; 0,2 — концентрация Ca²⁺ и 0,5 — концентрация Cl⁻; величина z для H⁺ и Cl⁻ равна 1, а для Ca²⁺ она равна 2.

Опыт показывает, что в достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности большинства ионов, имеющих один и тот же заряд, приблизительно одинаковы.

Приближенные значения средних коэффициентов активности приведены в табл. 6.

Математическую связь между ионной силой раствора (μ) и коэффициентом активности нашли в 1923 г. П. Дебай и Е. Гюккель. В зависимости от концентрации растворов эта связь выражается

Таблица 6. Коэффициенты активности *

Ионная сила μ	Коэффициент активности f_a			
	однозарядные ионы	двухзарядные ионы	трехзарядные ионы	четырезарядные ионы
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,89	0,63	0,39	0,19
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,78	0,33	0,08	0,01

* Приведены средние коэффициенты активности, которые для ионов одинакового заряда имеют примерно равное значение. В действительности эти коэффициенты несколько отличаются для различных ионов одинакового заряда, так как имеет значение радиус соответствующего иона, что, в свою очередь, зависит от положения данного элемента в периодической системе Д. И. Менделеева.

различными формулами. Для разбавленных растворов (0,01—0,05 н.) действительна формула:

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

Для более концентрированных растворов (0,1—0,5 н.) формула усложняется:

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

В еще более концентрированных растворах начинается взаимодействие растворенного электролита с молекулами растворителя, образование ионных ассоциатов, полимерных ионов и молекул, и расчет усложняется еще больше. В расчетную формулу приходится вводить эмпирические коэффициенты, физический смысл которых не получил еще законченного объяснения.

Для сильных электролитов концентрацию ионов C вычисляют, исходя из допущения полной ионизации электролитов. Что же касается коэффициента активности f_a , то представляет собой, согласно теории сильных электролитов, меру влияния межионных сил на способность иона к химическим взаимодействиям. Если $f_a < 1$, это значит, что ион стеснен в своих движениях; тогда $a < C$, т. е. данное количество ионов (C г-ион/л) действует так, как если бы их было меньше (a г-ион/л). Если $f_a = 1$, то $a = C$, т. е. ион действует соответственно своей концентрации в растворе. Для сильных электролитов это наблюдается только в очень сильно разбавленных растворах ($\sim 0,0001$ М), где расстояние между ионами настолько велико, что действующие между ними силы практически не играют роли. Точно так же можно не учитывать межионные силы и в случае

не слишком концентрированных растворов слабых электролитов, у которых только ничтожная часть всех молекул распадается на ионы. Для таких растворов можно принять, что $f_a = 1$ и $a = C$.

Согласно учению об активности в уравнение закона действия масс должны входить не концентрации ионов, а их активности. Коэффициенты активности и были первоначально введены в науку как эмпирически находимые множители, позволяющие распространять закон действия масс и на те случаи, для которых он в обычной своей форме неприменим. Физический смысл этих коэффициентов был разъяснен с позиций теории сильных электролитов. Все эти вопросы подробно излагаются в курсах физической химии. Разбавленные растворы слабых электролитов подчиняются с достаточной точностью закону действия масс. Наоборот, активность ионов сильных электролитов обычно сильно отличается от их концентрации, и закон действия масс в его обычной форме оказывается неприменимым. Точно так же нельзя его применять и к слабым электролитам в тех случаях, когда в растворе присутствуют какие-либо посторонние сильные электролиты*.

Из всего сказанного о влиянии межионных сил следует, что коэффициенты активности зависят не только от концентрации данного электролита в растворе, но и от присутствия в нем других электролитов. Значения коэффициентов активности понижаются с возрастанием ионной силы раствора, зависящей от концентраций и зарядов всех присутствующих в растворе ионов.

Обычно в растворе присутствует несколько ионов в концентрациях точно не известных, и пользоваться при расчетах коэффициентами активности чаще всего оказывается невозможным. Поэтому ограничимся применением их в двух-трех примерах, а остальные вычисления будем проводить, заменяя активности ионов концентрациями; при этом для сильных электролитов будем исходить из допущения о полной ионизации их в растворах. Подобное упрощение вполне допустимо, так как в качественном анализе расчеты обычно проводят с целью наглядно иллюстрировать отдельные положения теории и в большой точности нет необходимости. Качественно эти упрощенные вычисления обычно хорошо согласуются с опытом, в других случаях будут сделаны соответствующие указания**.

* Вычисление концентраций ионов слабого электролита в присутствии сильного электролита с одноименным ионом, подобно приведенному в примере на стр. 86, не дает точных результатов, если при этом вместо активностей ионов пользуются их концентрациями. Методику более точного вычисления см. на стр. 95.

** Подробнее о теории сильных электролитов см. Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М., «Химия», 1969; Герасимов Я. И. Курс физической химии. Т. I. М., «Химия», 1970; вычисления с учетом коэффициентов активности см. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Т. I., М., «Химия», 1970.

Пример. Рассчитаем, чему равна активность ионов водорода (a_{H^+}) в растворе, содержащем в 1 л 0,1 моль CH_3COOH и 0,05 моль CH_3COONa . Вследствие присутствия сильного электролита CH_3COONa уравнение константы ионизации уксусной кислоты в его обычной форме

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

не дает точных результатов, так как величина K изменяется с изменением ионной силы раствора. Для получения точных результатов необходимо концентрации заменить активностями:

$$\frac{a_{H^+} a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} = K_a \quad (1)$$

Здесь K_a — так называемая *термодинамическая константа ионизации* уксусной кислоты, равная $1,74 \cdot 10^{-5}$ (при 25 °C). В отличие от обычной (концентрационной) константы ионизации (K_c) величина K_a остается постоянной и в присутствии сильных электролитов.

Решая уравнение (1) относительно a_{H^+} получим:

$$a_{H^+} = K_a \frac{a_{CH_3COOH}}{a_{CH_3COO^-}} = K_a \frac{[CH_3COOH] f_{CH_3COOH}}{[CH_3COO^-] f_{CH_3COO^-}}$$

Коэффициент активности неионизированных молекул (в данном случае CH_3COOH) принимают равным единице, а концентрацию их считают практически равной общей концентрации (здесь 0,1 M). Концентрацию CH_3COO^- -ионов можно принять равной концентрации соли (0,05 M), так как образование их в результате ионизации уксусной кислоты происходит в очень малой степени. Для нахождения коэффициента активности анионов ($f_{CH_3COO^-}$) необходимо вычислить ионную силу раствора (μ). Той небольшой концентрацией H^+ - и CH_3COO^- -ионов, которые образуются в результате ионизации CH_3COOH , можно пренебречь и учитывать лишь концентрации Na^+ и CH_3COO^- образуемых при диссоциации соли. Так как эти концентрации равны общей концентрации соли, т. е. 0,05 г-ион/л

$$\mu = \frac{1}{2} [0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2] = 0,05$$

При ионной силе, равной 0,05, коэффициент активности однозарядных ионов равен 0,81 (см. табл. 6). Следовательно

$$a_{H^+} = 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{0,05 \cdot 0,81} = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

Таким образом, раствор ведет себя при реакциях, в которых участвуют ионы водорода, так, как если бы концентрация их равнялась $4,3 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л.

Для более точных расчетов кроме электростатических сил притяжения между ионами следует учитывать возможность протекания побочных реакций и образования ионов различного состава.

Так, в расчете концентрации S^{2-} в насыщенном растворе H_2S при различной концентрации ионов водорода следует учитывать, что сера образует следующие формы: H_2S , HS^- и S^{2-} . Если обозначить концентрацию каждой из этих форм через $[H_2S]$, $[HS^-]$ и $[S^{2-}]$, то суммарная концентрация серы будет равна:

$$C_S = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] \quad (2)$$

Так как нас интересует концентрация S^{2-} , надо выразить $[HS^-]$ и $[H_2S]$, исходя из соответствующих констант ионизации сероводородной кислоты:

$$K_{H_2S} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \quad \text{и} \quad K_{HS^-} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

Преобразуя вторую константу относительно $[HS^-]$, получаем:

$$[HS^-] = \frac{[H^+][S^{2-}]}{K_{HS^-}} \quad (3)$$

Общая константа ионизации сероводородной кислоты равна произведению первой и второй констант:

$$K_{\text{общ}} = K_{H_2S} K_{HS^-} = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]}$$

отсюда

$$[H_2S] = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{K_{H_2S} K_{HS^-}} \quad (4)$$

Подставляем значения $[HS^-]$ и $[H_2S]$ из уравнений (3) и (4) в уравнение (2):

$$C_S = [S^{2-}] + \frac{[H^+][S^{2-}]}{K_{HS^-}} + \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{K_{H_2S} K_{HS^-}} = [S^{2-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{HS^-}} + \frac{[H^+]^2}{K_{H_2S} K_{HS^-}} \right)$$

откуда

$$[S^{2-}] = C_S \left(\frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{HS^-}} + \frac{[H^+]^2}{K_{H_2S} K_{HS^-}}} \right) \quad (5)$$

Множитель при C_S , заключенный в уравнении (5) в круглые скобки, при данной концентрации ионов водорода есть величина постоянная. Обозначив ее через γ , получим:

$$[S^{2-}] = C_S \gamma_S; \quad \gamma_S < 1 \quad (6)$$

Для точных расчетов в выражение для константы равновесия надо вводить кроме электростатических коэффициентов f еще и коэффициенты γ , учитывающие протекание побочных реакций. В общем случае для реакции



имеется три константы.

Истинная, или термодинамическая, константа K_a остается постоянной для растворов любых концентраций независимо от ионной силы раствора и от протекания побочных реакций:

$$K_a = \frac{a_C a_D}{n_A n_B}$$

Эта константа зависит только от температуры и давления. Концентрационная константа K_C зависит не только от температуры и давления, но и от величины ионной силы раствора и остается постоянной при постоянном значении ионной силы:

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

Взаимосвязь термодинамической и концентрационной констант выражается уравнением:

$$K_a = \frac{[C][D]}{[A][B]} \frac{f_C f_D}{f_A f_B} = K_C \frac{f_C f_D}{f_A f_B}$$

Если в растворе протекают побочные реакции с образованием ионов различного состава (как в приведенном выше примере с сероводородной кислотой), надо вводить соответствующие коэффициенты $\gamma_A, \gamma_B, \gamma_C, \gamma_D$.

Если суммарную концентрацию данного вещества обозначить буквой C (C_A, C_B, C_C, C_D), то так называемая условная константа равновесия будет выражаться уравнением:

$$K_{\text{усл}} = \frac{C_C C_D}{C_A C_B}$$

Взаимосвязь условной и концентрационной констант выражается следующим образом:

$$K_C = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{C_C C_D}{C_A C_B} \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} = K_{\text{усл}} \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B}$$

Условная константа зависит и от ионной силы раствора, и от протекания побочных процессов. Она остается постоянной только при условии постоянства ионной силы раствора и для данной определенной концентрации того иона, который вызывает побочную реакцию (в примере с сероводородной кислотой — для данной определенной концентрации ионов водорода). Общая взаимосвязь всех трех констант выражается уравнением:

$$K_a = K_C \frac{f_C f_D}{f_A f_B} = K_{\text{усл}} \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} \frac{f_C f_D}{f_A f_B}$$

Так как рассчитать коэффициенты γ обычно довольно трудно, ими редко пользуются и учитывают только влияние электростатических сил притяжения и отталкивания ионов, вводя коэффициенты активности f .

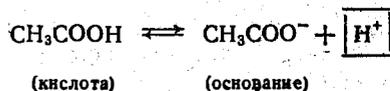
§ 20. Современные взгляды на природу кислот и оснований

Процессы ионизации и диссоциации веществ в растворах объясняются взаимодействием растворенного вещества с молекулами растворителя (в частном случае — с молекулами воды). В результате такого взаимодействия образуются соединения ионов растворенного вещества с ионами или молекулами растворителя. Классическая теория кислот и оснований не может объяснить ряд явлений, которые происходят при растворении данного вещества в различных растворителях. Например, хлорид аммония в водных растворах диссоциирует на NH_4^+ и Cl^- , т. е. ведет себя подобно другим солям; в то же время растворенный в жидком аммиаке он проявляет все типичные свойства кислот вплоть до способности растворять металлы с выделением водорода, хотя H^+ -ионов в этих растворах, очевидно, быть не может. Мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, нейтральная в водных растворах, в жидком аммиаке проявляет свойства кислоты, а в безводной уксусной кислоте — основания. Очень сильная в водных растворах азотная кислота, растворенная в жидкой HF или в безводной H_2SO_4 ведет себя как основание. Подобных фактов, противоречащих теории электролитической диссоциации, можно было бы привести много.

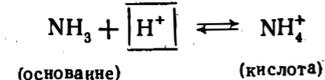
Для объяснения всех этих противоречий было выдвинуто несколько теорий. Наиболее широкое распространение получила протолитическая теория Бренстеда — Лоури, разработанная в 1923 г. Согласно этой теории кислотами являются вещества (ионы или молекулы), способные отдавать протоны (Бренстед назвал их диспротидами). Основаниями являются вещества (ионы или молекулы), способные присоединять протоны (эмпротиды по терминологии Бренстеда). Если условно обозначить протон знаком $\boxed{\text{H}^+}$, то взаимосвязь между данной кислотой и соответствующим ей основанием можно изобразить уравнением:



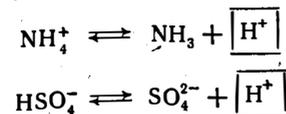
Таким образом, возникает понятие кислотно-основной пары. Это определение является более широким, чем определение кислот и оснований по классической теории. Например, уксусная кислота будет кислотой и по теории Бренстеда, так как она способна отщеплять протоны:



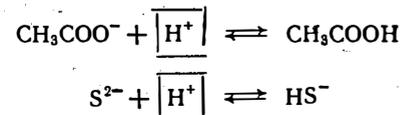
Аммиак будет основанием и по теории Бренстеда, так как он способен присоединять протоны:



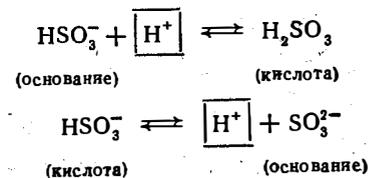
Но, согласно Бренстеду, кислотами являются не только молекулы, но и ионы, которые могут отщеплять протоны:



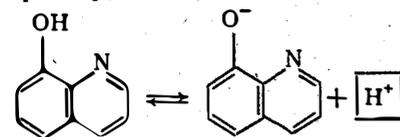
В свою очередь, основаниями должны считаться такие ионы, которые способны присоединять протоны:



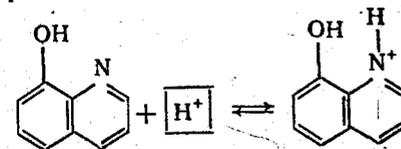
Некоторые ионы или молекулы в зависимости от условий могут быть как кислотами, так и основаниями. Например:



8-Оксихинолин реагирует как кислота в равновесии:

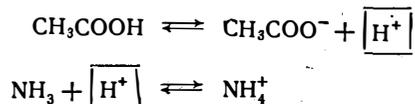


и как основание в равновесии:

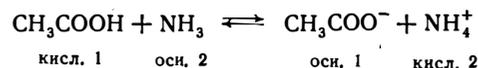


Так как протоны не могут существовать самостоятельно в растворах, процесс отщепления протона от кислоты всегда должен сопровождаться одновременным процессом присоединения этого

протона каким-то основанием. Например, реакцию взаимодействия уксусной кислоты с аммиаком можно представить себе следующим образом:

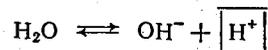


В результате происходит реакция нейтрализации:

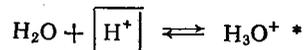


В каждой кислотно-основной паре слабой кислоте соответствует сильное основание, и наоборот. Слабой кислоте CH_3COOH соответствует довольно сильное основание CH_3COO^- , которое достаточно энергично присоединяет протоны. Довольно сильному основанию NH_3 соответствует слабая кислота NH_4^+ . Учитывая сказанное, можно подойти к объяснению тех процессов, которые происходят в растворах.

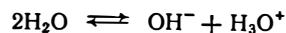
Если растворителем является вода, то тут прежде всего следует обратить внимание на двойственный характер ее как электролита. Вода может быть кислотой:



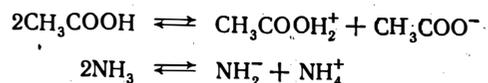
и основанием:



Объединяя эти два уравнения, получим:



Аналогично можно было бы написать:

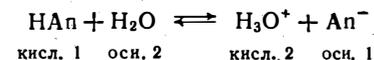


Такие соединения, которые могут быть одновременно и кислотами и основаниями, называются *амфипротными*.

* Написание этих уравнений несколько упрощено: ионы гидроксония, как и другие ионы в водных растворах, также гидратированы; в дальнейшем в учебнике принято упрощенное изображение формул.

В зависимости от того, какая тенденция (к присоединению или к отдаче протонов) превалирует у данного растворителя, он может различно влиять на ионизацию растворенного в нем вещества. Ясно, что кислоты должны при прочих равных условиях ионизировать тем сильнее, чем сильнее выражены основные свойства растворителя, т. е. чем больше его сродство к протону. Наоборот, основания ионизируют тем сильнее, чем меньше сродство растворителя к протону, т. е. чем легче молекулы растворителя отдают протоны.

Можно привести много примеров, подтверждающих справедливость этих выводов. Так, вода представляет собой довольно сильный основной растворитель, имеющий сравнительно большое сродство к протону. Вследствие этого при растворении в ней сильных кислот, подобных HClO_4 , H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , протолитическое равновесие между кислотой (HAn) и растворителем (H_2O)



практически полностью смещено вправо, что отвечает полной ионизации этих кислот в растворе. Разница в способности их отдавать протоны в водных растворах совершенно скрадывается благодаря большой склонности данного растворителя к присоединению протонов.

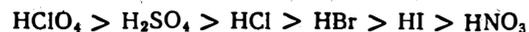
Однако если вместо воды взять растворитель с менее основным характером, например этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, то различие в силе кислот станет заметным. Действительно, в этом растворителе азотная кислота ведет себя уже как умеренно сильная кислота. В растворителях, имеющих меньшее сродство к протону, например в ацетоне CH_3COCH_3 или нитробензоле $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, все сильные в водных растворах кислоты, кроме HClO_4 и H_2SO_4 , становятся умеренно сильными.

Наконец, в растворителе с незначительным сродством к протону, и потому весьма склонном к его отдаче, например, в безводной H_2SO_4 , лишь одна хлорная кислота HClO_4 , имеющая еще меньшее сродство к протону, продолжает вести себя как сильная кислота. Азотная кислота в этом растворителе проявляет свойства основания, так как она отнимает протоны у H_2SO_4 , образуя так называемые ионы нитрония $[\text{NO}_2\text{H}_2]^+$, представляющие собой катионную кислоту, по составу сходную с ионами аммония и гидроксония*. Основаниями в этом растворителе являются органические кислоты, эфиры, спирты и другие соединения.

Обратные отношения наблюдаются в растворителях с основными свойствами. Так, в жидком аммиаке, обладающем более основными свойствами, чем вода, многие очень слабые в водных растворах кислоты становятся довольно сильными.

* Перхлорат нитрония $[\text{NO}_2\text{H}_2]\text{ClO}_4$ выделен в твердом состоянии.

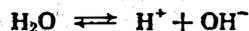
Измерениями, проведенными в растворителях с кислотными свойствами, оказалось возможным установить для кислот, являющихся одинаково сильными в водных растворах, следующий ряд по убывающей способности к отдаче протонов:



Протолитическая теория, позволяющая предвидеть поведение различных веществ не только в водных, но и в неводных растворах, является более общей теорией кислот и оснований, чем воззрения, основанные на теории электролитической диссоциации Аррениуса. Кроме того, эта теория позволяет рассматривать с одной общей точки зрения процессы, которые, по прежним воззрениям, относятся к совершенно различным типам. Таковы реакции нейтрализации, взаимодействие между сильными кислотами и солями слабых кислот или сильными основаниями и солями слабых оснований, гидролиз солей и ионизация кислот и оснований. Протолитическая теория* устанавливает аналогию между протолитическими реакциями и реакциями окисления — восстановления, сущность которых заключается, как известно, в переходе электронов от атомов (ионов) восстановителя к атомам (ионам) окислителя.

§ 21. Ионизация воды. Водородный показатель pH

Реакции, применяемые в аналитической химии, протекают чаще всего в водных растворах. Вода представляет собой слабый электролит, ионизирующий, хотя и весьма незначительно, по уравнению:



Поэтому анализируемый раствор наряду с ионами растворенных веществ всегда содержит H^+ и OH^- , с чем аналитику необходимо считаться.

Степень ионизации воды весьма мала. Так, при 25 °C в 1 л воды распадается на ионы лишь 1 : 10 000 000 (или 10^{-7}) моль** H_2O .

Поскольку из каждой молекулы H_2O при ионизации получается по одному иону H^+ и OH^- , концентрации их в чистой воде равны: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ г-ион/л (при 25 °C).

Как и в случае других слабых электролитов, процесс распада молекул H_2O на ионы может быть охарактеризован соответствующим

* Подробнее см. Рем и Ф. Курс неорганической химии, Т. I, М., Издательский центр «Мир», 1963; Т. II, М., «Мир», 1966; Шарло Г. Методы аналитической химии, М. — Л., «Химия», 1966; Крешков А. П. Основы аналитической химии, Т. II, М., «Химия», 1971.

** Это значение может быть вычислено по электропроводности чистой воды.

щей константой ионизации*:

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

Преобразуем это уравнение, перенеся величину $[\text{H}_2\text{O}]$ в правую часть:

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

Поскольку вода находится в виде неионизированных молекул, любые изменения ее степени ионизации отражаются на концентрации молекул чрезвычайно мало. Поэтому величину $[\text{H}_2\text{O}]$ в приведенном выше уравнении можно считать практически постоянной**. Вместе с тем постоянна и величина $K_{\text{равн}}$. Следовательно, вся правая часть полученного уравнения, а значит и произведение $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ является также величиной постоянной. Эта постоянная называется ионным произведением воды и обозначается $K_{\text{H}_2\text{O}}$. Таким образом, $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$.

При 25 °C в чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$; значит, для этой температуры $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$.

При повышении температуры величина $K_{\text{H}_2\text{O}}$ быстро увеличивается (табл. 7).

Смысл уравнения $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$ заключается в следующем: как бы ни изменялись концентрации ионов H^+ или OH^- их произведение во всяком водном растворе сохраняет приблизительно постоянное значение, равное 10^{-14} при 25 °C.

* Методом электропроводности определяется активность ионов в растворе, поэтому правильнее было бы говорить, что в 1 л чистой воды при 25 °C:

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$$

Так как концентрация H^+ и OH^- чрезвычайно мала (10^{-7}) и, следовательно, мала ионная сила раствора, коэффициенты активности в данном случае близки к единице. Поэтому можно без особой погрешности для чистой воды (в отсутствие сильных электролитов) выражать величину $K_{\text{равн}}$ не через активности, а через концентрации.

** Значение константы ионизации воды нетрудно вычислить. Известно, что 1 л воды весит (при 25 °C) 997 г. Так как молекулярный вес воды равен 18,02, число молей H_2O в 1 л воды при 25 °C равно:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{997}{18,02} = 55,37 \text{ моль}$$

откуда

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{10^{-14}}{55,37} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Таблица 7. Ионное произведение воды K_{H_2O} при различных температурах

Температура, °C	K_{H_2O}	$\sqrt{K_{H_2O}} = a_{H^+} = a_{OH^-}$	Температура, °C	K_{H_2O}	$\sqrt{K_{H_2O}} = a_{H^+} = a_{OH^-}$
0	$0,11 \cdot 10^{-14}$	$0,33 \cdot 10^{-7}$	40	$2,95 \cdot 10^{-14}$	$1,70 \cdot 10^{-7}$
10	$0,30 \cdot 10^{-14}$	$0,54 \cdot 10^{-7}$	50	$5,50 \cdot 10^{-14}$	$2,34 \cdot 10^{-7}$
20	$0,69 \cdot 10^{-14}$	$0,83 \cdot 10^{-7}$	60	$9,55 \cdot 10^{-14}$	$3,09 \cdot 10^{-7}$
25	$1,00 \cdot 10^{-14}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	80	$25,1 \cdot 10^{-14}$	$5,01 \cdot 10^{-7}$
30	$1,48 \cdot 10^{-14}$	$1,20 \cdot 10^{-7}$	100	$55 \cdot 10^{-14}$	$7,41 \cdot 10^{-7}$

Примечание. Строго говоря, постоянным является не произведение концентраций ионов H^+ и OH^- , а произведение их активностей. Поскольку молекулы H_2O ионизируют очень слабо, в чистой воде эти активности практически равны концентрациям ($f_a = 1$). Но в присутствии посторонних электролитов значения $[H^+]$ и $[OH^-]$ заметно отличаются от активностей этих ионов. Однако для упрощения будем пользоваться приближенным значением ионного произведения воды, вычисленным по выведенному уравнению, тем более, что для интересующих нас целей этого вполне достаточно.

Если прибавлением к чистой воде какой-либо кислоты увеличить концентрацию H^+ в растворе, сделав ее больше 10^{-7} , то концентрация OH^- примерно во столько же раз уменьшится и станет меньше 10^{-7} . Следовательно, в кислом растворе

$$[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$$

Точно так же найдем, что в щелочном растворе

$$[OH^-] > 10^{-7} > [H^+]$$

В нейтральных растворах

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

Отсюда всякий водный раствор независимо от того, какова его реакция, должен содержать как ионы H^+ , так и ионы OH^- . Поскольку концентрации их обратно пропорциональны $[H^+] = (K_{H_2O}/[OH^-])$ (как это следует из уравнения $[H^+][OH^-] = K_{H_2O}$), реакцию любого раствора можно охарактеризовать количественно, указав, какова в нем концентрация H^+ . Вместо концентрации H^+ удобнее пользоваться отрицательным логарифмом этой величины, называемым водородным показателем и обозначаемым знаком рН. Таким образом

$$pH = -\lg [H^+]$$

Примечание. Более точно рН определяется как отрицательный логарифм активности H^+ -ионов, т. е. $pH_a = -\lg a_{H^+}$. Если определяют рН в растворе, содержащем значительную концентрацию ионов, т. е. обладающем значительной ионной силой, надо вводить коэффициенты активности.

При $[H^+] = 10^{-4}$ $pH = -\lg 10^{-4} = -(-4) = 4$. Если $[H^+] = 5 \cdot 10^{-10}$, то $pH = -\lg 5 \cdot 10^{-10} = -(0,70 - 10) = 9,30^*$.

Очевидно, что первый раствор (рН 4), поскольку $[H^+]$ здесь больше 10^{-7} , имеет кислую реакцию, реакция второго раствора (рН 10) — щелочная, так как $[H^+]$ в этом случае меньше 10^{-7} .

Следовательно, в кислых растворах $pH < 7$, в щелочных растворах $pH > 7$ и в нейтральных растворах $pH = 7$. Нетрудно также понять, что кислотность раствора растет с уменьшением рН, в то время как щелочность возрастает с его увеличением. Например, при рН 2 реакция раствора более кислая, чем при рН 4, поскольку в первом случае концентрация H^+ -ионов (10^{-2}) в 100 раз больше, чем во втором (10^{-4}). Так же найдем, что при рН 12 реакция раствора более щелочная, чем при рН 9. Действительно, в первом случае концентрация OH^- равна:

$$\frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} = 10^{-2}$$

тогда как во втором случае она равна:

$$\frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5}$$

т. е. в 1000 раз меньше.

Все сказанное выше может быть наглядно изображено при помощи следующей схемы:



Крайние значения рН на этой схеме отвечают концентрации ионов водорода примерно 1 н. раствора HCl ($pH \approx 0$) и 1 н. раствора $NaOH$ ($pH \approx 14$). Конечно, могут быть и более кислые растворы с $pH < 0$ и более щелочные с $pH > 14$. Но кислотность или щелочность этих растворов принято выражать в молях кислоты или щелочи на 1 л раствора.

Наряду с водородным показателем нередко применяют гидроксильный показатель рОН:

$$pOH = -\lg [OH^-]$$

Если уравнение $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ прологарифмировать и затем переменить у логарифмов знаки на обратные, получим:

$$pH + pOH = pK_{H_2O} = 14 \text{ (при } 25^\circ C)$$

где $pK_{H_2O} = -\lg K_{H_2O} = -\lg 10^{-14} = 14$. Отсюда следует, что в любом водном растворе действительно соотношение:

$$pH = pK_{H_2O} - pOH = 14 - pOH \text{ (при } 25^\circ C)$$

* При вычислении рН логарифмы округляют обычно до 0,01.

При решении различных задач нередко приходится пересчитывать $[H^+]$ на рН и обратно. Точно так же иногда приходится вычислять, чему равняется рН раствора какой-либо кислоты или основания и т. д. Познакомимся с подобными вычислениями на примере.

Пример 1. Концентрация H^+ в растворе равна $5 \cdot 10^{-4}$. Вычислить рН и рОН раствора.

Решение. Имеем:

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 5 \cdot 10^{-4} = -(\lg 5 + \lg 10^{-4}) = -(0,70 - 4) = 3,30;$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 3,30 = 10,70$$

Пример 2. Сделать аналогичное вычисление для раствора, в котором $[H^+] = 4,5 \cdot 10^{-11}$.

Решение. Имеем:

$$pH = -\lg 4,5 \cdot 10^{-11} = -(0,65 - 11) = 10,35$$

$$pOH = 14 - 10,35 = 3,65$$

Пример 3. Чему равны концентрации H^+ и OH^- в растворе, рН которого равен 4,87?

Решение.

$$\lg [H^+] = -pH = -4,87 = -(5 - 0,13) = -5 + 0,13$$

откуда

$$[H^+] = 1,35 \cdot 10^{-5}; \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{1,35 \cdot 10^{-5}} = 7,41 \cdot 10^{-8}$$

Пример 4. Чему равен рН 0,003 н. раствора HCl ?

Решение. Как известно, HCl полностью ионизирована. А так как каждая молекула ее дает при ионизации один ион водорода, то $[H^+] = 3 \cdot 10^{-3}$. Следовательно

$$pH = -\lg 3 \cdot 10^{-3} = -(0,48 - 3) = 2,52$$

Пример 5. Чему равен рН 0,05 н. раствора $NaOH$?

Решение. $[OH^-] = C_{NaOH} = 5 \cdot 10^{-2}$

Следовательно

$$pOH = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = -(0,70 - 2) = 1,30$$

$$pH = 14 - 1,30 = 12,70$$

Пример 6. Вывести формулу для вычисления рН раствора слабой одноосновной кислоты (HA_n) и, пользуясь ею, вычислить рН 0,1 М растворов муравьиной кислоты $HCOOH$ и сероводорода H_2S .

Решение. Из уравнения ионизации кислоты HA_n



видно, что ионы H^+ и A_n^- образуются в равных количествах. Следовательно, концентрации их в растворе равны.

Концентрация неионизированной части кислоты (HA_n) равна общей концентрации кислоты в растворе за вычетом концентрации ионизированной части, которая может быть выражена концентрацией одного из ионов, например $[H^+]$.

Тогда $[HA_n] = C_{кисл} - [H^+]$, а $[H^+] = [A_n^-]$.

Подставляем эти выражения в формулу константы ионизации кислоты:

$$K_{кисл} = \frac{[H^+][A_n^-]}{[HA_n]} = \frac{[H^+]^2}{C_{кисл} - [H^+]}$$

Решая это квадратное уравнение относительно $[H^+]$ получаем:

$$[H^+] = -\frac{K_{кисл}}{2} + \sqrt{\frac{K_{кисл}^2}{4} + K_{кисл}C_{кисл}}$$

Если степень ионизации кислоты очень мала и величина $[H^+]$ составляет менее 5% от величины $C_{кисл}$, то можно принять концентрацию неионизированной части кислоты равной общей концентрации кислоты, т. е.

$$[HA_n] = C_{кисл}$$

Тогда уравнение константы ионизации будет иметь вид

$$K_{кисл} = \frac{[H^+]^2}{C_{кисл}}$$

и

$$[H^+] = \sqrt{K_{кисл}C_{кисл}} \quad (1)$$

Чтобы от $[H^+]$ перейти к рН, прологарифмируем это уравнение и переменим знаки у логарифмов на обратные. При этом получим:

$$-\lg [H^+] = -\frac{1}{2} \lg K_{кисл} - \frac{1}{2} \lg C_{кисл}$$

Но $-\lg [H^+]$ есть рН данного раствора. Подобно этому $-\lg K_{кисл}$ обозначают через $pK_{кисл}$ и называют *показателем кислоты*. Вводя эти обозначения, получим:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{кисл} - \frac{1}{2} \lg C_{кисл} \quad (2)$$

Воспользуемся выведенным уравнением для вычисления рН 0,1 н. раствора муравьиной кислоты $HCOOH$ ($K = 1,8 \cdot 10^{-4}$). Для этого вычислим величину pK :

$$pK_{HCOOH} = -\lg 1,8 \cdot 10^{-4} = -(0,25 - 4) = 3,75$$

Следовательно

$$pH = 1,87 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 1,87 + 0,5 = 2,37$$

Подобным же образом для 0,1 н. уксусной кислоты ($K = 1,74 \cdot 10^{-5}$) получим рН 2,88 и т. д.

Вычислим теперь рН насыщенного (0,1 М) раствора H_2S . Сероводородная кислота ионизирует преимущественно по уравнению:



Ионизация по второй ступени идет в такой малой степени, что ее при решении данной задачи можно не учитывать. Для вычисления рН воспользуемся выведенной выше формулой. Подставив в нее числовые значения K и C , получим:

$$pK_{H_2S} = -\lg 8,9 \cdot 10^{-8} = -(0,95 - 8) = 7,05$$

$$pH = 3,52 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 3,52 + 0,5 = 4,02$$

Пример 7. Вывести формулу для вычисления рН растворов слабых оснований и, пользуясь ею, вычислить рН 0,1 н. раствора NH_4OH ($K = 1,76 \cdot 10^{-5}$).

Решение. Исходя из уравнения константы ионизации слабого основания и рассуждая, как в примере 6, получим формулу:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}} \\ \text{pH} &= \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}} \end{aligned} \quad (3)$$

Для 0,1 н. раствора аммиака имеем:

$$\text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} = -\lg 1,76 \cdot 10^{-5} = -(0,25 - 5) = 4,75$$

$$\text{pH} = 14 - 2,37 + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 11,13$$

В дальнейшем при подобных вычислениях значения $\text{p}K$ следует брать из справочников*.

§ 22. Буферные системы

Если в 1 л чистой воды растворить 0,01 моль HCl , то получится 0,01 н. раствор хлороводородной кислоты, концентрация H^+ в котором составляет 10^{-2} г-ион/л. Следовательно, рН раствора уменьшится при этом с 7 до ~ 2 .

Точно так же нетрудно рассчитать (сделайте это!), что при растворении в 1 л воды 0,01 моль едкого натра рН раствора повысится с 7 до ~ 12 . Значит, введение в чистую воду даже сравнительно малых количеств сильной кислоты или щелочи вызывает весьма резкое изменение рН.

Подобные же изменения рН раствора будут наблюдаться и при замене чистой воды растворами NaCl , KNO_3 , CaCl_2 и других солей, образованных анионами сильных кислот и катионами щелочных и щелочноземельных металлов.

Очень резкие изменения рН происходят также и тогда, когда небольшие количества сильной кислоты или щелочи прибавляют к *сильно разбавленным* растворам сильных кислот и щелочей или к довольно концентрированным растворам слабых кислот и оснований. Так, если к 1 л 10^{-5} М раствора HCl , имеющему рН 5, прибавить 0,01 моль HCl , то общая концентрация кислоты в растворе станет равной $10^{-5} + 10^{-2} \approx 10^{-2}$ М, и рН раствора изменится до 2, т. е. уменьшится на 3 единицы. При добавлении к 1 л 10^{-5} М раствора HCl 0,01 моль NaOH концентрация NaOH в растворе станет равной** $10^{-2} - 10^{-5} \approx 10^{-2}$ М. Следовательно, рОН этого

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

** 10^{-5} моль HCl будут нейтрализованы 10^{-5} моль NaOH ; следовательно, чтобы найти концентрацию оставшейся в избытке щелочи в растворе, нужно из общего количества ее (10^{-2} моль) вычесть количество, затраченное на нейтрализацию (10^{-5} моль).

раствора будет ~ 2 , а рН ~ 12 . Значит, от прибавления едкого натра рН раствора в этом случае изменяется на целых 7 единиц.

Совершенно иначе будет изменяться рН при добавлении небольших количеств сильной кислоты или щелочи к смеси слабой кислоты с ее солью*. Действительно, если к 1 л смеси, содержащей, например, CH_3COOH и CH_3COONa в концентрациях, равных 0,1 М, прибавить 0,01 моль HCl , то уже нельзя вызвать столь сильного увеличения концентрации H^+ в растворе, так как эти ионы уже не останутся свободными, а большая часть их будет связана CH_3COO^- -ионами соли в неионизированные молекулы CH_3COOH .

Поэтому рН раствора хотя и изменится, но относительно мало. Соответствующее вычисление (см. ниже) показывает, что рН понизится с 4,76 до 4,67, т. е. всего на 0,09, в то время как в чистой воде это понижение составит 5 единиц.

Если к 1 л данной смеси прибавить 0,01 моль какой-либо сильной щелочи, то OH^- -ионы ее будут сейчас же связаны H^+ -ионами уксусной кислоты. Однако концентрация H^+ -ионов тоже значительно не изменится, так как соотношение концентраций кислоты и ее соли изменится очень мало. Следовательно, рН раствора изменится мало (повысится с 4,76 до 4,84).

Предположим, наконец, что рассматриваемый раствор разбавляют, например, в 100 раз. Казалось бы, что вследствие сильного уменьшения концентрации уксусной кислоты концентрация H^+ -ионов должна тоже сильно уменьшиться. Однако не следует забывать, что с разбавлением раствора соотношение концентраций кислоты и соли остается почти постоянным. Поэтому значение рН остается практически постоянным**.

Итак, присутствие в растворе смеси слабой кислоты с ее солью как бы регулирует концентрацию H^+ -ионов в нем, уменьшая влияние всевозможных факторов, изменяющих рН раствора. Подобные смеси получили название регуляторов или буферных смесей. К буферным смесям принадлежат также смеси слабых оснований с их солями, например $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$, равно как растворы кислых солей или их смесей с другими кислотами или средними солями ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$; $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ и т. п.).

Наконец, буферным действием обладают растворы сильных кислот и щелочей, если концентрации их достаточно велики. Конечно, механизм буферного действия тут совершенно иной, чем в рассмотренных ранее случаях. Дело в том, что при большой концентрации кислоты или щелочи для сколько-нибудь заметного изменения рН раствора нужно и прибавить их сравнительно много.

* Добавленное количество сильной кислоты или щелочи не должно превышать 90% от всего количества присутствующих в смеси компонентов.

** При точных расчетах следует учитывать, что при разбавлении раствора несколько изменяется степень ионизации кислоты даже в присутствии ее соли.

Прибавление же небольших количеств кислоты или щелочи практически не изменяет рН. Так, прибавив к 1 л 0,1 М раствора HCl 0,01 моль NaOH, понижают концентрацию H^+ до 0,1—0,01 = 0,09 г-ион/л. При этом рН раствора повысится с 1 до 1,05, т. е. всего на 0,05 единицы.

Значение рН той или иной буферной смеси нетрудно вычислить.

Смеси слабых кислот и их солей. Рассмотрим смесь слабой кислоты CH_3COOH с ее солью CH_3COONa . Из уравнения константы ионизации уксусной кислоты определяют значение $[H^+]$:

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

Но CH_3COOH — кислота слабая и присутствует в растворе главным образом в виде неионизированных молекул. Кроме того, ионизация кислоты сильно подавлена в присутствии соли с одноименным ионом. Поэтому концентрацию неионизированной части кислоты можно принять равной общей концентрации ее в растворе, т. е. $[CH_3COOH] \approx C_{кисл.}$

С другой стороны, соль CH_3COONa диссоциирована полностью, а CH_3COOH — очень мало, поэтому почти все имеющиеся в растворе анионы CH_3COO^- образуются вследствие диссоциации соли. Поскольку каждая диссоциированная молекула соли дает один CH_3COO^- -ион, очевидно, $[CH_3COO^-] \approx C_{сол.}$

Учитывая сказанное, из приведенного выше уравнения получим:

$$[H^+] = K_{кисл} \frac{C_{кисл}}{C_{сол}} \quad (1)$$

Логарифмируя уравнение (1) и меняя знаки на обратные, получим:

$$- \lg [H^+] = - \lg K_{кисл} - \lg \frac{C_{кисл}}{C_{сол}}$$

или

$$pH = pK_{кисл} - \lg \frac{C_{кисл}}{C_{сол}} \quad (2)$$

где $pK_{кисл} = - \lg K_{кисл}$ — показатель кислоты (см. выше).

Смеси слабых оснований и их солей, например $NH_4OH + NH_4Cl$. В этом случае из уравнения константы ионизации NH_4OH получим:

$$[OH^-] = K_{NH_4OH} \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} = K_{осн} \frac{C_{осн}}{C_{сол}}$$

Отсюда находим:

$$pOH = pK_{осн} - \lg \frac{C_{осн}}{C_{сол}}$$

Но в § 21 было показано, что $pH + pOH = 14$. Следовательно

$$pH = 14 - pOH = 14 - pK_{осн} + \lg \frac{C_{осн}}{C_{сол}} \quad (3)$$

Рассмотрим несколько примеров вычислений по этим формулам.

Пример 1. Вычислить рН буферной смеси $CH_3COOH + CH_3COONa$, содержащей по 0,1 моль каждого из веществ. Показать, как изменяется рН при добавлении к 1 л смеси: а) 0,01 моль HCl; б) 0,01 моль NaOH; в) при разбавлении смеси водой в 100 раз.

Решение. Поскольку для уксусной кислоты $pK = 4,76$, имеем:

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,76$$

Если к 1 л этой смеси прибавить 0,01 моль HCl, то 0,01 моль CH_3COONa превратится в равное число молей CH_3COOH . Следовательно

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,11}{0,09} = 4,67$$

Подобным же образом при добавлении к 1 л раствора 0,01 моль NaOH равное количество молей CH_3COOH будет превращено в CH_3COONa и получим:

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,84$$

Наконец, при разбавлении раствора в 100 раз:

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,001}{0,001} = 4,76$$

Итак, вычисления по формуле (2) подтверждают сказанное выше о способности буферных смесей поддерживать практически постоянный рН при добавлении к ним небольших количеств кислот или щелочей, а также при разбавлении раствора*.

Пример 2. Чему равен рН буферной смеси $NH_4OH + NH_4Cl$, содержащей по 0,1 моль каждого из веществ? Как изменится рН: а) при добавлении к 1 л смеси 0,01 моль HCl; б) при добавлении к 1 л смеси 0,01 моль NaOH; в) при разбавлении смеси водой в 10 раз?

* Для получения более точных результатов при вычислении рН буферных смесей следует исходить из формулы:

$$pH = - \lg a_{H^+} = - \lg [H^+] f_{H^+}$$

Как вычисляется активность ионов H^+ в смеси слабой кислоты с ее солью, было показано в § 19. Найдя a_{H^+} переходят от этой величины к значению рН обычным способом. Например, активность ионов водорода в растворе, содержащем 0,1 моль CH_3COOH и 0,05 моль CH_3COONa в 1 л, была найдена равной $4,3 \cdot 10^{-5}$ (см. стр. 95). Следовательно:

$$pH = - \lg 4,3 \cdot 10^{-5} = -(0,63 - 5) = 4,37$$

При вычислении по приближенному уравнению (2) получили бы рН 4,43. В данном примере ионная сила раствора еще больше, так как концентрация CH_3COONa равна 0,1 моль в 1 л.

Решение'. В соответствии с приведенным выше уравнением (3) имеем:

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 9,25$$

При добавлении 0,01 моль HCl значение $C_{\text{осн}}$ уменьшается до 0,09 М, а $C_{\text{сол}}$ возрастает до 0,11 М.

Следовательно

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,09}{0,11} = 9,15$$

При добавлении 0,01 моль NaOH к 1 л смеси получим:

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,11}{0,09} = 9,33$$

Наконец, при разбавлении раствора в 10 раз имеем*:

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,01}{0,01} = 9,25$$

Пример 3. Выяснить, как изменяется pH смеси $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ при увеличении в 10 раз: а) концентрации CH_3COOH ; б) концентрации CH_3COONa .

Решение. В примере 1 мы видели, что при равных концентрациях кислоты и соли pH смеси равен рК кислоты, т. е. 4,76. Предположим теперь, что концентрацию CH_3COOH в смеси увеличили в 10 раз, т. е. до 1 М.

Тогда

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{1}{0,1} = 4,76 - \lg 10 = 4,76 - 1 = 3,76$$

При увеличении концентрации соли в 10 раз, получим:

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,1}{1} = 4,76 + 1 = 5,76$$

В случае смеси $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ легко найти, что увеличение в 10 раз концентрации NH_4OH будет вызывать увеличение pH на единицу, а увеличение концентрации NH_4Cl — такое же уменьшение pH.

Способность буферных смесей поддерживать практически постоянный pH основана на том, что отдельные компоненты их связывают H^+ - или OH^- -ионы кислот или оснований, вводимых в раствор (или образующихся в результате реакции). Конечно, эта способность не безгранична, предел ее зависит от концентраций компонентов буферной смеси. Например, если к 1 л 0,1 н. аммонийной буферной смеси (т. е. смеси, содержащей $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ в концентрациях, равных 0,1 н.) прибавить больше 0,1 моль HCl

* Как видно из примеров 1 и 2, величина pH буферных смесей, казалось бы, не должна изменяться при разбавлении раствора. В действительности она несколько меняется, что зависит от изменения коэффициентов активности ионов в связи с уменьшением ионной силы раствора при разбавлении. Проводя вычисления с учетом коэффициентов активности, нетрудно подсчитать величину изменения pH при разбавлении. Так, в примере 2 pH возрастает приблизительно на 0,07 единицы.

или NaOH, то в обоих случаях произойдет весьма резкое изменение pH раствора, так как имеющихся в нем количеств NH_4OH или NH_4Cl не хватит на связывание H^+ или OH^- . При этом в растворе останется избыток прибавленной сильной кислоты или щелочи, что и вызовет резкое изменение pH. Вычисление по формуле (3) (см. стр. 111) и опыт показывают, что довольно значительные изменения pH начинаются уже задолго до того момента, когда соответствующий компонент буферной смеси будет полностью израсходован на реакцию (табл. 8).

Таблица 8. Изменение pH аммонийных буферных смесей при добавлении щелочи или кислоты

К 1 л буферного раствора добавлен 1 л раствора NaOH, моль/л	pH		К 1 л буферного раствора добавлен 1 л раствора HCl, моль/л	pH	
	0,1 н. буферная смесь	1 н. буферная смесь		0,1 н. буферная смесь	1 н. буферная смесь
—	9,25	9,25	—	9,25	9,25
0,01	9,33	9,25	0,01	9,16	9,24
0,02	9,42	9,26	0,02	9,07	9,23
0,05	9,72	9,29	0,05	8,77	9,20
0,10	11,12	9,33	0,10	5,12	9,16
0,50	13,30	9,72	0,50	0,70	8,77
1,00	13,65	11,62	1,00	0,35	4,62

Из табл. 8 можно сделать следующие важные выводы.

1. Всякая буферная смесь практически сохраняет постоянство pH лишь до прибавления некоторого определенного количества кислоты или щелочи, т. е. обладает определенной *буферной емкостью*.

Буферной емкостью называют то предельное количество сильной кислоты или щелочи определенной концентрации (выраженной в моль/л или в г-экв/л), которое можно добавить к буферному раствору, чтобы значение pH его изменилось не более чем на единицу.

2. Максимальная буферная емкость наблюдается у тех растворов, которые содержат равные концентрации слабой кислоты и ее соли, или слабого основания и его соли.

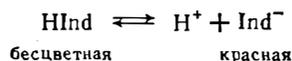
3. Буферная емкость раствора тем больше, чем выше концентрация компонентов буферной смеси. Это видно из сопоставления значений, относящихся к буферным смесям, приведенным в табл. 8.

Так, если хотя бы поддерживать постоянство pH с точностью до 0,5 единицы, то в случае 0,1 н. буферной смеси в 1 л этой смеси можно ввести не больше 0,05 моль сильной кислоты или щелочи.

В случае 1 н. буферной смеси в 1 л этой смеси можно ввести 0,5 моль сильной кислоты или щелочи. Прибавление же 0,05 моль

с образованием неионизированных молекул H_2O . В результате реакция, выражающая равновесие ионизации индикатора, сместится вправо, т. е. в сторону накопления анионов Ind^- , и раствор окрасится в синий цвет.

Изменение окраски других индикаторов объясняется аналогично. Например, у фенолфталеина неионизированные молекулы бесцветны, а анионы окрашены в красный цвет:



Следовательно, от щелочей фенолфталеин должен окрашиваться в красный цвет, а от кислот — обесцвечиваться.

Прибавление к раствору кислоты или щелочи, очевидно, изменяет рН раствора, с чем и связано изменение окраски рассматриваемых индикаторов. Изучение этого вопроса показало, что изменение окраски происходит внутри определенного, характерного для данного индикатора интервала значений рН, называемого *областью перехода* индикатора. Так, лакмус при любых значениях рН, меньше 5, имеет совершенно одинаковую красную окраску. При увеличении рН выше 5 окраска начинает заметно изменяться и при рН 8 становится ярко-синей. Затем как бы ни повышался рН, т. е. сколько бы щелочи ни прибавляли к раствору, окраска его остается такой же синей, как и при рН 8. Интервал рН, равный 5—8, представляет собой область перехода лакмуса. У других индикаторов область перехода отвечает другим значениям рН*. Например, область перехода фенолфталеина отвечает рН 8—10; при рН ≤ 8 этот индикатор бесцветен, а при рН ≥ 10 имеет интенсивно красную окраску. Внутри же области перехода наблюдается постепенное покраснение первоначально бесцветного раствора, которое при рН 10 достигает наибольшей интенсивности.

Простейшим способом определения реакции раствора является испытание его раствором лакмуса или лакмусовой бумагой. Лакмусовая бумага представляет собой полоску фильтровальной бумаги, пропитанную раствором лакмуса, который предварительно подкрашивают добавлением очень малого количества кислоты («красная лакмусовая бумага») или щелочи («синяя лакмусовая бумага»). Если при нанесении на синюю лакмусовую бумагу капли исследуемого раствора она краснеет, то реакция раствора кислая (рН ≤ 5). Посинение красной лакмусовой бумаги от капли исследуемого раствора показывает, что он имеет щелочную реакцию (рН ≥ 8). Если ни та, ни другая бумага не изменяют окраски под влиянием исследуемого раствора, то его считают нейтральным (рН ≈ 7).

* Это зависит от различий в значениях констант ионизации разных индикаторных кислот (или оснований).

Иногда такое приблизительное определение реакции раствора достаточно. Однако в ряде случаев очень важно иметь более точное представление о значении рН раствора. Для этого применяют не один, а несколько различных индикаторов, области перехода которых отвечают различным значениям рН.

Наряду с лакмусом можно применять следующие индикаторы:

Тимоловый синий (рН 1,2—2,8, красный — желтый; рН 8,0—9,6, желтый — синий)*
 Метиловый оранжевый (рН 3,0—4,4, розовый — оранжевый)**
 Метиловый красный (рН 4,4—6,2, красный — желтый)
 Феноловый красный (рН 6,8—8,0, желтый — красный)
 Фенолфталеин (рН 8,2—10,0, бесцветный — красный)

Кроме этих пяти индикаторов можно применять также следующие два:

Метиловый фиолетовый (рН 0,5—3, зеленый — фиолетовый; рН 1,5, синий)
 Тимолфталеин (рН 9,4—10,6, бесцветный — синий)

Сопоставляя действие исследуемого раствора на различные индикаторы (или пропитанную их растворами бумагу), нетрудно приблизительно (с достаточной для качественного анализа точностью) определить рН исследуемого раствора.

Пусть, например, при смешении капли исследуемого раствора в углублении капельной пластинки с каплями растворов индикаторов получены следующие окраски:

Индикатор	Окраска
Тимоловый синий	Желтая
Метиловый оранжевый	Оранжевая (или желтая)
Метиловый красный	Желтая
Феноловый красный	Желтая
Фенолфталеин	Не окрасился

На основании этих результатов можно сделать следующее заключение.

Желтая окраска тимолового синего указывает на то, что рН раствора лежит в пределах 2,8—8,0. Отсутствие покраснения фенолфталеина подтверждает, что значение рН не превышает 8,0. Оранжевая окраска метилового оранжевого свидетельствует о том, что рН $\geq 4,4$, а желтая окраска метилового красного — о том, что рН $\geq 6,2$. Но поскольку феноловый красный окрасился в желтый цвет, рН должен быть меньше 6,8. Следовательно, значение рН лежит в пределах 6,2—6,8, т. е. рН $\approx 6,5$. Применять для испытания все индикаторы, как видно, приходится не всегда. Так, в дан-

* Тимоловый синий имеет две области перехода. При рН 1,2 и менее окраска его красная; при повышении рН до 2,8 она переходит в желтую и остается такой вплоть до рН 8,0. При дальнейшем увеличении рН индикатор постепенно синее и остается синим, начиная с рН 9,6.

** При небольших концентрациях индикатора окраска метилового оранжевого при рН $\geq 4,4$ — желтая.

ном случае можно было бы обойтись без испытания метиловым оранжевым и фенолфталеином. Удобнее всего начинать испытания с применения тимолового синего, так как, если он даст красную окраску ($\text{pH} \leq 1,2$ — сильнокислый раствор) или синюю окраску ($\text{pH} \geq 9,6$ — сильнощелочной раствор), дальнейшие испытания становятся излишними.

Если какой-либо индикатор дает не одну из своих крайних окрасок, а промежуточную между ними, это значит, что pH раствора лежит в пределах области перехода данного индикатора. Например, если вместо желтой или синей окраски тимоловый синий дал получающуюся при их оптическом сложении зеленую окраску, можно сделать заключение, что pH имеет промежуточное значение между 8,0 и 9,6, т. е. около 9. Тот же вывод можно сделать и при получении бледно-розовой окраски фенолфталеина вместо ярко-красной.

Растворы индикаторов можно заменять соответствующей индикаторной бумагой, нанося на нее стеклянной палочкой немного исследуемого раствора и наблюдая появляющиеся при этом окраски.

Применение бумаги требует меньшей затраты раствора и потому более соответствует общему характеру полумикроанализа. Однако окраски получаются менее яркими и, кроме того, несколько изменяются в связи с адсорбцией бумагой растворенных веществ.

Вместо описанного выше набора индикаторов удобнее пользоваться так называемыми «универсальными индикаторами»; это смеси отдельных индикаторов, изменяющие окраску в широком интервале pH .

Например, один из универсальных индикаторов представляет собой смесь пяти различных индикаторов и меняет окраску в интервале pH 2—10 следующим образом:

pH	Окраска	pH	Окраска
2 (и меньше)	красно-розовая	7	желто-зеленая
3	красно-оранжевая	8	зеленая
4	оранжевая	9	сине-зеленая
5	желто-оранжевая	10 (и выше)	фиолетовая
6	лимонно-желтая		

Индикатор можно применять либо в виде раствора, каплю которого смешивают на капельной пластинке с 1—3 каплями исследуемого раствора, либо в виде индикаторной бумаги, пропитанной раствором универсального индикатора и высушенной. К пачке бумаги прилагается цветная шкала, показывающая, какие окраски принимает бумага при различных величинах pH . Определение pH по шкале чрезвычайно просто. Если шкала отсутствует, полезно иметь серию буферных растворов и параллельно с исследуемым раствором действовать универсальным индикатором на эти растворы.

Пользуясь более сложными приемами, можно определять колориметрически pH растворов с точностью примерно до 0,2 единицы pH . Методика определения описывается в учебниках количественного анализа.

При истолковании результатов определения pH растворов следует учитывать, что употребляемая для их приготовления дистиллированная вода не абсолютно чиста, но содержит CO_2 , поглощаемую из воздуха, а также вещества, извлекаемые из стекла сосудов, например Na_2SiO_3 . Вследствие этого pH дистиллированной воды, определяемый на опыте, не отвечает теоретическому значению 7; он обычно несколько меньше (pH 5—6). Если на такой воде готовить растворы нейтральных солей, подобных NaCl , KNO_3 и т. п., то и их pH окажется не равным 7, а будет соответствовать pH воды (т. е. pH 5—6).

Чтобы получить растворы этих солей со строго нейтральной реакцией, необходимо пользоваться либо водой, нейтрализованной до pH 7, либо водой, из которой CO_2 удален путем длительного кипячения. Чтобы вода снова не поглотила CO_2 при охлаждении, содержащий ее сосуд после кипячения закрывают пробкой, сквозь которую пропущена трубка с натронной известью (прокаленная смесь NaOH с CaO). Проходя через эту трубку, воздух очищается от CO_2 ; двуокись углерода поглощается NaOH и CaO , образуя твердые соединения Na_2CO_3 и CaCO_3 . Так же следует защищать от CO_2 и растворы солей, если хотят, чтобы pH их соответствовал теоретическому значению 7. Нужно учесть также, что при длительном хранении растворов pH их может повышаться благодаря извлечению водой из стекла сосуда растворимых силикатов, имеющих вследствие гидролиза щелочную реакцию. Чтобы предотвратить выщелачивание, стенки сосуда изнутри покрывают слоем парафина.

На практике ко всем этим предосторожностям, сильно усложняющим работу, приходится прибегать редко, так как в большинстве случаев они не дают особых преимуществ. Нужно только помнить, что экспериментально найденное значение pH нейтральных растворов может не отвечать теоретическому значению pH 7.

Задачи и вопросы

1. При каких концентрациях H_2 и CO_2 установится равновесие обратной реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$, если исходные концентрации CO и паров H_2O равны соответственно 1 моль и 10 моль в 1 л? Сколько процентов CO окажется в этом случае превращенными в CO_2 ($K = 1$)?

Ответ: $\sim 0,9 \text{ M}$; 90%.

2. В каком направлении сместится равновесие реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, если увеличить концентрацию в газовой смеси: а) водорода, б) аммиака.

3. Повлияет ли на положение равновесия при указанных выше реакциях сжатие смеси газов до половины первоначального объема и если повлияет, то в каком направлении равновесие сместится?

4. Чему равна степень ионизации муравьиной кислоты в 0,5 н. растворе, если известно, что концентрация H^+ в нем равняется 0,01 г-ион/л?

Ответ: $\alpha = 0,02$ (2%).

5. Изменяются ли степень ионизации и константа ионизации синильной кислоты HCN при разбавлении раствора ее водой?

6. По условию задачи 4 вычислите константу ионизации муравьиной кислоты и рассчитайте, какова степень ионизации ее в 1 н. растворе.

Ответ: $K \approx 2 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 0,014$ (1,4%).

7. Чему равна концентрация OH^- в 0,05 н. растворе NH_4OH ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$), содержащем 0,1 моль/л NH_4Cl ? Во сколько раз присутствие NH_4Cl понижает эту концентрацию? Вычисление производите приближенно, без учета коэффициентов активности ионов.

Ответ: $[OH^-] = 9 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л; в присутствии 0,1 моль/л NH_4Cl концентрация OH^- понизится приблизительно в 105 раз.

8. Чему равна ионная сила растворов, содержащих в 1 л: а) 0,1 моль KCl; б) 0,1 моль K_2SO_4 ; в) 0,1 моль $MgSO_4$; г) 0,1 моль $AlCl_3$; д) 0,01 моль K_2SO_4 + 0,01 моль $Al_2(SO_4)_3$?

Ответ: а) 0,1; б) 0,3; в) 0,4; г) 0,6; д) 0,18.

9. Чему равны активности Ca^{2+} - и Cl^- -ионов в 0,02 н. растворе $CaCl_2$?

Ответ: $a_{Ca^{2+}} = 0,0054$; $a_{Cl^-} = 0,0172$.

Указание. При решении этой задачи необходимо прежде всего вычислить ионную силу раствора и по ней путем интерполяции данных табл. 6 найти коэффициенты активности Ca^{2+} и Cl^- .

10. Вычислить активность OH^- -ионов в 0,05 н. растворе NH_4OH , содержащем также NH_4Cl в концентрации 0,1 н., и сравнить с активностью данных ионов в отсутствие соли аммония. Как влияет на величину a_{OH^-} присутствие соли аммония? Найденный результат сравнить с результатом, полученным при приближенном вычислении (см. задачу 7).

Ответ: $a_{OH^-} = 1,17 \cdot 10^{-5}$; присутствие соли аммония в концентрации 0,1 н. понижает a_{OH^-} приблизительно в 80 раз.

Указание. Константу ионизации NH_4OH (термодинамическую) принять равной $1,8 \cdot 10^{-5}$; коэффициенты активности ионов, образующихся при ионизации гидроокиси аммония в отсутствие NH_4Cl , считать равными единице.

11. Чему равен рН растворов, содержащих: а) $2 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л H^+ ? б) 0,008 г-ион/л OH^- ?

Ответ: а) 3,7; б) 11,9.

12. рН растворов равны: а) 2,63; б) 12,45. Чему равны в них концентрации H^+ и OH^- ?

Ответ: а) $[H^+] = 2,34 \cdot 10^{-3}$; $[OH^-] = 4,27 \cdot 10^{-12}$ г-ион/л;
б) $[H^+] = 3,54 \cdot 10^{-13}$; $[OH^-] = 2,82 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л.

13. Чему равны рН: а) 0,005 н. раствора HCl? б) 0,015 н. раствора KOH?

Ответ: а) 2,30; б) 12,18.

14. Чему равны рН: а) 0,02 н. раствора CH_3COOH ($K_{CH_3COOH} = 1,74 \cdot 10^{-5}$); б) насыщенного (при 20°C) $3,8 \cdot 10^{-2}$ М раствора CO_2 ($K_{H_2CO_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$); в) 0,05 н. раствора NH_4OH ?

Ответ: а) 3,22; б) 3,89; в) 10,98.

15. Как изменится рН растворов HCl и KOH при разбавлении их водой в 100 раз?

16. На сколько единиц изменится рН раствора, содержащего NaOH в концентрации 10^{-5} н., при прибавлении к 1 л его 0,001 моль: а) NaOH? б) HCl?

Ответ: а) увеличится на ~2; б) уменьшится на ~6.

17. Раствор содержит 0,056 моль/л NH_4OH и 0,1 моль/л NH_4Cl . Чему равен рН этого раствора и как он изменится при прибавлении к 1 л этого раствора

0,001 моль: а) NaOH? б) HCl? (сравнить ответ с результатом предыдущей задачи).

Ответ: рН 9,00; а) увеличится на 0,01; б) уменьшится на 0,01.

18. Вычислить рН буферных смесей, содержащих: а) 0,01 М CH_3COOH и 0,01 М CH_3COOK ; б) 0,01 М CH_3COOH и 0,5 М CH_3COOK ; в) 0,5 М CH_3COOH и 0,01 М CH_3COOK ($K_{CH_3COOH} = 1,74 \cdot 10^{-5}$).

Ответ: а) 4,76; б) 6,46; в) 3,06.

19. При приготовлении форматной буферной смеси 100 мл 23 н. раствора муравьиной кислоты HCOOH смешали с 3 мл 15 н. раствора NH_4OH . Вычислить рН смеси ($K_{HCOOH} = 2 \cdot 10^{-4}$).

Ответ: рН 2,05.

20. Как изменится рН: а) 0,2 н. ацетатной буферной смеси и б) 0,1 н. ацетатной буферной смеси при прибавлении к 1 л этих смесей по 0,05 моль HCl или NaOH?

Ответ: а) от HCl уменьшится на 0,22, от NaOH — на столько же увеличится; б) от HCl уменьшится на 0,48, от NaOH — на столько же увеличится.

21. Какое заключение о сравнительной величине буферной емкости 0,2 н. и 0,1 н. ацетатных буферных смесей можно сделать из результатов, полученных при решении задачи 20?

22. Каково должно быть отношение концентраций муравьиной кислоты HCOOH и ее соли HCOONa в растворе форматной буферной смеси, чтобы рН его равнялся 2,25? Достаточно ли будет буферная емкость этого раствора?

Ответ: $C_{кисл} : C_{сол} = 31,6$.

23. Сколько миллилитров 0,5 н. раствора CH_3COONa нужно прибавить к 100 мл 2 н. раствора CH_3COOH , чтобы получилась буферная смесь с рН 4,0?

Ответ: 74 мл.

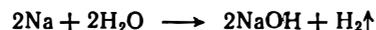
РЕАКЦИИ И ХОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ I ГРУППЫ

§ 24. Общая характеристика I группы

К I аналитической группе катионов принадлежат аммоний NH_4^+ , ионы калия, натрия, магния и некоторых редких элементов. Большинство образуемых ими солей хорошо растворяется в воде. Особенно важна для анализа *растворимость в воде их сульфидов, гидроксидов, карбонатов и хлоридов*, так как это отличает I группу катионов от всех остальных групп (см. табл. 2, стр. 27). Вследствие растворимости этих солей катионы I группы не осаждаются групповыми реагентами других групп, т. е. HCl, H_2S , $(NH_4)_2S$ и $(NH_4)_2CO_3$ и при отделении катионов других групп в виде малорастворимых солей остаются в растворе. Группового реагента, осаждающего все катионы I группы, нет. Так как ионы других групп мешают обнаружению K^+ , Na^+ и Mg^{2+} , при систематическом ходе анализа эти катионы обнаруживают лишь после полного удаления из раствора всех других.

Калий и натрий относятся к элементам I группы периодической системы элементов и представляют собой высокорекреакционные щелочные металлы. Они бурно разлагают воду уже при комнатной температуре, выделяя водород и образуя соответствующие

гидроокиси, например:



Гидроокиси щелочных металлов наиболее сильные щелочи. В водных растворах они полностью ионизированы. Поэтому натриевые и калиевые соли сильных кислот не подвергаются гидролизу* и растворы их имеют нейтральную реакцию; это значит, что рН таких растворов определяется величиной рН воды, применявшейся для их приготовления. Калиевые или натриевые соли слабых кислот более или менее сильно гидролизваны, и растворы их имеют щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

Гидроокись аммония NH_4OH , раствор аммиака в воде, ведет себя как слабое основание. В 1 н. растворе степень ионизации аммиака около 0,4%. Растворы солей аммония сильных кислот поэтому обладают кислой реакцией ($\text{pH} < 7$). Например, рН 1 н. раствора NH_4Cl равен 4,6.

Катионы K^+ , Na^+ и Mg^{2+} (а также Li^+ , Rb^+ и Cs^+ , принадлежащие к I группе катионов) имеют законченные восьми- или двух-электронные оболочки, подобные оболочкам атомов инертных газов. Особняком от других катионов I группы стоит ион Mg^{2+} , который находится во II группе периодической системы и является переходным между катионами I и II аналитических групп, а поэтому может быть причислен как к той, так и к другой из них. Со II группой катионов Mg^{2+} имеет то общее свойство, что его основной карбонат** (MgOH) $_2\text{CO}_3$ малорастворим в воде. Он растворяется, однако, в присутствии солей аммония, а так как осаждение II группы карбонатом аммония ведется в присутствии NH_4Cl , Mg^{2+} в ходе анализа оказывается не в осадке со II группой, а в растворе с I группой. Вследствие этого изучать его удобнее вместе с катионами I группы.

В водных растворах все катионы I группы бесцветны.

При изучении свойств ионов и характерных реакций следует обращать внимание на условия их выполнения (температуру, концентрацию иона, отношение осадка к кислотам и щелочам, т. е. растворимость его, и т. д.). Более подробно о причинах растворимости осадков в кислотах и щелочах речь будет идти в главе IV после изучения правила произведения растворимости. Однако уже при рассмотрении свойств катионов I аналитической группы для выбора оптимальных условий проведения реакций будет обращено особое внимание на способность осадков растворяться в кислотах и щелочах. Поэтому после получения того или иного осадка сту-

* Гидролиз солей рассматривается в § 47 и 48.

** Напомним, что основными солями называются соединения, содержащие кроме ионов металла и кислотного остатка гидроксильные группы. Обычно основные соли образуются при гидролизе средних солей, например $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgOHCl} + \text{HCl}$ (подробнее см. в § 47).

денту предлагается испытать отношение осадка к воздействию различных кислот (минеральных и уксусной), а также исследовать растворимость осадка в щелочах. Соответствующие указания приводятся в тексте при описании характерных реакций ионов.

§ 25. Реакции K^+ -ионов

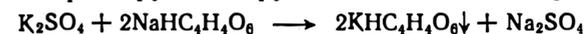
Реакции обнаружения K^+ , основанные на образовании осадков, очень немногочисленны. Важнейшие из них следующие.

1. **Винная кислота** $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и ее кислая натриевая соль — гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ дают с растворами солей калия белый кристаллический осадок гидротартрата калия $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Винная (иначе виннокаменная) кислота — сравнительно слабая органическая кислота. В молекуле ее шесть атомов водорода, но только два из них отщепляются в виде H^+ -ионов, вследствие чего кислота эта является двухосновной*. Она способна образовывать как средние, так и кислые соли. Средние соли калия и натрия винной кислоты (тартраты) $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, а также гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ хорошо растворимы в воде. Наоборот, гидротартрат калия $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ растворим сравнительно мало**, чем и пользуются для обнаружения K^+ :



Аналогично реагируют и другие соли калия, например:

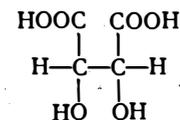


Этого, конечно, и следовало ожидать, так как в реакции участвуют лишь K^+ и $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$. Все остальные ионы могут быть в уравнении опущены. При этом получим ионное уравнение рассматриваемой реакции:



Для изучения реакции берут в коническую пробирку 4—5 капель раствора соли калия (KCl или KNO_3) и прибавляют столько

* Это объясняется наличием в молекуле винной кислоты двух карбоксильных групп ($-\text{COOH}$):



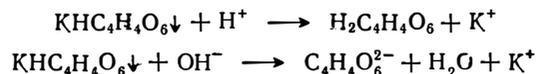
** Из гидротартратов катионов I группы малорастворим также гидротартрат аммония. Тартраты катионов других групп в большинстве случаев малорастворимы в воде, но легко растворяются в присутствии $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ или $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ вследствие образования растворимых комплексных соединений.

же капель раствора $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Перемешивают содержимое пробирки стеклянной палочкой, и если осадок сразу не выпадает, то слегка потирают ею стенки пробирки. Дело в том, что при реакциях осаждения нередко образуются пересыщенные растворы, сравнительно долго не выделяющие осадка. Трение, взбалтывание и тому подобные механические воздействия ускоряют его образование.

Получив осадок, следует изучить его свойства.

1) Установить прежде всего, что он кристаллический. Для этого, закрыв пробирку, перевертывают ее и рассматривают прилипшие ко дну и стенкам кристаллы $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Аморфные (а также очень мелкокристаллические) осадки при подобном испытании легко отстают от стенок пробирки.

2) Испытывают отношение осадка к действию кислот и щелочей. Для этого, взмутив содержимое пробирки, помещают в три углубления капельной пластинки (или в три пробирки) по капле мутной жидкости. На одну из них действуют каплей сильной кислоты (HCl , HNO_3 или H_2SO_4), на другую — каплей щелочи (NaOH или KOH) и на третью — каплей уксусной кислоты. Во всех случаях, кроме последнего, осадок растворяется. Происходящие при этом реакции отвечают уравнениям:



3) К оставшейся части осадка прибавляют 2 капли дистиллированной воды и, перемешивая стеклянной палочкой содержимое пробирки, нагревают ее на водяной бане. При этом осадок также растворяется. Следовательно, растворимость $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ увеличивается с повышением температуры.

Итак, осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ представляет собой белое кристаллическое вещество, растворимое в горячей воде, в сильных кислотах и щелочах, но нерастворимое в слабой кислоте — уксусной. Следует отметить, что $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ растворяется также и в большом количестве холодной воды, и поэтому реакция является сравнительно мало чувствительной (предельное разбавление 1 : 1000).

Эти свойства осадка определяют условия выполнения реакции. Так, осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ не выпадает из горячего раствора, а также из растворов, имеющих сильноокислую или сильнощелочную реакцию. Чтобы убедиться в этом, к 2—3 каплям раствора соли калия прибавляют несколько каплей сильной кислоты или щелочи и пробуют в полученном растворе обнаружить K^+ . Удастся ли это?

Осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ не может, очевидно, выпасть также и в том случае, если концентрация K^+ в растворе мала.

Исходя из результатов всех опытов, можно сделать вывод, что условия реакции обнаружения K^+ с помощью $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ таковы:

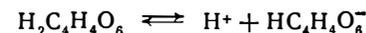
- а) достаточно большая концентрация K^+ в растворе;
- б) ведение реакции на холоду;
- в) слабокислая или нейтральная реакция раствора (рН 4—7).

При анализе нередко приходится самому создавать нужные для течения реакции условия. Если раствор слишком разбавлен, его концентрируют выпариванием. Если раствор имеет щелочную или кислую реакцию, его нейтрализуют до тех пор, пока не получится нужная величина рН. Нейтрализовать щелочные растворы можно любой из имеющихся в лаборатории кислот, лучше всего уксусной, так как избыток ее не помешает выпадению осадка $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Сильнокислые растворы можно нейтрализовать NaOH , но ни в коем случае не KOH , так как с ним вводится в раствор тот ион, который обнаруживают. Вместо NaOH удобнее употреблять ацетат натрия CH_3COONa , который при реакции с присутствующей в исследуемом растворе сильной кислотой образует слабую уксусную кислоту:



Если ацетат натрия ввести в раствор в некотором избытке, то получится ацетатная буферная смесь с рН ≈ 5 (см. § 22). В такой среде осаждение $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ протекает достаточно полно. Та же буферная смесь получается тогда, когда к щелочному исследуемому раствору прибавляют *небольшой* избыток свободной уксусной кислоты.

Выше указывалось, что в качестве реагента на K^+ можно применять вместо $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ винную кислоту, так как при ионизации ее по первой ступени образуются осаждающие K^+ ионы $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$:

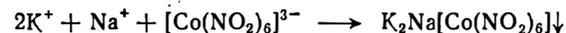


Однако реакция сопровождается в этом случае образованием сильной кислоты:



что делает ее обратимой. Поэтому при выполнении реакции необходимо кроме реагента прибавлять к исследуемому раствору ацетат натрия, образующий при взаимодействии с кислотой ацетатную буферную смесь.

2. Кобальтинитрит натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ дает с растворами солей калия желтый осадок преимущественного состава $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Реагент является комплексной солью кобальта (III), образующей при диссоциации ионы $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, которые и соединяются с K^+ и Na^+ :



Реакцию можно выполнять в пробирке или на капельной пластинке. К капле раствора соли калия прибавляют 1—2 капли

раствора реагента и, если осадок не выпадет, дают постоять. Образуется хорошо различимый осадок ярко-желтого цвета. Этот осадок значительно меньше растворяется в кислотах, чем $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, однако для того, чтобы сделать реакцию более чувствительной, и здесь к кислым растворам следует прибавлять ацетат натрия, pH раствора при этом должен оставаться в пределах 4—5.

В уксусной кислоте осадок нерастворим, так как она слабее азотистой кислоты, входящей в состав комплексного иона $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$:

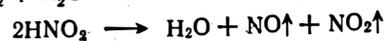
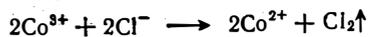
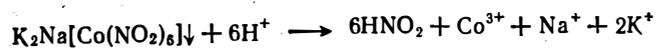
$$K_{\text{HNO}_2} = 5,1 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Комплекс $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ достаточно прочен, количество NO_2^- -ионов, которые переходят из этого комплекса в раствор, очень мало. Той небольшой концентрации ионов H^+ , которые образуются при ионизации уксусной кислоты, недостаточно для образования более сильной азотистой кислоты. Поэтому растворения осадка в уксусной кислоте не происходит.

В сильных минеральных кислотах осадок растворяется с образованием очень непрочной слабой азотистой кислоты, которая легко разлагается. Одновременно кобальт(III) восстанавливается до кобальта(II).

Все эти процессы можно представить рядом уравнений реакций:



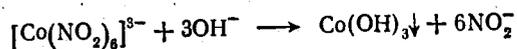
Эти реакции легко объяснить значениями стандартных потенциалов соответствующих окислительно-восстановительных пар:

$$E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^\circ = 1,84 \text{ в}$$

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^\circ = 1,36 \text{ в}$$

$$E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^\circ = 0,94 \text{ в}$$

Таким образом, Co^{III} является более сильным окислителем, чем свободный хлор и азотная кислота, поэтому идет окисление Cl^- до свободного хлора и азотистой кислоты до азотной. Щелочная реакция (pH > 7) совершенно недопустима, так как при действии щелочей реагент разлагается и выпадает темно-бурый осадок $\text{Co}(\text{OH})_3$:



Рассматриваемая реакция более чувствительна, чем реакция с $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (предельное разбавление около 1 : 13 000). Поэтому на практике для обнаружения иона K^+ лучше всего пользоваться этой реакцией. Нужно только иметь в виду, что $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ сравнительно быстро разлагается при стоянии, причем бурая окраска его переходит в розовую (цвет иона Co^{2+}). Такой порозовевший раствор для обнаружения K^+ непригоден.

Ион NH_4^+ дает аналогичный желтый осадок $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Отличие его от соответствующего соединения калия заключается в том, что он разлагается при нагревании. Поэтому реакцию следует проводить при нагревании.

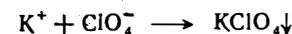
Для устранения мешающего влияния NH_4^+ к раствору добавляют раствор формальдегида, который с NH_4^+ образует гексаметиленetetрамин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (уротропин). Условия проведения реакции описаны в конце главы (см. дробную реакцию на K^+). Остальные катионы первой группы и катионы второй группы проведению этой реакции не мешают.

3. Платинохлористоводородная кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ дает в достаточно концентрированных растворах солей калия желтый кристаллический осадок хлороплатината калия:



Под микроскопом кристаллы осадка имеют вид октаэдров. Ионы NH_4^+ (а также Cs^+ и Rb^+) дают аналогичные осадки.

4. Хлорная кислота HClO_4 дает белый осадок перхлората калия:



Нагревание значительно увеличивает растворимость осадка. Прибавлением этилового спирта растворимость может быть сильно понижена.

5. Микрорекристаллоскопическая реакция. На предметное стекло помещают каплю раствора соли калия и досуха выпаривают ее на микрогорелке или на краю электроплитки (не над спиралью). После остывания сухой остаток обрабатывают каплей реагента на K^+ , состав которого отвечает формуле $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$, и через 1 мин рассматривают выпавшие кристаллы под микроскопом. Образуются характерные кубические кристаллы тройного нитрита состава $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ черного или коричневого цвета (рис. 31). Предельное разбавление 1 : 6600. Ион NH_4^+ образует такие же кристаллы и потому мешает реакции (испытать).

В присутствии NH_4^+ поступают следующим образом: каплю исследуемого раствора высушивают на предметном стекле и обрабатывают несколько раз концентрированной азотной кислотой, каждый раз выпаривая досуха. При этом ион аммония разрушается:



Сухой остаток растворяют в капле дистиллированной воды и проводят реакцию на калий по приведенной выше методике.

Ионы Na^+ и Mg^{2+} с этим реагентом кристаллов не образуют.

6. Капельная реакция. Для обнаружения иона калия капельным методом может быть использовано действие органического реагента, называемого дипикриламином $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2\text{NH}$ (реактив Полуэктова*), образующего с K^+ мелкокристаллический оранжево-красный осадок калиевой соли дипикриламины. Для выполнения реакции на фильтровальную бумагу помещают каплю нейтрального раствора соли калия и сразу же прибавляют каплю

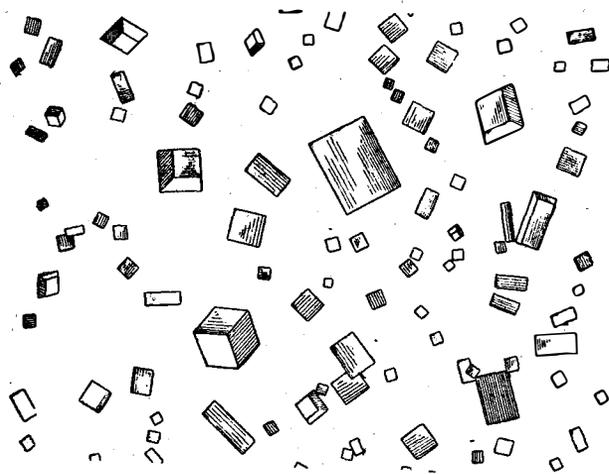


Рис. 31. Кристаллы $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$.

реагента. На бумаге образуется оранжево-красное пятно, не изменяющееся при смачивании 1—2 каплями 2 н. раствора HCl **. При большой концентрации NH_4^+ также образует осадок и потому мешает реакции.

7. Реакция окрашивания пламени. Берут стеклянную палочку со впаянной в нее платиновой проволокой***, конец которой загнут в ушко, убеждаются прежде всего в том, что проволока чистая, т. е. при прокаливании не окрашивает несветящееся пламя горелки. Если окрашивание возникает, смачивают проволочку раствором HCl и прокаливают до тех пор, пока окрашивание не исчезнет.

* Полуэктов Н. С. Калий, 2, 44 (1933).

** Реакцию можно выполнять и в пробирке или на капельной пластинке.

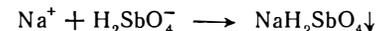
*** Платиновая проволочка может быть заменена нихромовой.

После этого раскаленной проволочкой прикасаются к мелкому порошку соли калия, лучше всего KCl . Проволочку с прилипшими к ней крупинками соли вносят в несветящуюся часть пламени газовой горелки и рассматривают характерное бледно-фиолетовое окрашивание. Твердую соль можно заменить раствором соли калия, но в этом случае реакция удастся хуже. Испытанию сильно мешают соли натрия — они окрашивают пламя в интенсивный желтый цвет, который маскирует фиолетовую окраску пламени. В присутствии солей натрия реакцию проводят с использованием специальной призмы из синего стекла (см. рис. 33).

§ 26. Реакции Na^+ -ионов

Большинство солей натрия хорошо растворимо в воде, поэтому реакции, основанные на образовании малорастворимых соединений, для Na^+ весьма немногочисленны.

1. Дигидроантимонат калия KH_2SbO_4 (кислая калиевая соль ортосурьмяной кислоты H_3SbO_4) дает с растворами солей натрия белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия:



Для выполнения реакции к 2—3 каплям раствора соли натрия нужно прибавить равный объем раствора реагента и потереть стенки пробирки стеклянной палочкой. Убеждаются в том, что осадок кристаллический (важный признак $\text{NaH}_2\text{SbO}_4!$). Для этого раствор оставляют на некоторое время, чтобы осадок успел сформироваться, затем закрывают отверстие пробирки пробкой и перевертывают пробирку. На стенках будут заметны крупные кристаллы кубической формы.

При выполнении рассматриваемой реакции должны соблюдаться следующие условия.

1) *Достаточно большая концентрация соли натрия.* Из разбавленных растворов осадок либо не выпадает совсем, либо выпадает спустя долгое время вследствие довольно значительной растворимости NaH_2SbO_4 и склонности его к образованию пересыщенных растворов. Реакция эта, следовательно, мало чувствительна. Поэтому растворы, разбавленные (или неизвестной концентрации), необходимо предварительно концентрировать выпариванием. Если осадок сразу не выпадает, следует содержимое пробирки оставить на некоторое время и только после этого можно делать заключение об отсутствии Na^+ .

2) *Нейтральная реакция исследуемого раствора ($\text{pH} \approx 7$).* В кислой среде ($\text{pH} < 7$) происходит разложение реагента и образуется белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты HSbO_3 . Реакция протекает по уравнению:



Щелочная среда способствует растворению осадка NaH_2SbO_4 , причем образуется растворимая в воде средняя соль Na_3SbO_4 . Для успешного проведения реакции кислые растворы нейтрализуют KOH , щелочные — CH_3COOH .

Следует помнить, что если нейтрализация раствора выполнена недостаточно точно, то в отсутствие Na^+ может выпасть аморфный осадок HSbO_3 . Нужно научиться отличать его от кристаллического осадка NaH_2SbO_4 . По *выпадению аморфного осадка нельзя делать заключения о присутствии Na^+ в растворе.*

3) *Ведение реакции на холоду**, поскольку растворимость NaH_2SbO_4 (как и в случае $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) сильно возрастает с повышением температуры.

2. **Микрорископическая реакция с уранилацетатом**.** Поместив на предметное стекло каплю исследуемого раствора соли

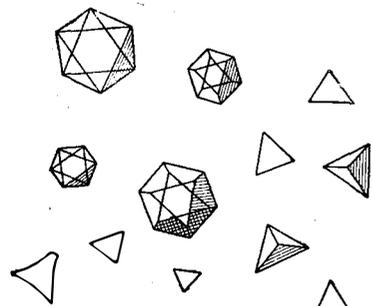


Рис. 32. Кристаллы $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$.

натрия, осторожно выпаривают ее досуха. Сухой остаток после охлаждения обрабатывают каплей раствора уранилацетата $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$ и через несколько минут рассматривают под микроскопом кристаллы $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$ (натрийуранилацетат). Они представляют собой правильные тетраэдры или октаэдры (рис. 32).

Реакция весьма чувствительна (открываемый минимум 0,8 $\mu\text{кг}$ Na^+). В присутствии Mg^{2+} выпадают кристаллы тройной соли состава

$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 3(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, похожие на кристаллы, образуемые натрием.

Реакцию можно провести также с цинкуранилацетатом или никелюранилацетатом, которые образуют с нейтральными или уксуснокислыми растворами солей натрия желтоватый кристаллический осадок, отвечающий формуле



или $\text{NaMe}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Форма кристаллов та же, что и на рис. 32.

Эта реакция значительно чувствительнее реакции с дигидроантимонатом калия (открываемый минимум 12,5 $\mu\text{кг}$ в 1 капле раствора). Кроме того, она специфична для натрия. Присутствие 20-кратных количеств K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ,

* Пресбирку погружают в стакан с холодной водой.

** Уранилом называют ион UO_2^{2+} ; в солях он является катионом.

Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} и Hg^{2+} не мешает обнаружению натрия. Поэтому цинкуранилацетат применяется для обнаружения примеси Na^+ в солях цинка, марганца, железа, свинца, меди и т. п. В присутствии больших количеств K^+ могут образоваться игольчатые кристаллы $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$. Во избежание этого, если в исследуемом растворе присутствует K^+ в высоких концентрациях (при его обнаружении образовался обильный осадок), целесообразно перед испытанием цинкуранилацетатом на Na^+ разбавить раствор в 2—3 раза водой и брать для реакции каплю разбавленного раствора.

Реакция раствора при обнаружении Na^+ должна быть возможно более близка к нейтральной. Кислые растворы предварительно нейтрализуют аммиаком или окисью цинка. В последнем случае избыток взятой окиси цинка удаляют центрифугированием, после чего с каплей центрифугата выполняют реакцию.

3. **Реакция окрашивания пламени.** Летучие соли натрия окрашивают пламя в ярко-желтый цвет. Реакция весьма характерна, ее проводят так же, как аналогичную реакцию калия.

Затем, смешав растворы солей калия и натрия, погружают платиновую (или нихромовую) проволочку в смесь и снова рассматривают окрашивание пламени. Фиолетовая окраска, характерная для калия, в этом случае не видна. Рассматривая пламя через синее стекло или раствор индиго в специальной «индиговой призме» (рис. 33) или склянке, можно и в присутствии натрия обнаружить калий, так как синее стекло или раствор индиго поглощают желтые лучи Na .

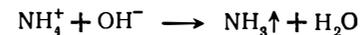
Нужно иметь в виду, что реакция окрашивания пламени солями натрия очень чувствительна: открываемый минимум равен 0,0001 $\mu\text{кг}$. Между тем соединения натрия имеются везде (они присутствуют в пыли, извлекаются водой из стекла посуды и т. д.), поэтому о присутствии измеримых количеств натрия в исследуемом веществе можно заключать лишь по яркому и не исчезающему в течение нескольких секунд желтому окрашиванию пламени.



Рис. 33. Индиговая призма.

§ 27. Реакции NH_4^+ -ионов

1. **Едкие щелочи NaOH , KOH** выделяют из растворов солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



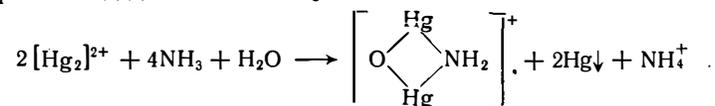
Для выполнения этой реакции помещают на часовое стекло 1—2 капли раствора соли аммония, 3—4 капли раствора щелочи и слегка нагревают. Выделяющийся аммиак можно обнаружить не только по запаху, но и другими способами.

1) Часовое стекло со смесью растворов соли аммония и щелочи накрывают другим таким же *сухим* стеклом, прикрепив к середине вогнутой поверхности его кусочек влажной фильтровальной бумаги, пропитанной раствором фенолфталеина. В полученной таким образом газовой камере (см. рис. 7) индикаторная бумага через несколько минут краснеет, так как выделяющийся при реакции аммиак, растворяясь в воде, образует щелочь (NH_4OH).

Для ускорения выделения аммиака реакцию смесь можно *слегка* подогреть, поместив ее над отверстием водяной бани.

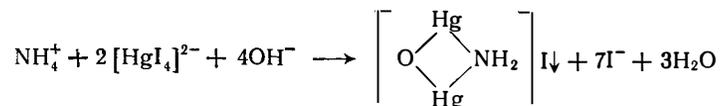
Вместо фенолфталеиновой можно применять также лакмусовую бумагу, которая от аммиака синее; однако перемена окраски в этом случае менее отчетлива.

2) Вместо фенолфталеиновой бумаги можно взять кусочек фильтровальной бумаги, пропитанной раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, которая чернеет под действием NH_3 :



2. Реактив Несслера, т. е. раствор комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ в KOH , образует с растворами солей аммония характерный красно-бурый осадок.

Ионное уравнение реакции:



Очень малые количества (следы) солей аммония вместо красно-бурого осадка дают желто-оранжевое окрашивание. Реакция чрезвычайно чувствительна. Для проведения ее прибавляют к капле разбавленного раствора соли аммония на капельной пластинке 1—2 капли раствора реактива Несслера (реактив берут в избытке по сравнению с количеством присутствующей соли аммония, так как в избытке соли аммония осадок растворим).

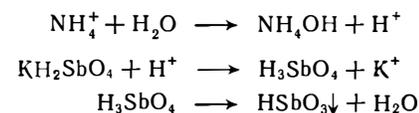
Реактив Несслера содержит щелочь; щелочи же с большинством катионов дают осадки малорастворимых гидроокисей, многие из которых окрашены. Выпадение таких окрашенных осадков может помешать наблюдению окраски осадка, образующегося в присутствии NH_4^+ . Следовательно, реакция эта менее специфична для NH_4^+ , чем реакция с NaOH и KOH . Однако реакция с реактивом Несслера достаточно чувствительна, если проводить ее в газовой камере, поместив на верхнее стекло вместо фенолфталеиновой бумаги каплю реактива Несслера. При этом выделяющийся от действия щелочи NH_3 поглощается каплей, вызывая образование характерного красно-бурого осадка.

Эту реакцию можно проводить и иначе — осадить в пробирке (действием на 2—3 капли раствора избытком NaOH или KOH) гидроокиси металлов, после чего, отцентрифугировав осадок, к отделенному от него центрифугату прибавить реактив Несслера.

3. Отношение NH_4^+ к действию реагентов на K^+ и Na^+ . Изучив важнейшие качественные реакции NH_4^+ , выясним, как он относится к действию реагентов, применяемых при обнаружении K^+ и Na^+ . Это необходимо для понимания систематического хода анализа смеси катионов I группы.

а) $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ дают с NH_4^+ соответствующие осадки, по виду неотличимые от осадков, образуемых K^+ . Убедитесь в этом на опыте *. Следовательно, присутствие NH_4^+ мешает обнаружению K^+ .

б) KH_2SbO_4 при взаимодействии с растворами солей аммония вследствие присущей им (благодаря гидролизу) кислой реакции может выделить белый аморфный осадок HSbO_3 , образующийся по уравнениям:



Следовательно, присутствие NH_4^+ мешает также и обнаружению Na^+ этой реакцией.

Однако, применяя микрокристаллоскопическую реакцию с цинкуранилацетатом, Na^+ можно обнаружить в присутствии NH_4^+ .

4. Отделение иона аммония. Ион NH_4^+ мешает обнаружению K^+ и Na^+ (при реакции с KH_2SbO_4), поэтому: а) присутствие NH_4^+ в растворе следует установить, прежде чем приступить к обнаружению K^+ и Na^+ ; б) если ион NH_4^+ обнаружен, он должен быть полностью удален из раствора.

Для удаления иона аммония обычно пользуются летучестью его солей при нагревании **.

Раствор, из которого хотят удалить NH_4^+ подкисляют концентрированной азотной или хлористоводородной кислотой, досуха выпаривают в фарфоровой чашке (или тигле), после чего сухой остаток прокаливают до полного удаления NH_4^+ (проба с реактивом Несслера).

* Для выполнения реакции с $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ следует брать достаточно концентрированный (насыщенный) раствор NH_4Cl .

** Существует метод анализа катионов I группы, по которому удаление иона аммония достигается связыванием его формальдегидом (см. стр. 146).

С NH_4Cl реакция идет по уравнению:



Из уравнения видно, что это обратимый процесс. При высокой температуре NH_4Cl разлагается на газообразные NH_3 и HCl . Эти газы, улетучиваясь из области высокой температуры, снова соединяются между собой, образуя NH_4Cl . Кристаллики этой соли и образуют тот белый дым, который выделяется при прокаливании хлорида аммония.

Соли калия и натрия улетучиваются значительно труднее солей аммония. Опыт показывает, что получасовое прокалывание KCl и NaCl при 800°C не вызывает заметных потерь их. Однако прокалывание при 1000°C приводит (при работе с дозами полумикроанализа) к почти полному улетучиванию этих солей. Отсюда следует, что при удалении NH_4^+ , слишком сильного и продолжительного прокалывания надо избегать.

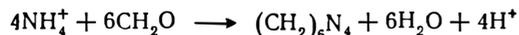
Остаток после прокалывания растворяют в воде и получают раствор, содержащий все имевшиеся катионы, за исключением NH_4^+ .

Если соль аммония образована не хлористоводородной, а какой-либо нелетучей кислотой, например H_3PO_4 , то при прокалывании улетучивается только аммиак, а кислота остается. Понятно, что белого дыма при этом не образуется. Не получается он также и при прокалывании NH_4NO_3 и других солей аммония, образованных кислотами-окислителями, разложение которых происходит иначе; например, в случае NH_4NO_3 реакция идет по уравнению:



Однако какую бы соль аммония мы ни взяли, при прокалывании она всегда улетучится или разложится с образованием летучих продуктов, так что цель операции — удаление NH_4^+ — будет так или иначе достигнута.

При обнаружении K^+ , как уже указывалось выше, можно связывать ион аммония в молекулу органического соединения $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ гексаметилентетрамина (уротропина) прибавлением раствора формальдегида CH_2O :



Реакция протекает достаточно полно при условии снижения концентрации образующихся ионов водорода. Это достигается действием раствора карбоната натрия, который осаждает, кроме того, в виде соответствующих карбонатов (или гидроокисей) катионы всех других групп и Mg^{2+} , если они присутствуют в растворе. Данный способ может быть использован для обнаружения K^+ дробным методом*.

* Починок Х. Н. Дробное открытие калия, ЖПХ, 8, 524 (1935). Описание этого метода — см. стр. 146 (мелкий шрифт).

§ 28. Реакции Mg^{2+} -ионов

Реакции Mg^{2+} довольно сильно отличаются от реакций остальных катионов I группы.

1. **Едкие щелочи** образуют с Mg^{2+} белый аморфный осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



Реакция может быть использована для отделения Mg^{2+} , поскольку гидроокиси остальных металлов I группы хорошо растворимы в воде.

Гидроокись магния растворима в кислотах и солях аммония (убедитесь в этом на опыте), следовательно, в *присутствии* NH_4^+ отделение Mg^{2+} не может быть полным. Иногда при наличии в растворе NH_4^+ осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ может совсем не выпасть. Следующие опыты подтверждают это:

а) к 2 каплям раствора соли магния прибавляют 2 капли насыщенного раствора NH_4Cl и действуют 2 каплями 2 н. раствора аммиака; затем проверяют, выпадает ли осадок;

б) повторяют тот же опыт, но вместо раствора NH_4Cl прибавляют 2 капли воды (чтобы сделать одинаковыми концентрации ионов магния и аммиака в обоих опытах).

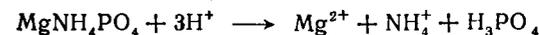
В § 17 было показано, что присутствие NH_4Cl сильно подавляет диссоциацию NH_4OH и тем самым понижает концентрацию OH^- в растворе. Следствием этого и является невыпадение осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в присутствии NH_4Cl . Подробнее это явление будет рассмотрено в § 32. Возможность предупредить образование осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ прибавлением соли аммония в дальнейшем будет не раз использована.

2. **Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4** образует с солями магния в присутствии NH_4OH и NH_4Cl белый *кристаллический осадок* фосфата магния и аммония MgNH_4PO_4 :



Соль аммония прибавляют для того, чтобы при действии аммиака не образовался осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Выполнять эту реакцию лучше в кислом растворе, постепенно понижая его кислотность прибавляемым по каплям NH_4OH . Растворимость MgNH_4PO_4 при этом будет постепенно уменьшаться и тем самым будут созданы условия для медленной кристаллизации, способствующие образованию хорошего, явственно кристаллического осадка.

Осадок MgNH_4PO_4 легко растворим в минеральных кислотах:

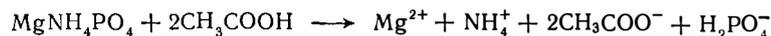


Растворение происходит также при действии уксусной кислоты. Реакция в этом случае идет по уравнению



$$K_{\text{HPO}_4^{2-}} = 4,4 \cdot 10^{-13}$$

или



$$K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

Образование фосфорной кислоты произойти не может, так как это кислота сильная ($K_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,6 \cdot 10^{-3}$). Она сильнее уксусной ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$), которая не может дать в раствор достаточно H^+ для образования неионизированных молекул H_3PO_4 . Для получения правильно образованных кристаллов MgNH_4PO_4 реакцию следует проводить, соблюдая определенные условия.

Смешивают в пробирке 1—2 капли раствора соли магния с 2—3 каплями 2 н. раствора HCl и 1—2 каплями раствора Na_2HPO_4 . После этого прибавляют к раствору по одной капле 2 н. раствор NH_4OH , *перемешивая содержимое пробирки после добавления каждой капли*. Сначала аммиак нейтрализует кислоту с образованием NH_4Cl , нужным для предупреждения выпадения в осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Когда нейтрализация закончится, начинается выпадение характерного *кристаллического* * осадка MgNH_4PO_4 . Прибавление аммиака необходимо продолжать до явственного запаха или до слабощелочной реакции по фенолфталеину (розовая окраска бумаги, отвечающая $\text{pH} \approx 9$). Сильнощелочной реакции следует избегать, так как при $\text{pH} > 10$ вместо MgNH_4PO_4 выпадает малохарактерный осадок $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Из разбавленных растворов осадок выпадает не сразу. Трение стенок пробирки стеклянной палочкой ускоряет его образование. При отсутствии осадка содержимое пробирки оставляют на некоторое время; только после этого можно сделать вывод об отсутствии Mg^{2+} .

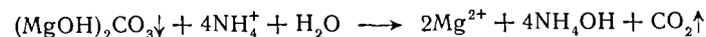
3. Растворимые карбонаты. CO_3^{2-} -ион образует с Mg^{2+} белый аморфный осадок основного карбоната магния $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$, малорастворимый в воде в отличие от Na_2CO_3 , K_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:



Осадок растворим в кислотах и солях аммония, поэтому если вместо Na_2CO_3 в качестве реагента взять $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, то осажде-

* В отсутствие NH_4OH ион Mg^{2+} дает с Na_2HPO_4 малохарактерный аморфный осадок MgHPO_4 .

ние Mg^{2+} не может быть полным вследствие протекания реакции:

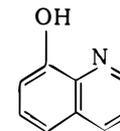


Если увеличить концентрацию соли аммония, прибавляя ее к исследуемому раствору, то осадок $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ совсем не образуется.

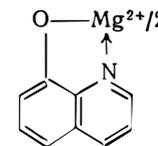
Как уже указывалось (см. § 24), отношение Mg^{2+} к действию $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии NH_4Cl дает основание для отнесения его к I группе катионов, вместе с которыми он оказывается при систематическом ходе анализа.

4. Оксихинолин $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ образует с аммиачными растворами солей магния зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолината магния $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$, представляющий собой малорастворимое внутриккомплексное соединение.

Структурная формула оксихинолина:



Структурная формула его соединения с Mg^{2+} :



Для выполнения реакции к капле раствора соли магния прибавляют по капле растворов NH_4Cl и NH_4OH и действуют каплей 5%-ного спиртового или аммиачного раствора реагента. Ионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ , а также Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} реакции не мешают.

Реакцию следует выполнять при нагревании во избежание выпадения в осадок самого оксихинолина (это часто имеет место при добавлении спиртового раствора оксихинолина к водному раствору соли магния).

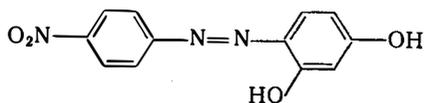
5. Органические красители. Гидроокись магния обладает способностью адсорбировать некоторые органические красители, причем окраска их в адсорбированном состоянии оказывается иной, чем в растворе. Это обстоятельство может быть использовано для обнаружения Mg^{2+} . В качестве реагента применяют, например,

n-нитробензолазорезорцин *, в щелочной среде имеющий красную или красно-фиолетовую окраску; адсорбируясь же гидроокисью магния, он окрашивает ее в темно-синий цвет. Для выполнения реакции к 1 капле раствора соли магния прибавляют 1—2 капли щелочного раствора реагента. В зависимости от количества Mg^{2+} либо образуется синий осадок, либо красно-фиолетовый цвет раствора переходит в синий. Появление желтой окраски раствора указывает на то, что исследуемый раствор имеет слишком кислую реакцию. В таком случае нужно добавить к нему несколько капель раствора щелочи. Ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} , а также Al^{3+} и Mn^{2+} реакции не мешают. Если присутствуют большие количества солей аммония, их следует удалить. Реакция позволяет обнаружить 0,5 мкг Mg^{2+} .

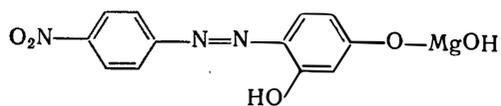
n-Нитробензолазорезорцин окрашивает также гидроокиси никеля, кобальта и кадмия.

Вместо этого реагента можно использовать хинализарин **, который в присутствии малых количеств магния дает в щелочном растворе голубую окраску.

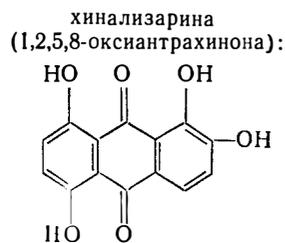
* Структурная формула *n*-нитробензолазорезорцина:



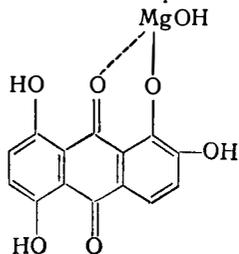
Этот реагент известен под названием магнезон I. В настоящее время часто применяют *n*-нитробензолазо- α -нафтол, или магнезон II. Он также образует с Mg^{2+} в щелочной среде адсорбционное соединение синего цвета. Структурная формула осадка магнезон I — Mg:



** Структурные формулы:



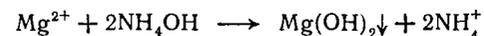
соединения хинализарина с Mg^{2+} :



а в присутствии значительных его количеств, адсорбируясь выпадающей гидроокисью магния, дает осадок василькового цвета. В отсутствии магния раствор окрашивается в красно-фиолетовый цвет.

6. Капельная реакция основана на том, что гидроокись магния, частично растворяясь в воде, создает $pH \approx 10$, при котором фенолфталеин имеет ярко-красную окраску.

Для выполнения реакции на полоску фенолфталеиновой бумаги наносят каплю исследуемого раствора и каплю 2 н. раствора аммиака. Бумага окрашивается в красный цвет, что зависит как от присутствия избытка NH_4OH , так и от образования гидроокиси магния:



Далее, держа бумагу над пламенем, осторожно высушивают ее. При этом аммиак и вода улетучиваются и красная окраска исчезает. Если теперь обработать бумагу каплей воды, то в присутствии

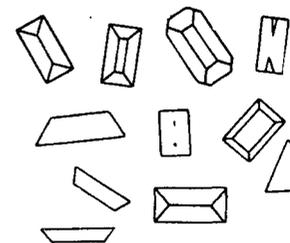


Рис. 34. Кристаллы $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, образующиеся при медленной кристаллизации.

Mg^{2+} она снова покраснеет вследствие частичного растворения $Mg(OH)_2$; в отсутствие Mg^{2+} бумага останется бесцветной.

Рассмотренная реакция позволяет обнаруживать Mg^{2+} в присутствии K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . Катионы III, IV и V групп должны быть предварительно удалены. Ионы NH_4^+ , присутствие которых препятствует выпадению осадка $Mg(OH)_2$, должны также отсутствовать.

7. Микрорископическая реакция. Обнаружение Mg^{2+} микрорископическим путем проводят, пользуясь также реакцией образования $MgNH_4PO_4$, которая была рассмотрена выше. На рис. 34 изображены кристаллы этой соли, получающиеся при медленной кристаллизации из разбавленных растворов. При быстрой кристаллизации из более концентрированных растворов или из растворов, содержащих большое количество солей аммония, они выделяются в виде звездочек или дендритов, т. е. древовидных образований (рис. 35).

Каплю аммиачного раствора соли магния, содержащего немного NH_4Cl , помещают на предметное стекло. Затем вводят в каплю

кристаллик $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и рассматривают образовавшиеся кристаллы под микроскопом. Предельное разбавление 1 : 83 000. Соли калия, натрия и аммония реакции не мешают.



Рис. 35. Кристаллы $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, образующиеся при быстрой кристаллизации.

8. Отношение Mg^{2+} к реагентам на K^+ и Na^+ . Познакомившись с важнейшими реакциями иона Mg^{2+} , посмотрим, как он относится к реагентам, применяемым для обнаружения ионов K^+ и Na^+ .

1) $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и $\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ осадков с Mg^{2+} не дают. Следовательно, Mg^{2+} обнаружению K^+ не мешает.

2) KH_2SbO_4 образует с Mg^{2+} белый кристаллический осадок $\text{Mg}(\text{H}_2\text{SbO}_4)_2$, по виду неотличимый от NaH_2SbO_4 . Следовательно, для обнаружения Na^+ реакцией с KH_2SbO_4 нужно предварительно отделить Mg^{2+} . Вместо этого удобнее пользоваться микрокристаллоскопической реакцией на Na^+ , которой Mg^{2+} не мешает.

Вместо этого удобнее пользоваться микрокристаллоскопической реакцией на Na^+ , которой Mg^{2+} не мешает.

§ 29. Анализ смеси катионов I группы

В табл. 9 сопоставлено действие важнейших реагентов на катионы I группы. Жирным шрифтом выделены наиболее характерные реакции или свойства катионов, используемые для их обнаружения или отделения. Тире означает отсутствие осадка (или окрашивания).

Таблица особенно наглядно подчеркивает выводы, к которым мы пришли при изучении реакций катионов I группы: а) NH_4^+ мешает обнаружению K^+ и Na^+ (реакцией с KH_2SbO_4); б) обнаружению NH_4^+ и Mg^{2+} другие катионы I группы не мешают; в) K^+ может быть обнаружен в присутствии Na^+ и Mg^{2+} ; г) удаление NH_4^+ из раствора достигается выпариванием и последующим прокаливанием, а Mg^{2+} — осаждением в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$ действием щелочи.

Ход анализа смеси катионов I группы подробно описан ниже.

Приступая к выполнению анализов, необходимо иметь в виду, что цель их заключается не только в обнаружении элементов (ионов), присутствующих в исследуемом веществе, но и в решении вопроса о том, какие из них являются главными составными частями вещества и какие присутствуют в качестве примесей. При реакциях мокрым путем об этом легко судить по количествам вы-

падающих осадков или интенсивности окраски образующихся ионов или соединений.

Реакции окрашивания пламени не дают возможности делать подобных заключений, а сделать их бывает очень важно для того, чтобы выбрать наиболее подходящие методы количественного анализа вещества.

Поэтому, несмотря на то что при анализе катионов I группы Na^+ и K^+ можно было бы обнаружить дробным методом (реакцией окрашивания пламени), довольствоваться только этой реакцией нельзя. Катионы Na^+ и K^+ необходимо обнаружить обязательно реакциями мокрым путем, применяя реакцию окрашивания пламени в качестве поверочного испытания. Не следует слишком полагаться на эту реакцию также и потому, что иногда (например, при обнаружении Na^+) на основании ее легко допустить ошибку вследствие чрезвычайной большой чувствительности данной реакции.

Прежде чем обнаруживать отдельные ионы, необходимо приблизительно определить величину pH исследуемого раствора, поскольку создание надлежащей реакции среды является одним из важнейших условий выполнения аналитических реакций. Кроме того, это определение дает некоторые представления о составе исследуемого раствора. Например, слабокислая реакция указывает на возможность присутствия в растворе NH_4^+ , а также Mg^{2+} . При сильноокислой реакции (pH \approx 2) приходится заключить, что в растворе присутствуют кислые соли, например, NaHSO_4 , или свободные кислоты, а при сильнощелочной реакции — что в нем присутствуют свободные щелочи либо калиевые или натриевые соли слабых кислот (K_2CO_3 или Na_2CO_3). Результат определения pH раствора должен быть вместе с соответствующими выводами занесен в отчет о выполнении анализа и вместе с остальными результатами сообщен руководителю.

1. Определение pH раствора с помощью набора индикаторов или универсального индикатора.

2. Обнаружение NH_4^+ . Анализ следует начинать с обнаружения аммония, присутствие которого мешает обнаружению K^+ и Na^+ ; K^+ и Na^+ , напротив, обнаружению NH_4^+ не мешают, так как при нагревании со щелочью аммиак может в условиях анализа образоваться только из соли аммония.

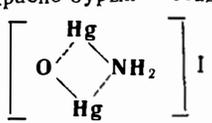
Для обнаружения NH_4^+ 1—2 капли исследуемого раствора обрабатывают в газовой камере 2—4 каплями 2 н. раствора NaOH в присутствии влажной фенолфталеиновой (или красной лакмусовой) бумаги и нагревают на водяной бане.

Покраснение фенолфталеиновой (или посинение лакмусовой) бумаги указывает на присутствие аммония*.

* Можно взять также бумагу, смоченную раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, которая от аммиака чернеет.

Таблица 9. Реакции катионов I группы

Реагенты	Катионы			
	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺
NaHC ₄ H ₄ O ₆	Белый кристаллический осадок KHC₄H₄O₆	—	Белый кристаллический осадок NH ₄ HC ₄ H ₄ O ₆	—
Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]	Желтый кристаллический осадок K₂Na[Co(NO₂)₆]	—	Желтый кристаллический осадок (NH ₄) ₂ Na[Co(NO ₂) ₆]	—
KH ₂ SbO ₄	—	Белый кристаллический осадок NaH₂SbO₄	Белый аморфный осадок HSbO ₃	Белый кристаллический осадок Mg(H ₂ SbO ₄) ₂
(CH ₃ COO) ₂ Zn + + (CH ₃ COO) ₂ UO ₂ + + CH ₃ COOH	— *	Желтоватый кристаллический осадок цинк-натрий-уранилацетата **	—	—

KOH, NaOH	—	—	Выделение NH ₃	Белый аморфный осадок Mg(OH) ₂
Реактив Несслера K ₂ [HgI ₄] + KOH	—	—	Красно-бурый осадок 	Белый аморфный осадок Mg(OH) ₂
Na ₂ HPO ₄ + NH ₄ OH + + NH ₄ Cl	—	—	—	Белый кристаллический осадок MgNH ₄ PO ₄
Оксихинолин	—	—	—	Зеленовато-желтый осадок Mg(C ₉ H ₆ ON) ₂
<i>m</i> -Нитробензолазо- резорцин или хина- лизарин	—	—	—	Синий осадок или ок- рашивание
(NH ₄) ₂ CO ₃ + + NH ₄ OH + NH ₄ Cl	—	—	—	—
Отношение солей к прокаливанию	Малолетучи	Малолетучи	Летучи	Малолетучи
Окрашивание пламе- ни	Фиолетовое	Желтое	—	—

* При большой концентрации K⁺ может образоваться осадок CH₃COOK · (CH₃COO)₂UO₂.

** CH₃COONa · (CH₃COO)₂Zn · 3(CH₃COO)₂UO₂ · 9H₂O.

Параллельно с этим испытанием можно также на 1 каплю раствора подействовать 2—3 каплями реактива Несслера. Образование красно-бурого осадка подтверждает * присутствие NH_4^+ .

3. Обнаружение Mg^{2+} может быть выполнено и дробным методом, так как остальные катионы I группы обнаружению Mg^{2+} не мешают. Для этого к 2—3 каплям раствора прибавляют 2 н. раствор HCl до кислой реакции, 1—2 капли раствора Na_2HPO_4 и по каплям раствор NH_4OH . Прибавление NH_4OH проводят при перемешивании и продолжают до появления щелочной реакции или явственного запаха аммиака. Если осадок сразу не выпадает, раствор выдерживают некоторое время. Белый *кристаллический* осадок MgNH_4PO_4 указывает на присутствие Mg^{2+} . Вместо этой реакции можно с каплей раствора проделать капельную или микрокристаллоскопическую реакцию на Mg^{2+} или обнаружить его реакциями с хинализарином или оксихинолином (см. § 28, п. 4 и 5).

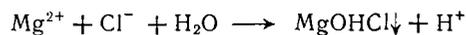
4. Удаление NH_4^+ . Если NH_4^+ присутствует **, его необходимо перед обнаружением K^+ удалить. Для этого 12—15 капель исследуемого раствора помещают в микротигель или в маленькую фарфоровую чашку, подкисляют концентрированной HNO_3 или HCl , выпаривают досуха и затем прокаливают до полного удаления солей аммония. Чтобы убедиться в этом, собирают немного сухого налета из тигля (или чашки) в коническую пробирку, разбавляют 2—3 каплями дистиллированной воды и прибавляют 2—3 капли реактива Несслера. Появление оранжево-бурого осадка или желтого окрашивания указывает, что NH_4^+ удален не полностью. Тогда снова обрабатывают сухой остаток в тигле (или чашке) концентрированной HNO_3 или HCl , выпаривают и прокаливают. Эту операцию повторяют несколько раз до тех пор, пока проба на NH_4^+ не станет отрицательной. Добившись полного удаления NH_4^+ , переносят раствор в коническую пробирку и, если он содержит муть или осадок, образованный MgOHCl , отделяют центрифугированием и отбрасывают ***. Центрифугат исследуют, как описано ниже.

Удаление аммония при анализе катионов I группы может быть достигнуто превращением его в $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Затем K^+ обнаруживают одной из характерных для него реакций (см. § 25); Na^+ при этом

* Реактив Несслера кроме $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ содержит KOH , поэтому с солями магния он дает белый осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

** В систематическом ходе анализа после осаждения из раствора катионов II группы NH_4^+ оказывается введенным в него с $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4OH и NH_4Cl .

*** Этот осадок образуется в результате гидролиза Mg^{2+} при выпаривании раствора, содержащего MgCl_2 :



необходимо обнаруживать в отдельной порции раствора микрокристаллоскопической реакцией (см. ниже, п. 6).

5. Обнаружение K^+ . После разрушения NH_4^+ и растворения сухого остатка рН исследуемого раствора может измениться, поэтому его нужно проверить. К 1—2 каплям исследуемого раствора прибавляют 2—3 капли раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и (в случае кислой реакции) 1—2 капли CH_3COONa . Если осадок не выпадает, раствор оставляют на некоторое время. Желтый осадок $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ указывает на присутствие K^+ .

Можно также каплю раствора выпарить досуха на предметном стекле, сухой остаток после охлаждения обработать каплей раствора $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ и через 1—2 мин рассмотреть осадок под микроскопом. Образование черных кубических кристаллов $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ подтверждает присутствие * K^+ .

6. Обнаружение Na^+ проводят следующими способами. 1) Каплю исследуемого раствора выпаривают досуха на предметном стекле и *после полного охлаждения* обрабатывают сухой остаток каплей раствора уранилацетата $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$. Образование $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$ — характерных кристаллов, имеющих под микроскопом вид тетраэдров или октаэдров (см. рис. 32), указывает на присутствие Na^+ . Для проведения этой реакции можно воспользоваться также цинк- или никельуранилацетатом.

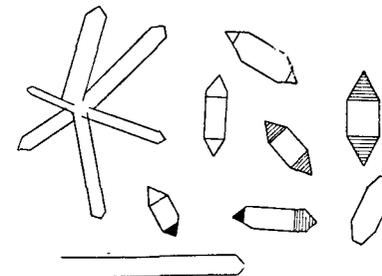


Рис. 36. Кристаллы $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$.

Выполняя реакции, следует иметь в виду, что K^+ -ионы при большой концентрации также дают кристаллический осадок $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$. Под микроскопом этот осадок имеет вид игл (рис. 36), и его легко отличить от осадка соответствующей натриевой соли. При выполнении реакции с цинкуранилацетатом в присутствии больших количеств K^+ раствор целесообразно предварительно разбавить водой в 2—3 раза и выполнять реакцию с каплей разбавленного раствора. В сомнительном случае можно каплю жидкости вместе с осадком рассмотреть под микроскопом. Кристаллы цинк-натрийуранилацетата имеют вид октаэдров, подобных изображенным на рис. 32.

2) При отсутствии в лаборатории указанных выше реагентов Na^+ можно обнаружить реакцией с KH_2SbO_4 , ведя ее в *строго нейтральной среде* (рН 7) при потирании стеклянной палочкой и

* Напомним, что обе эти реакции дает также аммоний, поэтому если он в свое время не был удален полностью, то K^+ будет «переоткрыт».

охлаждении раствора. Белый *кристаллический* осадок NaH_2SbO_4 свидетельствует о присутствии Na^+ .

Нужно, однако, помнить, что в присутствии Mg^{2+} эта реакция неприменима, так как Mg^{2+} образует похожий на NaH_2SbO_4 осадок $\text{Mg}(\text{H}_2\text{SbO}_4)_2$. Следовательно, если при испытании по п. 2 был обнаружен Mg^{2+} , он должен быть полностью удален.

Для этого в раствор, из которого удален NH_4^+ , вводят избыток KOH (до *сильнощелочной реакции*) * и несколько минут нагревают. Выпавший осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ центрифугируют и отбрасывают.

Центрифугат, содержащий Na^+ вместе с избытком KOH , необходимо прежде всего нейтрализовать и сконцентрировать. Для этого, прибавив к центрифугату до кислой реакции 2 н. раствор HCl , выпаривают его досуха в тигле и сухой остаток слегка прокалывают, чтобы удалить избыток HCl . После охлаждения растворяют содержимое тигля в 3 каплях воды (*не больше*), полученный совершенно прозрачный раствор переносят в пробирку ** и, проверив pH его, обнаруживают Na^+ реакцией с KH_2SbO_4 .

7. Поверочные реакции на K^+ и Na^+ . Полученные выводы о присутствии K^+ и Na^+ полезно подтвердить реакцией окрашивания пламени, рассматривая его невооруженным глазом (обнаружение Na^+) и через раствор индиго или синее стекло (обнаружение K^+).

Если NH_4^+ не обнаружен, присутствие Mg^{2+} можно подтвердить капельной реакцией (см. § 28, п. 6).

8. Обнаружение K^+ и Na^+ дробным методом. Если исследуемый раствор содержит катионы II—V групп, их, как известно, последовательно осаждают из раствора. В оставшемся после их отделения растворе обнаруживают катионы I группы. Реакции отделения всегда сопряжены с потерями вследствие соосаждения и других причин (см. § 46). Поэтому концентрации катионов I группы к моменту их обнаружения сильно понижаются. Поскольку реакции K^+ и Na^+ сравнительно мало чувствительны, ясно, что эти ионы при систематическом ходе анализа можно иногда «потерять». Чтобы избежать ошибки, целесообразно, не найдя K^+ и Na^+ при систематическом анализе, попытаться обнаружить их дробным методом.

Первый способ. 1) Дробное обнаружение K^+ . К 2—3 каплям исследуемого раствора прибавляют, если присутствует NH_4^+ , равный объем 40%-ного раствора формальдегида и 1 каплю фенолфталеина. Затем добавляют по каплям раствор Na_2CO_3 до появления устойчивой красной окраски, отвечающей $\text{pH} \geq 10$. Если при этом образуется осадок карбонатов и гидроокисей, раствор 1—2 мин нагревают, отделяют осадок центрифугированием и отбрасывают. Центрифугат подкисляют 2 н. раствором CH_3COOH до исчезновения красной окраски и обнаруживают в нем K^+ реакцией с $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

При выполнении этой реакции раствор следует нагреть. Если NH_4^+ был удален не полностью и образовался осадок $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, то при нагревании он разложится, тогда как осадок $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ останется неизменным.

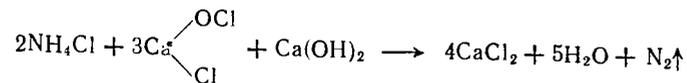
* Сначала прибавляют раствор KOH до покраснения фенолфталеиновой бумаги ($\text{pH} \approx 10$), после чего добавляют еще 2—3 капли KOH .

** Если раствор не вполне прозрачен его центрифугируют.

2) Обнаружение Na^+ . К другой порции исследуемого раствора прибавляют раствор карбоната калия и, убедившись в полноте осаждения, осадок карбонатов и гидроокисей после нагревания отделяют центрифугированием и отбрасывают. Центрифугат слегка подкисляют 2 н. раствором уксусной кислоты ($\text{pH} \approx 4-5$).

После этого обнаруживают Na^+ микрокристаллоскопической реакцией. При рассматриваемом методе необходимо употреблять химически чистые Na_2CO_3 и K_2CO_3 , не содержащие примеси обнаруживаемого иона.

Второй способ. Другой способ анализа основан на разложении аммонийных солей при действии белильной извести:



Так как белильная известь наряду с $\text{ClO}-\text{Ca}-\text{Cl}$ содержит $\text{Ca}(\text{OH})_2$, она осаждает большинство катионов в виде гидроокисей или основных солей. Остающиеся в растворе Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и Mg^{2+} обнаружению K^+ действием $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и Na^+ действием цинкуранилацетата не мешают.

К 15—20 каплям исследуемого раствора прибавляют около 1 г белильной извести и 3 мл воды. Содержимое пробирки тщательно размешивают стеклянной палочкой до прекращения выделения пузырьков газа (N_2). В полноте удаления аммонийных солей убеждаются, добавив к раствору еще небольшое количество белильной извести (не должны выделяться пузырьки газа), затем осадок отделяют от раствора и отбрасывают. Раствор подкисляют уксусной кислотой и кипятят для удаления выделяющегося при этом хлора (*тляга!*). После чего в отдельных порциях раствора обнаруживают K^+ реакцией * с $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и Na^+ микрокристаллоскопической реакцией.

* Следует иметь в виду, что реакции мешают I^- -ионы (вводимые при систематическом ходе анализа катионов всех пяти групп для восстановления As^{V} до As^{III}), так как они вызывают разложение $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Поэтому, если I^- присутствует, необходимо несколько капель раствора, предназначенного для обнаружения K^+ , досуха выпарить с 1—2 каплями 6 н. раствора HNO_3 и сухой остаток слегка прокалить. При этом I^- окисляется HNO_3 и образуется свободный иод, полностью улетучивающийся при выпаривании. Сухой остаток растворяют в 2—3 каплях воды и испытывают на K^+ , как описано выше.

Глава IV

ВТОРАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

При изучении II и следующих групп катионов мы встретимся с многочисленными случаями осаждения отдельных ионов и целых групп ионов в виде малорастворимых соединений. Чтобы сознательно управлять этой важнейшей операцией качественного анализа, необходимо познакомиться с теорией процесса осаждения, а также с теорией обратного процесса — растворения осадков. Эти теоретические вопросы и рассматриваются ниже.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

§ 30. Равновесие в гетерогенных системах. Произведение растворимости

В главе III были рассмотрены примеры ионных равновесий в растворах электролитов, представляющих собой *гомогенные*, т. е. однородные, системы. При анализе используются и более сложные, *гетерогенные* (неоднородные) системы. Например, система, состоящая из насыщенного раствора, соприкасающегося с осадком соответствующего вещества, две несмешивающиеся жидкости, жидкость и находящийся с ней в равновесии газ и т. п.

Отдельные части гетерогенной системы, разграниченные поверхностями раздела, называются ее *фазами*. Так, осадок и насыщенный раствор представляют собой различные фазы гетерогенной системы.

Очевидно, что при реакциях осаждения, проводимых в процессе анализа, сталкиваются именно с подобного типа гетерогенными системами, поэтому изучение их весьма важно, и на них следует остановиться подробнее.

Предположим, что какая-либо малорастворимая соль, например AgCl, приведена в соприкосновение с водой. Ионы Ag⁺ и Cl⁻, из которых построены кристаллы этой соли, испытывая притяжение со стороны близлежащих диполей воды, будут постепенно отрываться от поверхности кристаллов и в виде гидратированных ионов переходить в раствор. Но наряду с этим процессом растворения происходит и противоположный ему процесс осаждения AgCl из раствора. Образовавшиеся гидратированные ионы Ag⁺ и Cl⁻, встре-

чая при своем движении кристаллы AgCl и испытывая притяжение со стороны противоположно заряженных ионов кристаллической решетки, в некоторых случаях дегидратируются, и дегидратированные ионы снова осаждаются на поверхности кристаллов (рис. 37). Течение рассматриваемых взаимно противоположных процессов приводит, как и всегда, к состоянию динамического равновесия, при котором в единицу времени с единицы поверхности твердой фазы в раствор поступает ровно столько ионов Ag⁺ и Cl⁻, сколько их осаждается из раствора. При наступлении этого равновесия

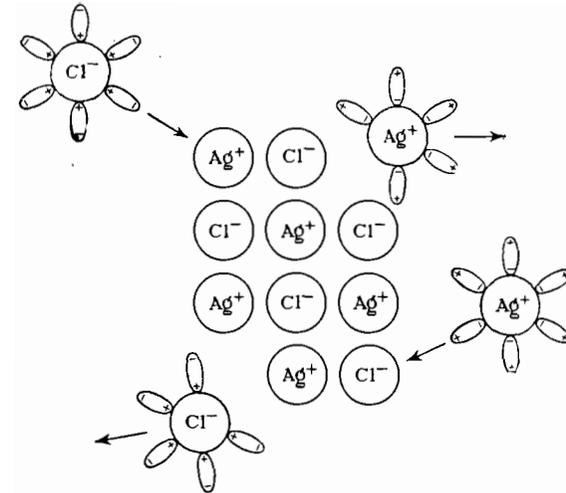


Рис. 37. Схема процесса растворения AgCl.

дальнейшее накопление Ag⁺ и Cl⁻ в растворе, равно как и уменьшение количества твердой фазы, прекращается и получается насыщенный раствор. Следовательно, *насыщенным называется раствор, находящийся в динамическом равновесии с соответствующей твердой фазой*.

Чтобы вывести общий закон, управляющий этим равновесием, напишем выражения для скоростей процесса перехода Ag⁺ и Cl⁻ в раствор (v_1) и обратного процесса осаждения их на поверхности кристаллов AgCl (v_2).

Скорость v_1 , т. е. число ионов Ag⁺ и Cl⁻, переходящих в раствор с единицы поверхности твердой фазы в единицу времени, пропорциональна числу ионов Ag⁺ и Cl⁻ на единице поверхности. Можно принять, что это число ионов не изменяется с течением времени.

Следовательно, скорость растворения можно считать величиной постоянной при неизменной температуре:

$$v_1 = k_1$$

Скорость v_2 процесса осаждения ионов Ag^+ и Cl^- на поверхности кристаллов AgCl зависит от числа столкновений ионов Ag^+ и Cl^- с единицей поверхности в единицу времени. Если бы в растворе не существовало межионных сил, уменьшающих скорость движения ионов (а значит, и число столкновений), скорость была бы пропорциональна концентрациям ионов Ag^+ и Cl^- в растворе. Чтобы учесть действие этих сил, нужно, очевидно, концентрации ионов заменить активностями. Следовательно

$$v_2 = k_2 a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

где k_2 — коэффициент пропорциональности, т. е. величина постоянная при неизменной температуре.

При равновесии $v_2 = v_1$, т. е.

$$\begin{aligned} k_2 a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} &= k_1 \\ a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} &= \frac{k_1}{k_2} = \text{ПР}_{\text{AgCl}} \end{aligned} \quad (1)$$

Таким образом, *произведение активностей ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе есть величина постоянная при неизменной температуре*. Так как эта константа характеризует способность вещества растворяться, ее называют *произведением растворимости* и обозначают ПР_a^* .

Значения активности ионов входят в выражение для произведения растворимости в степенях, равных числу ионов, участвующих в процессе диссоциации, например:

$$\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = a_{\text{Ca}^{2+}}^3 a_{\text{PO}_4^{3-}}^2$$

Строго говоря, допущение, что количество ионов Ag^+ и Cl^- на единице поверхности твердой фазы остается постоянным, не совсем верно. Дело в том, что кристаллы в процессе осаждения всегда адсорбируют те из одноименных ионов (Ag^+ или Cl^-), которые находятся в растворе в избытке. А так как количество адсорбированных ионов зависит от их концентрации в растворе, то с изменением концентрации несколько изменяется и число ионов Ag^+ и Cl^- на единице поверхности твердой фазы. Нетрудно, однако, показать, что это изменение не влияет на окончательный вывод.

Рассмотрим более подробно условия равновесия для каждого из ионов в отдельности.

1. Скорость перехода ионов Ag^+ в раствор (v_1) пропорциональна числу этих ионов на единице поверхности твердой фазы (n_1), т. е.

$$v_1 = k_1 n_1$$

Скорость осаждения ионов Ag^+ пропорциональна:

а) числу столкновений ионов Ag^+ с единицей поверхности твердой фазы в единицу времени и, следовательно, a_{Ag^+} ;

б) числу ионов Cl^- (притягивающих ионы Ag^+) на единице поверхности (n_2).

* Иногда произведение растворимости обозначается через L , L_p или S_p .

Следовательно

$$v_2 = k_2 n_2 a_{\text{Ag}^+}$$

При равновесии $v_1 = v_2$, т. е.

$$k_1 n_1 = k_2 n_2 a_{\text{Ag}^+} \quad (2)$$

2. Аналогично для ионов Cl^- имеем: скорость поступления (v_3) их в раствор:

$$v_3 = k_3 n_2$$

скорость осаждения (v_4) их на поверхности твердой фазы:

$$v_4 = k_4 n_1 a_{\text{Cl}^-}$$

В условиях равновесия $v_3 = v_4$, или

$$k_3 n_2 = k_4 n_1 a_{\text{Cl}^-} \quad (3)$$

Чтобы из полученных выражений (2) и (3) для отдельных ионов вывести общее уравнение равновесия для всей системы в целом, перемножим их почленно:

$$k_1 n_1 k_3 n_2 = k_2 n_2 a_{\text{Ag}^+} k_4 n_1 a_{\text{Cl}^-}$$

При этом величины n_1 и n_2 , присутствующие в обеих частях уравнения, сократятся. Следовательно, каковы бы ни были количества ионов Ag^+ и Cl^- на единице поверхности кристаллов AgCl и как бы они не менялись в ходе осаждения, на окончательном результате нашего вывода это отразиться не может. Действительно, перенося постоянные k_2 и k_4 в левую часть уравнения, получим:

$$\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

Обозначив далее отношение констант $k_1 k_3 / k_2 k_4$ через ПР_{AgCl} , получим уравнение (1), приведенное выше.

Так как активности ионов равны их концентрациям, умноженным на коэффициенты активности, выражение для ПР_{AgCl} можно написать следующим образом:

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

Но AgCl — весьма малорастворимое соединение, концентрации ионов в его насыщенном растворе очень малы и межионные силы практически не играют роли. Поэтому без заметной погрешности можно принять f_{Ag^+} и f_{Cl^-} равными единице. Отсюда получим приближенное уравнение

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

которым обычно и пользуются.

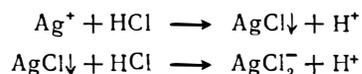
В случае хорошо растворимых электролитов значения f не равны единице и заменять активности ионов их концентрациями нельзя. Недопустима такая замена и по отношению к малорастворимым электролитам, подобным AgCl , если кроме них в растворе:

присутствуют в высоких концентрациях посторонние сильные электролиты. Однако при вычислениях, основанных на правиле произведения растворимости, обычно не требуется большой точности, а пользование активностями мало удобно (а иногда и невозможно), поэтому их обычно заменяют концентрациями (даже если присутствуют посторонние электролиты), не учитывая пронстекающую отсюда погрешность.

Таким образом, термодинамическая константа $PR_a = a_{Kt^+} a_{An^-}$ и концентрационная константа $PR_c = [Kt^+][An^-]$ связаны соотношением:

$$PR_a = PR_c f_1 f_2$$

Если при осаждении малорастворимого соединения возможно протекание побочных реакций, то следует ввести коэффициенты γ (см. § 19). Например, при осаждении $AgCl$ большим избытком HCl может идти растворение $AgCl$ с образованием комплексного соединения:



Общая концентрация серебра C_{Ag^+} складывается из двух составляющих: из концентрации ионов серебра $[Ag^+]$, перешедших в раствор вследствие растворимости осадка $AgCl$, и из концентрации серебра, входящего в состав комплекса $[AgCl_2^-]$:

$$C_{Ag^+} = [Ag^+] + [AgCl_2^-]$$

Отсюда $[Ag^+]$ будет меньше общей концентрации серебра: $[Ag^+] < C_{Ag^+}$; $[Ag^+] = C_{Ag^+} \gamma_{Ag^+}$, причем $\gamma < 1$. Произведение C_{Ag^+} на C_{Cl^-} назовем условной константой произведения растворимости. Все эти три константы связаны следующим соотношением:

$$PR_a = a_{Kt^+} a_{An^-} = PR_c f_1 f_2 = PR_{усл} f_1 f_2 \gamma_1 \gamma_2$$

Коэффициенты γ не всегда можно легко рассчитать, поэтому обычно их учитывают только тогда, когда требуется произвести очень точные расчеты. В тех случаях, когда побочные реакции протекают лишь в незначительной степени, достаточно вводить только электростатические коэффициенты f .

В химических справочниках приводятся термодинамические константы произведения растворимости PR_a . Поэтому, если требуется рассчитать концентрации ионов в растворе, выраженные в грамм-ионах на 1 л, то сначала по термодинамической константе определяют активности данных ионов, а далее, разделив эти активности на коэффициенты активности, находят искомые концентрации.

Согласно современным воззрениям $S_{KtAn} = a_{Kt^+}$ (или a_{An^-}), где S_{KtAn} — растворимость, так как в растворе всегда имеются ненонизированные молекулы малорастворимого соединения, а также ионные пары и полимерные ионы. Поэтому в простейшем случае (если не учитывать наличие ионных пар и полимерных ионов) имеем:

$$K = \frac{a_{Kt^+} a_{An^-}}{a_{KtAn}}, \text{ т. е. } a_{Kt^+} a_{An^-} = K a_{KtAn} = PR_a$$

Однако, поскольку a_{KtAn} — величина весьма малая, в учебнике принято $PR_a = a_{Kt^+} a_{An^-} = S^2$.

Произведение растворимости даже с указанными допущениями имеет очень важное значение в аналитической химии. Оно позволяет обратиться во многих довольно сложных вопросах, возникающих в практике анализа, причем получаемые выводы *качественно* почти всегда оправдываются на опыте. В дальнейшем будем пользоваться правилом произведения растворимости в его упрощенной форме, т. е. без учета коэффициентов активности и других коэффициентов, прибегая к ним только тогда, когда это безусловно необходимо.

Для нахождения произведения растворимости малорастворимого электролита определяют тем или иным способом его растворимость при данной температуре. Зная растворимость, легко вычислить и величину произведения растворимости, как показывают следующие примеры.

При решении примеров следует иметь в виду, что если для данного малорастворимого соединения $PR_a < n \cdot 10^{-7}$, то можно не учитывать коэффициенты активности; если значение $PR_a > n \cdot 10^{-7}$, то коэффициенты активности необходимо вводить. В данном случае примеры 3 и 5 надо решать с учетом коэффициентов активности, а остальные примеры — без учета их.

В дальнейшем в ряде случаев при рассмотрении очень малорастворимых соединений ($PR_a < n \cdot 10^{-7}$), произведение растворимости будем обозначать через PR без индекса.

Пример 1. Вычислить $PR_{a, AgCl}$, зная, что насыщенный раствор $AgCl$ при $25^\circ C$ содержит $1,86 \cdot 10^{-3}$ г соли в 1 л.

Решение. Находим прежде всего молярную концентрацию насыщенного раствора $AgCl$. Учитывая, что молекулярный вес $AgCl$ равен 143,3, получим:

$$C_{AgCl} = \frac{1,86 \cdot 10^{-3}}{143,3} = 1,3 \cdot 10^{-5} M$$

Так как каждая грамм-молекула $AgCl$ дает при растворении по 1 г-ион Ag^+ и Cl^- , таковы же будут и концентрации этих ионов в насыщенном растворе $AgCl$. Следовательно

$$PR_{c, AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1,3 \cdot 10^{-5} \cdot 1,3 \cdot 10^{-5} = 1,78 \cdot 10^{-10} \approx PR_{a, AgCl}$$

Пример 2. Найти произведение растворимости PR_{c, Ag_2CrO_4} , зная, что насыщенный при $25^\circ C$ раствор содержит $\sim 2,2 \cdot 10^{-2}$ г этого соединения в 1 л.

Решение. Согласно условию

$$C_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \frac{2,2 \cdot 10^{-2}}{331,8} = 6,5 \cdot 10^{-5} M$$

Так как каждая грамм-молекула Ag_2CrO_4 дает при растворении 1 α -ион CrO_4^{2-} и 2 α -ион Ag^+ , имеем:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ } \alpha\text{-ион/л}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ } \alpha\text{-ион/л}$$

отсюда

$$\begin{aligned} \text{ПР}_{\text{C}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4} &= [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = [1,3 \cdot 10^{-4}]^2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5} = \\ &= 1,1 \cdot 10^{-12} \approx \text{ПР}_{\alpha, \text{Ag}_2\text{CrO}_4} \end{aligned}$$

Пример 3. По растворимости CaSO_4 , равной примерно 1 г/л (при комнатной температуре) вычислить $\text{ПР}_{\alpha, \text{CaSO}_4}$.

Решение. Растворимость CaSO_4 настолько велика, что принимать коэффициенты активности ионов равными единице нельзя. Для нахождения коэффициентов активности подсчитаем прежде всего ионную силу раствора. Для этого вычислим сначала молярную концентрацию насыщенного раствора:

$$C_{\text{CaSO}_4} = \frac{1}{136} = 7,4 \cdot 10^{-3} M$$

Следовательно

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ } \alpha\text{-ион/л}$$

$$\mu = \frac{1}{2} \{ [\text{Ca}^{2+}]^2 + [\text{SO}_4^{2-}]^2 \} = \frac{1}{2} [7,4 \cdot 10^{-3} \cdot 4 + 7,4 \cdot 10^{-3} \cdot 4] = 0,03$$

Из табл. 6 (см. стр. 93) находим:

$$f_{\text{Ca}^{2+}} \approx f_{\text{SO}_4^{2-}} \approx 0,5$$

Следовательно

$$\text{ПР}_{\alpha, \text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] f_{\text{Ca}^{2+}} f_{\text{SO}_4^{2-}} = (7,4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5)^2 = 1,4 \cdot 10^{-5}$$

Полученный результат отличается от табличного значения ($\text{ПР}_{\alpha} = 2,37 \cdot 10^{-5}$). Это объясняется тем, что данные табл. 6 представляют собой средние значения коэффициентов активности, которые в действительности несколько различны для разных ионов. Если вычислить $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}$ без учета коэффициентов активности, то получим $5,5 \cdot 10^{-5}$, т. е. значение, сильно отличающееся от найденного экспериментально.

Надо обратить внимание на то обстоятельство, что, хотя растворимость AgCl ($1,3 \cdot 10^{-5}$) меньше растворимости Ag_2CrO_4 ($6,5 \cdot 10^{-5}$), произведение растворимости AgCl ($1,78 \cdot 10^{-10}$) больше произведения растворимости Ag_2CrO_4 ($1,1 \cdot 10^{-12}$). Это объясняется тем, что при вычислении $\text{ПР}_{\alpha, \text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ приходится малую величину — концентрацию ионов Ag^+ ($1,3 \cdot 10^{-4}$) возводить в квадрат, чего не делают при вычислении $\text{ПР}_{\alpha, \text{AgCl}}$. Отсюда следует, что о сравнительной растворимости соединений можно судить по величинам их произведений растворимости только тогда, когда формулы их однотипны, как для AgCl , BaSO_4 , CaCO_3 или Ag_2CrO_4 , Ag_2CO_3 , HgI_2 и т. п. Очевидно, что легко решить и обратную задачу — по данной величине произведения растворимости вычислить растворимость электролита.

Пример 4. Вычислить растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при 25 °С, если его произведение растворимости $\text{ПР}_{\alpha} = 6,0 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Обозначим искомую растворимость (в молях на литр) через x . Эти x моль $\text{Mg}(\text{OH})_2$, перейдя в раствор, создадут в нем следующие концентрации ионов:

$$[\text{Mg}^{2+}] = x; \quad [\text{OH}^-] = 2x$$

т. е.

$$\text{ПР}_{\text{C}, \text{Mg}(\text{OH})_2} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = x [2x]^2 = 4x^3 \approx 6,0 \cdot 10^{-10}$$

откуда

$$x \approx \sqrt[3]{150 \cdot 10^{-12}} \approx 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Чтобы перейти к растворимости, выраженной в граммах на 1 л (y), найденное значение умножим на молекулярный вес $\text{Mg}(\text{OH})_2$, равный 58,31. При этом получим:

$$y \approx 5,3 \cdot 10^{-4} \cdot 58,31 \approx 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}$$

Пример 5. Зная произведение растворимости $\text{ПР}_{\alpha, \text{AgBrO}_3}$, равное $5,5 \cdot 10^{-5}$ (при 25 °С), найти растворимость этой соли.

Решение. Значение произведения растворимости AgBrO_3 сравнительно велико, поэтому нельзя не учитывать коэффициентов активности. Для вычисления ионной силы раствора вычислим прежде всего приближенные значения концентраций ионов по упрощенной формуле:

$$\text{ПР}_{\text{C}, \text{AgBrO}_3} = [\text{Ag}^+] [\text{BrO}_3^-]$$

Так как $[\text{Ag}^+] = [\text{BrO}_3^-]$ находим:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{BrO}_3^-] \approx \sqrt{5,5 \cdot 10^{-5}} \approx 7,4 \cdot 10^{-3} \approx 0,007 \text{ } \alpha\text{-ион/л}$$

Следовательно

$$\mu = \frac{1}{2} (0,007 \cdot 1^2 + 0,007 \cdot 1^2) = 0,007$$

Из табл. 6 (см. стр. 93) находим:

$$f_{\text{Ag}^+} = f_{\text{BrO}_3^-} = 0,90$$

Теперь более точно найдем растворимость AgBrO_3 . Обозначив ее через x и заметив, что $[\text{Ag}^+] = [\text{BrO}_3^-] = x$, имеем:

$$[\text{Ag}^+] [\text{BrO}_3^-] f_{\text{Ag}^+} f_{\text{BrO}_3^-} = x^2 \cdot 0,90^2 = 5,5 \cdot 10^{-5}$$

откуда

$$x = \frac{\sqrt{5,5 \cdot 10^{-5}}}{0,90} = \frac{7,4 \cdot 10^{-3}}{0,90} = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Переходя к растворимости, выраженной в г/л, получим:

$$y = 8,2 \cdot 10^{-3} \cdot 235,8 = 1,93 \text{ г/л}$$

Если бы при вычислении растворимости мы не учитывали коэффициентов активности, то вместо найденного значения получили бы

$$y = 7,4 \cdot 10^{-3} \cdot 235,8 = 1,74 \text{ г/л}$$

§ 31. Влияние одноименных ионов на растворимость. Солевой эффект

Согласно правилу произведения растворимости *в тот момент, когда произведение активностей (или, упрощенно, концентраций) ионов («ионное произведение») малорастворимого электролита достигает значение его произведения растворимости при данной температуре, раствор становится насыщенным относительно этого электролита.*

Если ионное произведение меньше произведения растворимости, раствор ненасыщен.

Если же ионное произведение превысит произведение растворимости, раствор станет пересыщенным, и из него рано или поздно выделится часть растворенного вещества в виде твердой фазы (осадка).

Действительно, увеличение концентрации ионов электролита вызывает увеличение скорости осаждения ионов его на поверхности твердой фазы. Когда ионное произведение становится равным произведению растворимости, обе скорости — растворения и осаждения — выравниваются. Если же ионное произведение увеличится еще больше и превысит произведение растворимости, то скорость осаждения будет больше скорости растворения и из раствора выделится осадок. Так, для AgCl находим:

а) в ненасыщенном растворе

$$[Ag^+][Cl^-] < P_{AgCl}$$

б) в насыщенном растворе

$$[Ag^+][Cl^-] = P_{AgCl}$$

в) в пересыщенном растворе

$$[Ag^+][Cl^-] > P_{AgCl}$$

Ненасыщенный раствор какого-либо электролита можно сделать насыщенным и даже пересыщенным, прибавляя к нему электролит с одноименным ионом.

Действительно, если к ненасыщенному раствору AgCl прибавлять понемногу HCl или KCl, то ионное произведение, бывшее сначала меньше P_{AgCl} (т. е. $\sim 1,78 \cdot 10^{-10}$ при $25^\circ C$), постепенно достигнет и наконец превысит его. В соответствии с этим раствор из ненасыщенного превратится в насыщенный и затем в пересыщенный.

Из сказанного следует, что *растворимость малорастворимых электролитов понижается при введении в их раствор каких-либо сильных электролитов с одноименным ионом.*

Если вместо AgCl взять более растворимую соль, например хлорат калия $KClO_3$, то действие одноименного иона проявится нагляд-

нее. Так, если к насыщенному раствору $KClO_3$ прибавлять понемногу при непрерывном перемешивании концентрированный раствор KCl или $NaClO_3$, то через некоторое время выпадает белый кристаллический осадок $KClO_3$.

Таким образом, в полном соответствии с правилом произведения растворимости растворимость $KClO_3$ в присутствии KCl или $NaClO_3$ оказывается меньше, чем в чистой воде. То же наблюдается и в других аналогичных случаях.

Опыт показывает, однако, что не только соли с одноименным ионом, но и соли, не имеющие такого иона, влияют на растворимость электролитов. Однако при этом растворимость обычно повышается. Описанное явление называется «*солевым эффектом*». Например, растворимость $PbSO_4$ в присутствии KNO_3 , $NaNO_3$ и других солей повышается, и притом тем сильнее, чем больше концентрация соответствующей соли.

Поскольку с KNO_3 или $NaNO_3$ не вводятся ионы, связывающие Pb^{2+} или SO_4^{2-} (так как $Pb(NO_3)_2$ и K_2SO_4 сильные электролиты), повышение растворимости $PbSO_4$ не может быть объяснено с позиций правила произведения растворимости в его упрощенной форме $[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = P_{PbSO_4}$.

Оно легко объясняется, если исходить из точного уравнения

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]f_{Pb^{2+}}f_{SO_4^{2-}} = P_{a, PbSO_4}$$

которое здесь удобнее представить в виде

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = \frac{P_{a, PbSO_4}}{f_{Pb^{2+}}f_{SO_4^{2-}}}$$

Действительно, величина $P_{a, PbSO_4}$ в данном уравнении строго постоянна. Коэффициенты активности $f_{Pb^{2+}}$ и $f_{SO_4^{2-}}$ при введении в раствор каких угодно ионов обычно уменьшаются вследствие возрастания ионной силы раствора. Поэтому произведение $[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$, а следовательно, и растворимость сульфата свинца должны увеличиваться.

Физическая причина повышения растворимости ясна: стесненные в своих движениях межоионными силами ионы Pb^{2+} и SO_4^{2-} реже сталкиваются с поверхностью кристаллов $PbSO_4$ при введении в раствор KNO_3 или $NaNO_3$. В результате процесс перехода Pb^{2+} и SO_4^{2-} в раствор оказывается более интенсивным, чем процесс их осаждения, затем равновесие устанавливается при новой, большей концентрации ионов в растворе; растворимость $PbSO_4$ увеличится.

Так как коэффициенты активности ионов уменьшаются и тогда, когда в раствор вводятся электролиты с одноименным ионом,

солевой эффект должен проявляться и в этом случае. Однако он обычно маскируется противоположным влиянием одноименного иона на растворимость, и потому при *качественном* рассмотрении явления его можно не принимать во внимание. Количественно понижение растворимости благодаря наличию солевого эффекта обычно оказывается меньше, чем это соответствует правилу произведения растворимости в его упрощенной форме.

Сказанное иллюстрируется графиком (рис. 38), показывающим влияние различных электролитов на растворимость TiCl .

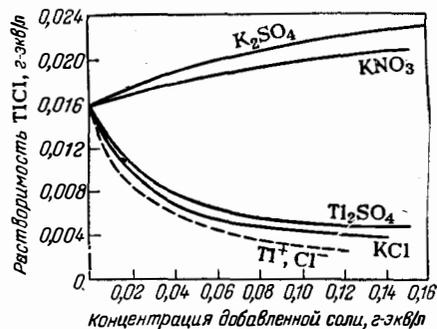


Рис. 38. Растворимость TiCl в присутствии солей с посторонними и одноименными ионами.

В присутствии Ti_2SO_4 и KCl растворимость TiCl понижается, однако несколько меньше, чем это следует из вычислений по упрощенному уравнению без учета коэффициентов активности (пунктирная кривая). Наоборот, в присутствии солей, не содержащих одноименного иона, растворимость оказывается повышенной (солевой эффект). При этом K_2SO_4 , образующий двухзарядный ион SO_4^{2-} , действует сильнее KNO_3 , дающего только однозарядные ионы*. Те же закономерности иллюстрирует и рис. 39 на примере растворимости Ag_2SO_4 .

Рассмотрим примеры, иллюстрирующие эти важные для аналитической практики соотношения.

* Подробные сведения о расчетах растворимости и произведения растворимости для различных соединений можно найти в книгах Комарь Н. П. Основы качественного химического анализа. Т. I. Харьков, 1955; Наденский Б. П. Теоретические обоснования и расчеты в аналитической химии. М., 1956.

Теоретические основы процессов растворения развиты в монографии Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений. М., 1951.

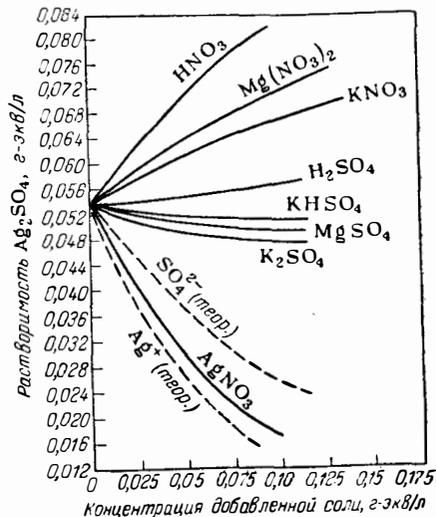


Рис. 39. Растворимость Ag_2SO_4 в присутствии солей с посторонними и одноименными ионами.

Пример 1. Вычислить растворимость BaSO_4 в $0,01 \text{ M}$ растворе Na_2SO_4 по упрощенной формуле на основании $\text{PP}_{\alpha, \text{BaSO}_4}$ и сопоставить ее с растворимостью этой соли в воде.

Решение. Обозначим искомую растворимость сульфата бария через x . Эти x моль BaSO_4 дадут по x г-ион/л Ba^{2+} и SO_4^{2-} . Но SO_4^{2-} -ионы образуются также в результате диссоциации Na_2SO_4 . Учтывая, что каждая грамм-молекула этой соли дает 1 г-ион SO_4^{2-} , можно написать:

$$[\text{Ba}^{2+}] = x; \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 + x$$

Подставив эти значения в упрощенное уравнение для $\text{PP}_{\alpha, \text{BaSO}_4}$, получим:

$$\text{PP}_{\alpha, \text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10} \approx x(0,01 + x)$$

Вычисленное можно значительно упростить, если учесть, что растворимость BaSO_4 очень мала и, следовательно, величиной x по сравнению с $0,01$ можно пренебречь. Сделав это, получим:

$$x \cdot 0,01 \approx 1,1 \cdot 10^{-10}; \quad x \approx 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Растворимость BaSO_4 в воде равна:

$$y \approx \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} \approx 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Таким образом, присутствие $0,01 \text{ моль/л}$ Na_2SO_4 должно понизить растворимость BaSO_4 приблизительно в $1,05 \cdot 10^{-5} : 1,1 \cdot 10^{-8}$, т. е. в 950 раз.

Пример 2. Сделать то же вычисление с учетом коэффициентов активности ионов.

Решение. Вычислим прежде всего ионную силу раствора. Так как растворимость BaSO_4 очень мала, ионная сила определяется практически только концентрацией Na_2SO_4 .

Создаваемые же солью Na_2SO_4 концентрации ионов равны:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ г-ион/л}; \quad [\text{Na}^+] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л}$$

Следовательно:

$$\mu = \frac{1}{2} ([\text{Na}^+]^2 + [\text{SO}_4^{2-}]^2) = \frac{1}{2} (2 \cdot 10^{-2} + 4 \cdot 10^{-2}) = 0,03$$

Найденной ионной силе отвечают значения коэффициентов активности $f_{\text{Ba}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,54$ (см. табл. 6, стр. 93).

Обозначив искомую растворимость BaSO_4 через x и учтя сказанное в примере 1, имеем:

$$x \cdot 0,01 \cdot 0,54^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

откуда

$$x = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{10^{-2} \cdot 0,54^2} = 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Итак, растворимость BaSO_4 понижается под влиянием Na_2SO_4 , но не в 950 раз, как это было найдено по упрощенной формуле произведения растворимости, а только приблизительно в 280 раз.

Пример 3. Вычислить растворимость BaSO_4 в 0,1 М растворе KNO_3 .
Решение. Найдем ионную силу раствора. Практически она определяется исключительно концентрацией KNO_3 и равна

$$\mu = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1$$

Следовательно

$$f_{\text{Ba}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,33$$

Обозначив искомую растворимость BaSO_4 через x , имеем:

$$x^2 \cdot 0,33^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

откуда

$$x = \frac{\sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}}}{0,33} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Итак, растворимость BaSO_4 в присутствии 0,1 моль/л KNO_3 повышается с $1,05 \cdot 10^{-5}$ до $3,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, т. е. приблизительно в 3 раза (солевой эффект).

§ 32. Образование осадков. Влияние различных факторов на полноту осаждения

Правило произведения растворимости позволяет предвидеть влияние одноименных ионов на растворимость осадков. Особенно полезно применять это правило в тех случаях, когда осадок образуется или растворяется в результате химической реакции.

Предположим, смешивают раствор соли свинца с любым растворимым хлоридом, например NaCl . При этом Pb^{2+} -ионы сталкиваются с Cl^- -ионами и становится возможным образование осадка PbCl_2 . Однако будет ли осаждение хлорида свинца происходить в действительности, зависит от того, окажется ли раствор пересыщенным относительно этой соли. Пересыщенным же он окажется только в том случае, если произведение активностей Pb^{2+} и Cl^- превысит значение $\text{P.P.}_{\text{PbCl}_2}$, равное $\sim 1,6 \cdot 10^{-5}$ (при 25 °С). Следовательно, можно предвидеть, будет или не будет выпадать осадок той или другой соли при заданных условиях осаждения.

Пример 1. Выпадает ли осадок PbCl_2 при смешивании равных объемов 0,1 М растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и NaCl ?

Решение. При смешивании объем раствора возрастет вдвое и концентрация каждого из веществ уменьшится до 0,05 или $5 \cdot 10^{-2}$ М. Таковы же будут, очевидно, и концентрации Pb^{2+} и Cl^- в первый момент после смешивания растворов. Так как растворимость PbCl_2 довольно велика, активности ионов сильно отличаются от концентраций. Поэтому надо рассчитать ионную силу раствора, найти для этой ионной силы соответствующие коэффициенты активности и подставить их в выражение для $\text{P.P.}_{\text{PbCl}_2}$.

Поскольку $[\text{Pb}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2}$; $[\text{NO}_3^-] = 0,1$; $[\text{Na}^+] = 5 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-2}$:

$$\mu = \frac{1}{2} [5 \cdot 10^{-2} \cdot 4 + 0,1 + 5 \cdot 10^{-2} + 5 \cdot 10^{-2}] = 0,2$$

При ионной силе $\mu = 0,2$ $f_{\text{Pb}^{2+}} = 0,24$, а $f_{\text{Cl}^-} = 0,70$. Найдем произведение активностей Pb^{2+} и Cl^- в растворе:

$$[\text{Pb}^{2+}] 0,24 [\text{Cl}^-]^2 [0,70]^2 = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 0,24 [5 \cdot 10^{-2}]^2 [0,70]^2 = 1,47 \cdot 10^{-5}$$

Произведение растворимости $\text{P.P.}_{\text{PbCl}_2}$ равно $1,6 \cdot 10^{-5}$, и при данных условиях PbCl_2 не будет образовывать твердой фазы, так как $1,47 \cdot 10^{-5} < 1,6 \cdot 10^{-5}$.

Таким образом, если смешать равные объемы 0,1 М растворов нитрата свинца и хлорида натрия, то осадок хлорида свинца не выпадает. Если тот же опыт повторить, заменив 0,1 М раствор хлорида натрия 1 М раствором, то (при взбалтывании) получится обильный белый осадок PbCl_2 .

Из приведенного примера ясно, какое большое значение имеет при реакции осаждения концентрация осаждающего реагента (в данном случае NaCl). Чем она больше, тем большей оказывается обычно и чувствительность реакции*.

Обобщая все сказанное, можно сделать следующий вывод: *осадок любого малорастворимого электролита образуется лишь в том случае, если произведение активностей его ионов в растворе превысит его произведение растворимости P.P. при данной температуре.*

Нужно, однако, иметь в виду, что осаждение может начаться не сразу после смешивания соответствующих растворов (образование пересыщенного раствора), а спустя более или менее продолжительное время. Как известно, потирание стеклянной палочкой, встряхивание и тому подобные механические воздействия ускоряют выпадение осадка. Еще лучше действует введение в раствор кристаллика осаждаемого соединения («затравка»).

Начавшись, осаждение продолжается до тех пор, пока ионное произведение, постепенно уменьшаясь, не сделается равным произведению растворимости осадка. Как только это произойдет, между осадком и раствором установится динамическое равновесие и дальнейшее осаждение прекратится.

Поскольку совершенно нерастворимых в воде веществ не существует, произведение растворимости никогда не равно нулю. Так, даже весьма малорастворимые соединения, например сульфиды тяжелых металлов, имеют хотя и чрезвычайно малые, но все же измеримые произведения растворимости**. Отсюда следует, что *ни одно осаждение не может быть совершенно полным*. Всегда часть осаждаемых ионов, соответствующая величине произведения растворимости, остается в растворе. Иногда эта часть настолько мала, что никаким дальнейшим операциям помешать не может. В таком случае осаждение можно назвать практически полным.

* Об ограничении этого правила будет сказано ниже.

** Растворимость и произведение растворимости подобных весьма малорастворимых соединений определяются обычно электрохимическими методами, рассматриваемыми в курсах физической химии.

Нередко, однако, бывает, что осаждение нельзя считать полным, тогда аналитику приходится принимать меры к тому, чтобы сделать осаждение практически полным.

Полнота осаждения имеет исключительно важное значение, так как только при практически полном осаждении возможно разделение ионов при анализе и устранение мешающего действия удаляемых ионов при последующих операциях. Учитывая это, остановимся подробнее на факторах, от которых зависит полнота осаждения.

1. Растворимость осаждаемого соединения. Очевидно, что при прочих равных условиях всякое отделение будет тем более полным, чем менее растворимо то соединение, в виде которого осаждается данный ион. Например, Pb^{2+} можно осадить в виде хлорида, сульфата или сульфида; значения произведений растворимости и растворимость этих соединений приведены ниже:

	$PbCl_2$	$PbSO_4$	PbS
Произведения растворимости	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Растворимость, моль/л	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-14}$

Из сопоставления приведенных чисел ясно, что наиболее растворимым соединением является хлорид, а наименее растворимым — сульфид свинца. Следовательно, в виде PbS свинец может быть осажден наиболее, а в виде $PbCl_2$ — наименее полно. В справедливости последнего заключения легко убедиться. Для этого смешаем в большой пробирке или колбе 10 мл 1 н. раствора $Pb(NO_3)_2$ с 10—11 мл 1 н. раствора $NaCl$ и после энергичного взбалтывания отфильтруем выпавший осадок $PbCl_2$. Испытав фильтрат на полноту осаждения (прибавлением к нему нескольких капель $NaCl$), поделим его на две части. К одной из них прибавим немного раствора $(NH_4)_2S$, а к другой — раствора Na_2SO_4 . В первом случае выпадает черный осадок PbS , а во втором — белый осадок $PbSO_4$, образующийся обычно лишь после взбалтывания (выделение из пересыщенного раствора).

Так же легко убедиться и в том, что осаждение Pb^{2+} в виде $PbSO_4$ — менее полное, чем в виде PbS . Для этого к 10 мл 1 н. раствора $Pb(NO_3)_2$ прибавим 10 мл 1 н. раствора Na_2SO_4 ; отфильтровав осадок $PbSO_4$ и проверив полноту осаждения, подействуем на фильтрат раствором $(NH_4)_2S$. Содержимое пробирки окрасится в темно-бурый цвет вследствие образования небольшого количества * PbS .

Описанные выше опыты наглядно показывают различную степень полноты осаждения, достигаемую при переводе данного иона в малорастворимые соединения с различными произведениями

* Сульфид свинца обычно получается в этом опыте в виде коллоидного раствора. Если к нему прибавить немного раствора NH_4Cl (электролит-коагулянт) и нагреть до кипения, то PbS скоагулирует и выпадет в виде хлопьев черного цвета.

растворимости. Следует, однако, помнить, что более показательной величиной является не произведение растворимости, а растворимость осадка, выраженная в молях на 1 л. Действительно, выше указывалось (см. стр. 154), что растворимость $AgCl$ ($1,3 \cdot 10^{-5} M$) меньше, чем растворимость Ag_2CrO_4 ($6,5 \cdot 10^{-5} M$), хотя произведение растворимости хлорида серебра ($1,78 \cdot 10^{-10}$) больше, чем хромата серебра ($1,1 \cdot 10^{-12}$). Поэтому Ag^+ при прочих равных условиях осаждается полнее в виде $AgCl$, чем в виде Ag_2CrO_4 .

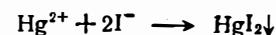
2. Количество прибавленного осаждающего реагента. Осаждение любого иона может быть, очевидно, полным только при условии, если количество прибавленного осадителя не меньше эквивалентного, т. е. требуемого по уравнению реакции. Однако если произведение растворимости осадка недостаточно мало, прибавление эквивалентного количества осадителя обычно не дает практически полного осаждения. Правило произведения растворимости показывает, что если ввести некоторый избыток осадителя, то осаждение станет более полным. Действительно, поскольку произведение концентраций ионов $[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$ в процессе осаждения $PbSO_4$ имеет постоянное (приблизительно) значение, равное $\sim \Pi_{a, PbSO_4}$, повышение концентрации SO_4^{2-} , вызванное прибавлением избытка осадителя (Na_2SO_4 или H_2SO_4), повлечет за собой соответствующее уменьшение концентрации Pb^{2+} в растворе, т. е. увеличит полноту его осаждения*.

Вследствие этого, если для отделения какого-либо иона применяется реакция образования соединения, заметно растворимого в воде, при осаждении употребляют некоторый избыток осаждающего реагента, т. е. берут его больше, чем требуется по уравнению реакции.

На основании уравнения $a_{Pb^{2+}} a_{SO_4^{2-}} = \Pi_{a, PbSO_4}$ можно было бы предполагать, что чем больше прибавлено H_2SO_4 , тем полнее будет осажден ион Pb^{2+} . Однако в действительности это не так. Прибавление очень большого избытка серной кислоты не только не понижает, но, наоборот, сильно повышает растворимость осадка вследствие образования HSO_4^- иона с константой ионизации $K_{HSO_4^-} = 1,2 \cdot 10^{-2}$:



Точно так же при реакции

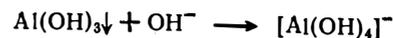


добавление слишком большого избытка I^- вызывает полное растворение осадка вследствие образования комплексного иона HgI_4^{2-} :



* Это является прямым следствием закона действия масс.

Осадки амфотерных гидроокисей также могут растворяться в избытке осадителя — щелочи:



Но и тогда, когда не образуются кислые соли, комплексные или другие растворимые соединения, применение слишком большого избытка осадителя нецелесообразно. Дело в том, что наряду с понижением растворимости осадка вследствие увеличения концентрации осаждающего иона избыток осадителя повышает растворимость в результате усиления солевого эффекта. При небольшом избытке осадителя растворимость осадка понижается, а при использовании слишком большого избытка осадителя может происходить обратное явление — повышение растворимости осадка. Вследствие этого обычно не употребляют более, чем полуторный избыток осадителя; иногда его берут еще меньше.

3. Значение рН раствора. Рассмотрим подробнее влияние рН среды при осаждении малорастворимых гидроокисей, а также солей слабых и сильных кислот.

Осаждение малорастворимых гидроокисей металлов. Здесь осадителем является OH^- -ион, концентрация которого тем больше, чем выше величина рН раствора. От концентрации OH^- зависит, выпадет ли осадок гидроокиси и будет ли ее осаждение практически полным. Ясно, что чем более гидроокис растворима, тем большая концентрация OH^- необходима для превышения ее произведения растворимости, т. е. тем большая величина рН потребуется для начала ее осаждения.

Исходя из произведения растворимости, можно приблизительно вычислить, при каком рН начинается и заканчивается осаждение той или иной гидроокиси. Сделаем подобное вычисление для гидроокиси магния ($\text{PR} = 6 \cdot 10^{-10}$). Если концентрация Mg^{2+} в растворе равна $1 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л, то из уравнения

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = \text{PR}_{\text{Mg(OH)}_2} = 6 \cdot 10^{-10}$$

легко вычислить концентрацию OH^- , при которой достигается произведение растворимости и начинается осаждение Mg(OH)_2 . Она равна:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{\text{PR}_{\text{Mg(OH)}_2}}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-2}}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}$$

Следовательно

$$\text{pOH} = -\lg 2,5 \cdot 10^{-4} = -(0,4 - 4) = 3,6$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,6 = 10,4$$

Итак, осаждение гидроокиси магния из 0,01 М раствора его соли начинается при $\text{pH} \approx 10,4$.

Осаждение иона можно считать полным тогда, когда концентрация его в растворе понижается до 10^{-5} — 10^{-6} г-ион/л.

При концентрации Mg^{2+} -ионов, равной 10^{-6} г-ион/л, значение $[\text{OH}^-]$ должно составлять

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-10}}{10^{-6}}} \approx 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л}$$

Это отвечает $\text{pOH} \approx 1,58$ и $\text{pH} \approx 12,42$.

Если $\text{pH} > 12,42$, то осаждение Mg^{2+} будет еще более полным (т. е. концентрация оставшихся в растворе ионов Mg^{2+} станет меньше 10^{-6} г-ион/л). Наоборот, при $\text{pH} < 12,42$ осаждение Mg^{2+} будет неполным, а при $\text{pH} \leq 10,4$ Mg^{2+} совсем не будет осаждаться. Итак, полное осаждение Mg^{2+} в виде гидроокиси достигается при условии, если $\text{pH} \geq 12,42$.

Если подобное вычисление сделать для гораздо менее растворимого соединения — гидроокиси железа Fe(OH)_3 ($\text{PR}_a = 3,2 \times 10^{-38}$), то найдем, что осаждение ее из 0,01 М раствора соли железа (III) начинается уже при $\text{pH} 2,2$ и становится практически полным при $\text{pH} \geq 3,5$.

Результаты аналогичных вычислений для ряда других малорастворимых гидроокисей*, образование которых обычно используется в анализе, приведены в табл. 10. В этой таблице даны значения рН, при которых: а) начинается осаждение гидроокисей, когда концентрация катионов соответствующего металла составляет — $C = 1$ г-ион/л и $C = 1 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л; б) достигается практически полное осаждение, отвечающее $C = 1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л. Вычисленные значения рН начала осаждения для $C = 1$ г-ион/л сопоставлены с экспериментально найденными значениями. Как видно, теоретически вычисленные значения в большинстве случаев совпадают с опытными достаточно удовлетворительно, несмотря на то, что коэффициенты активности ионов не учитывались и что сами значения произведений растворимости гидроокисей определены не всегда достаточно точно. Это дает основание думать, что и значения рН (экспериментально еще не определенные), при которых достигается практически полное осаждение гидроокисей, также должны быть близки к приведенным в табл. 10 вычисленным значениям.

Используя данные табл. 10, можно предвидеть важные для анализа обстоятельства. Для иллюстрации приведем следующий пример. Как было показано выше, осаждение Mg(OH)_2 из 0,01 М раствора соли магния начинается при $\text{pH} 10,4$. Поскольку $\text{pH} 0,1$ М раствора NH_4OH равен 11,13 (см. пример 7 на стр. 108), этот раствор должен частично осаждавать Mg^{2+} , что и подтверждается опытом. Если, однако, к раствору NH_4OH прибавить эквивалентное

* В табл. 10 приведены также формулы гидратов окисей ряда элементов, более точно соответствующие составу, образующихся соединений.

Таблица 10. Значения pH среды при осаждении некоторых гидроксидов

Формулы осаждаемых соединений	Произведе-ние раство-рности ПР	Начало осаждения		Полное осаждение	
		C=1 г-ион/л		C=10 ⁻² г-ион/л	
		найдено*	вычислено	найдено*	вычислено
Ag ₂ O(Ag ⁺ , OH ⁻) **	1,6 · 10 ⁻⁸	—	6,2	8,2	12,2
Mg(OH) ₂ ***	6 · 10 ⁻¹⁰	—	9,4	10,4	12,42
Mn(OH) ₂	4,5 · 10 ⁻¹³	—	7,83	8,83	10,83
Cd(OH) ₂	2,2 · 10 ⁻¹⁴	6,8	7,18	8,18	10,18
Fe(OH) ₂	1 · 10 ⁻¹⁵	6,6	6,51	7,51	9,51
Co(OH) ₂ (голубая)	6,3 · 10 ⁻¹⁵	6,8	6,9	7,9	9,9
Co(OH) ₂ (розовая)	2 · 10 ⁻¹⁵	—	6,65	7,65	9,65
Ni(OH) ₂	2 · 10 ⁻¹⁵	6,7	6,65	7,65	9,65
Zn(OH) ₂	7,1 · 10 ⁻¹⁸	5,8	5,43	6,43	8,43
Cu(OH) ₂	5 · 10 ⁻²⁰	4,2	4,34	5,34	7,34
Cr(OH) ₃ (Cr ₂ O ₃ · xH ₂ O)	6,3 · 10 ⁻³¹	—	3,9	4,25	5,9
Al(OH) ₃ (Al ₂ O ₃ · xH ₂ O)	1 · 10 ⁻³²	3,6	3,32	4,0	5,32
Fe(OH) ₃ (Fe ₂ O ₃ · xH ₂ O)	3,2 · 10 ⁻³⁸	1,6	1,5	2,2	3,5
Sn(OH) ₂	6,3 · 10 ⁻²⁷	—	0,9	1,9	3,9
Bi(OH) ₃ (Bi ₂ O ₃ · xH ₂ O)	3,2 · 10 ⁻⁴⁰	—	0,83	1,5	2,83
Sb ₂ O ₃ (2Sb ³⁺ , 3OH ⁻)	4 · 10 ⁻⁴²	—	0,2	0,87	2,2

* См. Фалков Я. А., Аксельруд Н. В. Укр. хим. журн., 16, 75, 238, 296 (1950). Найденные значения pH относятся, строго говоря, не к концентрации соответствующих катионов (C=1), а к их активности (a=1).

** Некоторые элементы (степень окисления которых ≥ 3+, а также серебро, ртуть и др.) выпадают в осадок в виде водных оксидов, а не гидроксидов.

*** Все значения ПР даны для свежеосажденных гидроксидов. После «старения» гидроксиды переходят в другие модификации, менее растворимые — с меньшим значением ПР. Подробнее процессы, происходящие при «старении» осадков, рассмотрены в гл. V.

количество NH₄Cl, то образуется аммонийная буферная смесь, pH которой можно вычислить по формуле (см. § 22):

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{сол}}}$$

Применяя эту формулу к рассматриваемому случаю получим:

$$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 9,24$$

Так как полученное значение 9,24 меньше значения pH, при котором начинается осаждение Mg(OH)₂ (10,4), приходится заключить, что при действии этой буферной смеси осадок Mg(OH)₂ выпадать не будет. В справедливости такого вывода мы имели возможность убедиться при изучении реакций иона Mg²⁺ (см. § 27).

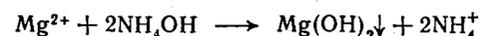
Если же смесью NH₄OH + NH₄Cl подействовать на раствор FeCl₃, осадок Fe(OH)₃ образуется, так как полное осаждение это-

го соединения достигается уже при pH ≥ 3,5. В правильности этого заключения тоже легко убедиться на опыте.

Причину невыпадения осадка Mg(OH)₂ и выпадения Fe(OH)₃ понять нетрудно. Дело, очевидно, в том, что NH₄Cl своими одноименными NH₄⁺-ионами настолько сильно понижает степень ионизации NH₄OH, а следовательно, и концентрацию OH⁻ в растворе, что произведение растворимости гидроксиды магния (6 · 10⁻¹⁰) не достигается. Наоборот, во много раз меньшее произведение растворимости Fe(OH)₃ (3,2 · 10⁻³⁸) оказывается сильно превышенным и при той концентрации OH⁻ (1,8 · 10⁻⁵ г-ион/л), которая имеется в смеси NH₄OH + NH₄Cl, поэтому осадок Fe(OH)₃ выпадает и в присутствии NH₄Cl.

Различным отношением Mg²⁺ и Fe³⁺ к действию аммиака в присутствии соли аммония можно воспользоваться для разделения этих ионов. Подобные разделения, основанные на регулировании pH раствора, применяются в анализе часто и имеют большое практическое значение.

Выше (см. стр. 165) было показано, что 0,1 M раствор NH₄OH в отсутствие NH₄Cl частично осаждает Mg²⁺. Однако полное осаждение Mg(OH)₂ достигается при pH ≥ 12,42, а pH 0,1 M раствора NH₄OH равен 11,13, поэтому осаждение Mg²⁺ аммиаком не может быть полным. Это становится особенно очевидным, если обратить внимание на то обстоятельство, что одним из продуктов реакции



являются NH₄⁺-ионы. Накопление их в растворе приводит к образованию буферной смеси, pH раствора постепенно снижается и достигает значения, значительно меньшего того, которое нужно для осаждения Mg(OH)₂. В соответствии с этим Mg²⁺ осаждается аммиаком весьма неполно.

Если бы вместо NH₄OH подействовать на раствор соли магния какой-либо щелочью, например едким кали, то при небольшом избытке ее было бы нетрудно довести pH до значения 12,42 и, следовательно, добиться практически полного осаждения Mg²⁺.

Из рассмотренного примера видно, что при прочих равных условиях достигается тем более полное осаждение какого-либо иона, чем сильнее диссоциирован осадитель.

Осаждение малорастворимых солей слабых кислот. Значение pH раствора имеет также большое значение и при осаждении различных малорастворимых солей слабых кислот, например карбонатов, сульфидов, сульфитов, фосфатов, арсенатов, хроматов, оксалатов, тартратов и других, т. е. осадителями являются анионы соответствующих кислот CO₃²⁻, S²⁻, SO₃²⁻, PO₄³⁻ и т. д. Вследствие слабости (т. е. малой склонности к распаду на

ионы) этих кислот их анионы, встречаясь в растворе с ионами H^+ , связываются ими с образованием анионов HCO_3^- , HS^- , HSO_3^- , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ и неионизированных молекул H_2CO_3 , H_2S , H_2SO_3 , H_3PO_4 .

Следовательно, концентрации в растворе анионов CO_3^{2-} , S^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} и других в сильнейшей степени зависят от концентрации H^+ : убывая с ее увеличением, т. е. с уменьшением значения рН раствора. Поскольку это так, от значения рН должно зависеть и выпадение или невыпадение осадка данной соли, а также бо́льшая или меньшая полнота осаждения ее.

Как и в случае гидроокисей, величина рН, требуемая для достижения практически полного осаждения какой-либо малорастворимой соли слабой кислоты, зависит прежде всего от значения произведения растворимости этой соли. Чем меньше значение ПР, тем меньшая концентрация осаждающего иона потребуется для его превышения; соответственно при бо́льшей концентрации H^+ (т. е. при тем меньшем значении рН раствора) может быть достигнуто полное осаждение данной соли. Например, достаточно полное осаждение сульфида кадмия CdS ($ПР = 7,9 \cdot 10^{-27}$) сероводородом достигается уже в довольно сильно кислой среде ($рН \geq 0,5$), тогда как осаждение сульфида марганца* MnS ($ПР = 2,5 \cdot 10^{-10}$) происходит только в щелочной или нейтральной среде ($рН \geq 7$).

Кроме произведения растворимости большое значение имеют также константы ионизации соответствующей слабой кислоты. Чем эти константы меньше, тем сильнее понижается концентрация осаждающего иона вследствие связывания его H^+ -ионами и тем бо́льшую величину рН нужно создать для практически полного осаждения соли. Например, поскольку угольная кислота ($K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$) значительно слабее щавелевой кислоты ($K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$), при осаждении Ca^{2+} в виде $CaCO_3$ требуется более высокое значение рН раствора, чем при осаждении его в виде CaC_2O_4 , хотя значения произведений растворимости этих солей одного порядка ($ПР_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$, $ПР_{CaC_2O_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$). Опыт и вычисление вполне подтверждают это заключение — для полного осаждения $CaCO_3$ требуется создание щелочной среды ($рН > 9$), для CaC_2O_4 оно достигается уже при $рН \approx 4$.

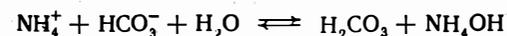
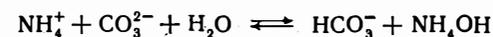
Вычисление величины рН, требуемой для достижения полного осаждения какой-либо малорастворимой соли, представляет обычно сравнительно несложную задачу. При осаждении малорастворимых солей слабых кислот осадителями обычно являются растворимые соли этих кислот, имеющие вследствие гидролиза щелочную реакцию. Поэтому рН раствора здесь в значительной мере предопреде-

* ПР дается для модификации MnS телесного цвета. Для модификации зеленого цвета $ПР = 2,5 \cdot 10^{-10}$.

ляется присутствием избытка осадителя. В этом случае целесообразно ставить задачу иначе, а именно, найдя значение рН, создаваемое избытком осадителя, вычислить насколько полным при данном рН будет осаждение того или иного иона.

Рассмотрим в качестве примера осаждение катионов II группы групповым реагентом — карбонатом аммония $(NH_4)_2CO_3$. Как соль слабой кислоты (H_2CO_3) и слабого основания (NH_4OH), карбонат аммония сильно гидролизован в водных растворах*. Известно, что гидролиз солей двух- и многоосновных кислот происходит по ступеням.

В ионной форме уравнения гидролиза имеют вид



Известно также, что гидролиз идет тем сильнее, чем менее ионизированы продукты его. Ион HCO_3^- , образующийся при гидролизе по первой ступени, ионизирует гораздо слабее ($K_{HCO_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}$), чем H_2CO_3 ($K_{H_2CO_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$), являющаяся продуктом второй ступени гидролиза. Поэтому гидролиз $(NH_4)_2CO_3$ по первой ступени идет несравненно сильнее, чем по второй ступени. Около 90% всех CO_3^{2-} -ионов превращается в HCO_3^- -ионы (см. § 48). Наоборот, гидролиз по второй ступени идет в незначительной степени, поэтому им без заметной погрешности можно пренебречь. Если при осаждении катионов II группы избыток $(NH_4)_2CO_3$ составляет 0,1 М, то, учитывая сказанное, можно в первом приближении принять, что практически все CO_3^{2-} -ионы (0,1 г-ион/л) превращены в HCO_3^- -ионы, концентрация которых, следовательно, близка к значению $[HCO_3^-] \approx 0,1$ г-ион/л. С другой стороны, почти полный гидролиз $(NH_4)_2CO_3$ по первой ступени означает, что раствор его представляет собой в сущности смесь почти эквивалентных количеств свободного аммиака и соли аммония (NH_4HCO_3) и является, таким образом, аммонийной буферной смесью с $рН \approx 9,2$. Этому рН отвечает $[H^+] \approx 6 \cdot 10^{-10}$ г-ион/л. Подставляя найденные значения $[HCO_3^-]$ и $[H^+]$ в уравнение для K_2 угольной кислоты, получим:

$$K_{HCO_3^-} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \approx \frac{6 \cdot 10^{-10} [CO_3^{2-}]}{10^{-1}} \approx 4,8 \cdot 10^{-11}$$

откуда

$$[CO_3^{2-}] \approx \frac{4,8 \cdot 10^{-11} \cdot 10^{-1}}{6 \cdot 10^{-10}} = 0,8 \cdot 10^{-2}$$

* Подробно о гидролизе солей см. в § 47.

Зная эту концентрацию CO_3^{2-} , нетрудно из величин произведений растворимости карбонатов найти концентрации ионов металлов в растворе по окончании осаждения. Например:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{ПР}_{\text{BaCO}_3}}{[\text{CO}_3^{2-}]} \approx \frac{5,1 \cdot 10^{-9}}{0,8 \cdot 10^{-2}} = 6,4 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л}$$

Следовательно, осаждение Ba^{2+} практически полное. Поскольку значения произведений растворимости CaCO_3 ($4,8 \cdot 10^{-9}$) и SrCO_3 ($1,1 \cdot 10^{-10}$) еще меньше, чем BaCO_3 , Ca^{2+} и Sr^{2+} будут при данном рН осаждены еще более полно.

Осаждение малорастворимых солей сильных кислот. Для малорастворимых солей AgCl , AgBr , AgI и т. п. осаждающими ионами являются анионы сильных одноосновных кислот Cl^- , Br^- , I^- и т. д. Эти анионы, очевидно, не могут связываться H^+ , поскольку HCl , HBr и HI диссоциируют в растворах практически полностью. Следовательно, полнота осаждения их солей с серебром почти не зависит от величины рН раствора. Если с влиянием избытка кислоты в растворе иногда приходится считаться, то лишь потому, что возрастает солевой эффект или происходит связывание катионов осаждаемой соли анионами кислоты в комплекс, все это вызывает повышение растворимости осадка.

В случае малорастворимых сульфатов дело обстоит несколько иначе, так как H_2SO_4 ионизирует полностью только по первой ступени, т. е. с образованием H^+ и HSO_4^- . Ионизация по второй ступени:

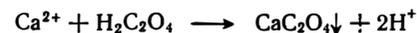
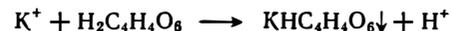


идет хотя и в весьма значительной степени ($K_{\text{HSO}_4^-} = 1,2 \cdot 10^{-2}$), но все же не до конца. Поэтому при не слишком малых концентрациях SO_4^{2-} и достаточно больших концентрациях H^+ эти ионы частично соединяются, образуя анионы HSO_4^- . Следовательно, величина рН раствора здесь уже не может быть вполне безразличной. Из сильноокислых растворов малорастворимые сульфаты должны осаждаться несколько менее полно, чем из нейтральных или щелочных растворов. В качественном анализе с этим обстоятельством приходится считаться лишь при осаждении более растворимых сульфатов — CaSO_4 , SrSO_4 и PbSO_4 . Наиболее малорастворимый из них — BaSO_4 — осаждается достаточно полно даже из сильноокислых растворов.

Регулирование значения рН раствора. Как было показано выше, для достаточно полного разделения ионов необходимо регулировать рН раствора. Для этого к исследуемому раствору прибавляют соответственно кислоты, щелочи или буферные смеси. Кислоту или щелочь прибавляют по каплям, все время пере-

мешивая раствор и испытывая его соответствующими индикаторными бумажками или универсальным индикатором. Иногда тот или иной индикатор вводят в исследуемый раствор и прибавление кислоты или щелочи продолжают до перемены окраски раствора от прибавления одной капли.

При выборе кислоты или щелочи нужно быть уверенным в том, что вводимые с ними ионы обнаружению тех или иных ионов в растворе не помешают и их присутствие не вызовет каких-либо осложнений в дальнейшем ходе анализа. Например, при обнаружении K^+ нельзя нейтрализовать кислые растворы при помощи KOH или NH_4OH , а нужно употреблять обязательно NaOH . Наоборот, при обнаружении Na^+ для нейтрализации кислоты применяют KOH , а не NaOH . Точно так же при нейтрализации щелочных растворов, которые могут содержать катионы II аналитической группы или Pb^{2+} , нецелесообразно применять серную кислоту, так как она осаждает малорастворимые сульфаты этих катионов, что усложнит анализ*. Во многих случаях недостаточно создать требуемый рН перед осаждением раствора, но нужно учесть также, что величина рН может изменяться в результате происходящей при осаждении реакции. Это происходит при осаждении малорастворимых солей действием соответствующих свободных кислот:



Как видно из приведенных уравнений, при этих реакциях образуются H^+ -ионы, так что рН раствора постепенно понижается в процессе осаждения. Вследствие этого осаждение станет неполным, если не принять мер, предотвращающих понижение рН. Как известно, способностью противодействовать изменению рН раствора обладают различные буферные смеси. Поэтому для поддержания рН на заданном уровне необходимо прибавлять к раствору какую-либо подходящую буферную смесь. Например, первые две из написанных выше реакций проводят в присутствии ацетатной буферной смеси с $\text{pH} \approx 4,7$; в этих условиях K^+ и Ca^{2+} практически полностью осаждаются вследствие связывания ионов H^+ анионами CH_3COO^- ацетата натрия. Точно так же осаждение Zn^{2+} сероводородом можно проводить в присутствии формиатной буферной смеси (муравьиной кислоты HCOOH и ее соли — формиата) с $\text{pH} \approx 2$; в этих условиях почти полностью осаждается сульфид цинка и в то же время предупреждается осаждение других сульфидов III группы.

* В некоторых случаях, когда в растворе уже имеется SO_4^{2-} -ион, но в недостаточном количестве для полного осаждения сульфатов, рекомендуется добавлять 2 н. серную кислоту до полного осаждения малорастворимых сульфатов.

Таким приемом можно пользоваться для дробного открытия Zn^{2+} в присутствии всех остальных катионов III группы.

Применение буферных смесей удобно и потому, что они создают определенный pH, несмотря на присутствие в растворе небольших количеств кислоты или щелочи. Однако всякая буферная смесь имеет определенную емкость и может связать определенное, не слишком большое количество H^+ - или OH^- -ионов. Если какой-либо из этих ионов окажется в очень большом избытке, то pH раствора будет иметь совсем не то значение, какое мы рассчитывали получить, и постоянство его не будет сохраняться (см. § 21).

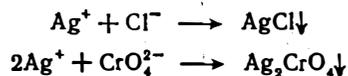
Отсюда следует, что в сильноокислых или сильнощелочных растворах нужно или предварительно нейтрализовать большую часть кислоты или щелочи и только после этого прибавлять буферную смесь, или употреблять буферные смеси с достаточно большой буферной емкостью, т. е. с достаточно высокими концентрациями обоих компонентов. Только при этих условиях действие буферной смеси будет эффективным.

Иногда к сильноокислым растворам добавляют некоторое количество сухой соли слабой кислоты (CH_3COONa), а к сильнощелочным — сухой соли слабого основания (NH_4Cl). Таким образом в растворе создается буферная смесь с соответствующей величиной pH.

§ 33. Дробное осаждение

В аналитической практике нередки случаи, когда реагент образует малорастворимые соединения не с одним, а с двумя или несколькими из присутствующих в растворе ионов. Так действуют, например, групповые реагенты. На основании правила произведения растворимости легко понять, как происходит осаждение ионов в подобных случаях.

Предположим, к смеси KCl и K_2CrO_4 , в которой концентрация $[Cl^-] = [CrO_4^{2-}] = 10^{-1}$ г-ион/л, прибавляют по каплям раствор $AgNO_3$. При столкновении Cl^- и CrO_4^{2-} с Ag^+ происходят реакции:



Какая из солей будет осаждаться в первую очередь? *Очевидно та, для которой раньше (т. е. при меньшей концентрации Ag^+) будет достигнуто произведение растворимости.* Значения концентраций Ag^+ , требующихся для начала осаждения $AgCl$ и Ag_2CrO_4 , легко вычислить из их произведений растворимости:

$$\begin{aligned} ПР_{AgCl} &= [Ag^+][Cl^-] = 1,78 \cdot 10^{-10} \\ ПР_{Ag_2CrO_4} &= [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12} \end{aligned}$$

Обозначив концентрации Ag^+ соответственно через $[Ag^+]_{AgCl}$ и $[Ag^+]_{Ag_2CrO_4}$, можно написать:

$$\begin{aligned} [Ag^+]_{AgCl} &= \frac{ПР_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}} = 1,78 \cdot 10^{-9} \text{ г-ион/л} \\ [Ag^+]_{Ag_2CrO_4} &= \sqrt{\frac{ПР_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{10^{-1}}} = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/л} \end{aligned}$$

Следовательно, первым будет осаждаться $AgCl$, для которого, как у менее растворимой из солей*, произведение растворимости достигается раньше, чем для Ag_2CrO_4 .

Справедливость сказанного легко подтвердить на опыте. Для этого, смешав в маленькой пробирке по несколько капель растворов KCl и K_2CrO_4 одинаковой молярной концентрации, будем прибавлять к полученной смеси по каплям раствор $AgNO_3$, каждый раз хорошо перемешивая содержимое пробирки. При этом сначала выпадет белый творожистый осадок $AgCl$, а затем кирпично-красный осадок Ag_2CrO_4 .

Когда же начинается выпадение в осадок Ag_2CrO_4 . Это легко рассчитать, пользуясь правилом произведения растворимости. Действительно, произведение концентраций $[Ag^+][Cl^-]$ в процессе осаждения остается все время постоянным, равным $ПР_{AgCl}$. По мере осаждения Cl^- концентрация Ag^+ в растворе будет возрастать. В конце концов наступит такой момент, когда окажется достигнутым произведение растворимости Ag_2CrO_4 и в осадок начнут выпадать одновременно обе соли (в относительных количествах, определяемых концентрациями их в данный момент в растворе). Это произойдет, когда будет соблюдаться условие:

$$\frac{ПР_{AgCl}}{[Cl^-]} = \sqrt{\frac{ПР_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}}$$

Преобразуя полученное выражение, получим:

$$\frac{\sqrt{[CrO_4^{2-}]}}{[Cl^-]} = \frac{\sqrt{ПР_{Ag_2CrO_4}}}{ПР_{AgCl}} = \frac{\sqrt{1,1 \cdot 10^{-12}}}{1,78 \cdot 10^{-10}} \approx 5,8 \cdot 10^3$$

Так как концентрация CrO_4^{2-} в растворе равна по условию 10^{-1} г-ион/л, легко найти, какова должна быть концентрация

* О растворимости $AgCl$ и Ag_2CrO_4 , см. стр. 153.

Cl^- в этот момент:

$$\frac{\sqrt{10^{-1}}}{[\text{Cl}^-]} = 5,8 \cdot 10^3$$

т. е.

$$[\text{Cl}^-] \approx \frac{0,32}{5,8 \cdot 10^3} = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

Следовательно, осаждение CrO_4^{2-} начнется только после почти полного удаления из раствора Cl^- . Отсюда ясно, что *осаждение ионов из смеси их происходит в той последовательности, в которой достигаются произведения растворимости малорастворимых соединений, образующихся при действии данного реагента. Такое осаждение называется дробным**. При дробном осаждении в первую очередь обычно осаждается наименее растворимое из образующихся при реакции соединений, затем следующее по растворимости и т. д. Принцип дробного осаждения широко используется в капельном анализе и в осадочной хроматографии (см. § 10 и 12).

Последовательность осаждения ионов зависит не только от растворимости продуктов реакции, но и от концентраций соответствующих ионов в растворе. Надлежащим изменением концентраций ионов, образующих малорастворимый электролит, эта последовательность может быть изменена на обратную. Например, если бы концентрации Cl^- и CrO_4^{2-} были подобраны так, чтобы $[\text{Ag}^+]_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} < [\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}}$, т. е. чтобы

$$\frac{\sqrt{\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}}{\sqrt{[\text{CrO}_4^{2-}]}} < \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]}$$

то сначала осаждался бы уже не AgCl , а Ag_2CrO_4 .

§ 34. Растворение осадков

Рассмотренные примеры показывают, как правило произведения растворимости используется при решении различных вопросов, связанных с осаждением ионов в виде малорастворимых соединений. Но не менее полезно оно и при решении противоположной задачи, столь же важной для анализа, т. е. при нахождении условий, необходимых для перевода малорастворимых осадков в раствор.

Предположим, растворяют осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ для того, чтобы обнаружить Mg^{2+} в растворе. Раствор, соприкасающийся с этим осадком, насыщен относительно $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а это значит, что ионное произведение $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ равно $\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$, т. е. $6 \cdot 10^{-10}$ (при 25 °C).

* Следует обратить внимание на то обстоятельство, что термин «дробное осаждение» имеет совершенно иной смысл, чем термин «дробная реакция».

Если в этот раствор добавляют немного какой-либо кислоты, то ионы водорода кислоты связывают имеющиеся в растворе ионы гидроксила в неионизированные молекулы H_2O и в результате ионное произведение $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ становится меньше $\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$. Раствор делается ненасыщенным относительно гидроксида магния и осадок ее растворяется, т. е. в раствор поступают Mg^{2+} и OH^- .

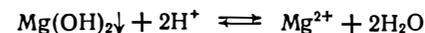
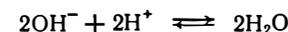
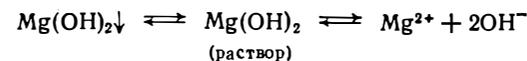
Это будет, очевидно, продолжаться до тех пор, пока ионное произведение $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ снова не достигнет величины $\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ после чего установится равновесие. Но если прибавление кислоты продолжать, то равновесие будет все время нарушаться и все новые и новые количества осадка будут переходить в раствор. В конце концов весь осадок растворится.

Итак, для того чтобы растворить какой-либо осадок, нужно связывать один из отдаваемых им в раствор ионов, действуя таким ионом, который образует с ним малодиссоциированное соединение или газобразное вещество.

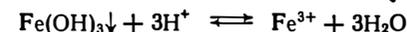
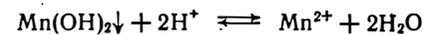
К такому же выводу можно прийти на основании следующих соображений. Поскольку ионное произведение $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ должно сохранять при равновесии приблизительное постоянное значение, равное $\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$, всякое изменение концентрации одного из ионов в растворе повлечет за собой изменение концентрации другого иона. Так, для того чтобы понизить концентрацию Mg^{2+} , т. е. сделать осаждение его более полным, необходимо действовать избытком осадителя, т. е. увеличить концентрацию OH^- .

Наоборот, если задача в том, чтобы повысить концентрацию Mg^{2+} в растворе, т. е. растворить осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ следует концентрацию OH^- понизить, связав их в неионизированные молекулы какого-либо слабого электролита.

Реакция, происходящая при действии на $\text{Mg}(\text{OH})_2$ кислот, может быть представлена следующими уравнениями:



Подобным же образом и другие малорастворимые основания растворяются в кислотах, например:



Ионы OH^- можно также связывать путем введения в раствор NH_4^+ , причем образуется сравнительно малоионизированное

соединение NH_4OH . Поэтому ряд гидроокисей растворяется не только в кислотах, но и в солях аммония:



Однако NH_4OH ионизирован гораздо сильнее, чем H_2O , поэтому не происходит такого сильного понижения концентрации OH^- в растворе, как при добавлении кислоты. Следовательно, растворяющее действие солей аммония на основания значительно слабее действия кислот и в солях аммония растворяются только некоторые, более растворимые основания. Наоборот, наиболее малорастворимые основания, например $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и другие, легко растворяясь в сильных минеральных кислотах, не растворяются в солях аммония и уксусной кислоте.

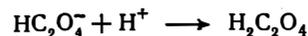
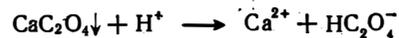
Малорастворимые в воде кислоты можно, очевидно, растворять, связывая отдаваемые ими в раствор H^+ -ионы OH^- -ионами какой-либо щелочи, например:



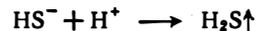
Малорастворимые соли слабых кислот растворяются в кислотах вследствие того, что H^+ -ионы кислоты связывают анионы соли в неионизированные молекулы слабой кислоты, например:



Здесь анионы $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$, отдаваемые в раствор осадком, соединяются с H^+ , образуя молекулы винной кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, ионизирующей в незначительной степени. По мере уменьшения концентрации этих анионов в растворе концентрация K^+ возрастает вследствие растворения осадка $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Точно так же осадок CaC_2O_4 растворяется в кислотах:



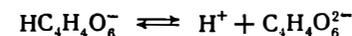
Аналогично растворяются осадки малорастворимых в воде сульфидов, например



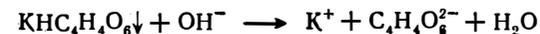
Наоборот, *малорастворимые соли сильных кислот*, например BaSO_4 , SrSO_4 , AgCl , AgI и другие, в кислотах не растворяются, так как в этом случае не может образоваться малоионизированных соединений*.

* Надо, впрочем, отметить, что вследствие связывания SO_4^{2-} -ионов H^+ -ионами кислоты с образованием анионов HSO_4^- растворимость малорастворимых сульфатов под влиянием кислот несколько увеличивается (см. стр. 170).

Следует еще остановиться на растворении осадков кислых солей. Выше мы видели, что такая соль, как $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, должна растворяться в кислотах. Однако она растворяется также и в щелочах. Это объясняется тем, что отдаваемые осадком $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ в раствор ионы $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ частично ионизируют:



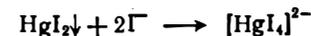
Введение OH^- -ионов щелочи вызывает связывание H^+ -ионов, вследствие чего равновесие ионизации смещается вправо и концентрация $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ уменьшается. Следовательно, концентрация K^+ возрастает, и осадок при достаточном количестве щелочи растворяется:



Во всех рассмотренных случаях причиной связывания ионов при растворении осадков было образование неионизированных молекул какого-либо слабого электролита (воды, слабых кислот, NH_4OH и т. п.). Но связывание ионов может происходить и в результате образования достаточно прочных комплексных ионов, что также является причиной растворения осадков*. Например, хлорид серебра нерастворим в кислотах, но он очень легко растворяется в водном растворе аммиака, так как Ag^+ -ионы, отдаваемые в раствор осадком, связываются молекулами NH_3 с образованием комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Понижение концентрации Ag^+ вызывает нарушение равновесия между раствором и осадком и переход осадка в раствор:



Точно так же осадок HgI_2 легко растворяется в KI , поскольку отдаваемые им в раствор ионы Hg^{2+} в присутствии избытка I^- -ионов, получающихся в результате диссоциации KI , образуют комплексные ионы $[\text{HgI}_4]^{2-}$:



Следовательно, введение одноименных I^- -ионов здесь не только не понижает растворимость осадка HgI_2 , но, наоборот, вызывает полное растворение его.

* Комплексные соединения подробнее рассматриваются в § 50—54. Заметим здесь, что входящие в состав этих соединений комплексные ионы, например $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, хотя и способны ионизировать с образованием соответствующих простых ионов (Ag^+), но степень ионизации обычно весьма мала. Поэтому образование подобных комплексных ионов влияет на течение процесса растворения осадков совершенно аналогично образованию неионизированных молекул слабых электролитов.

Но концентрация Ba^{2+} в данном случае определяется растворимостью BaSO_4 и равна:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{PP}_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

Превращение BaSO_4 в BaCO_3 должно происходить при условии:

$$\frac{\text{PP}_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{\text{PP}_{\text{BaCO}_3}}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

т. е. если

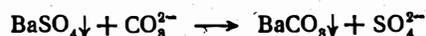
$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{\text{PP}_{\text{BaCO}_3}}{\text{PP}_{\text{BaSO}_4}}$$

Подставив в это выражение числовые значения произведений растворимости, получим:

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{5,1 \cdot 10^{-9}}{1,1 \cdot 10^{-10}} \quad \text{или} \quad \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > 50$$

Таким образом, для того чтобы превращение BaSO_4 в BaCO_3 происходило, нужно только, чтобы концентрация CO_3^{2-} в растворе более чем в 50 раз превышала концентрацию SO_4^{2-} . Так как концентрация SO_4^{2-} в насыщенном растворе BaSO_4 очень мала ($\sim 10^{-5}$ г-ион/л), это условие легко выполнимо.

Нетрудно видеть, однако, что рассматриваемая реакция все же до конца не пойдет. Действительно, из уравнения



ясно, что по мере течения реакции концентрация CO_3^{2-} убывает, а концентрация SO_4^{2-} возрастает, и как только отношение этих концентраций станет равным 50, установится равновесие и дальнейшее превращение BaSO_4 в BaCO_3 прекратится.

Если, однако, слив жидкость с осадка, снова подействовать на него свежей порцией раствора Na_2CO_3 , то снова начнется реакция образования BaCO_3 . Повторяя операцию несколько раз, можно полностью превратить BaSO_4 в BaCO_3 .

Таким образом, превращение BaSO_4 в более растворимое соединение BaCO_3 хотя и возможно, но идет с трудом и при однократной обработке реагентом (Na_2CO_3) до конца не доходит. Нетрудно понять, что и самая возможность превращения основана на том, что величины произведений растворимости сульфата и карбоната бария различаются между собой не сильно (в 50 раз). Реакция же



в которой произведение растворимости образующегося соединения (AgCl) приблизительно в 1 000 000 раз превышает произведение растворимости исходного (AgI), практически не пойдет даже при многократной обработке осадка AgI раствором KCl . Обратная реакция — превращение AgCl в AgI — идет очень легко и доходит практически до конца уже при однократной обработке осадка AgCl раствором KI . В этом легко убедиться на опыте. Так, если, получив осадок AgCl и отделив от маточного раствора, перемешать его с раствором KI , то осадок пожелтеет вследствие превращения AgCl в AgI .

Процессы превращения одних малорастворимых соединений в другие могут быть с успехом использованы для разделения ионов, особенно при дробном обнаружении их. Твердые, малорастворимые в воде реагенты, применяемые в качестве осадителей, имеют иногда значительные преимущества перед легко растворимыми вследствие большей избирательности действия. Так, если на раствор, содержащий S^{2-} и SO_3^{2-} , подействовать какой-либо растворимой солью кадмия, например CdSO_4 , то будут осаждены оба эти аниона, образующие малорастворимые соли кадмия. Заменяя же CdSO_4 малорастворимой солью CdCO_3 , растворимость которой больше, чем растворимость CdS , но меньше, чем CdSO_3 можно осадить из раствора только S^{2-} , но не SO_3^{2-} . Этот метод применяется для разделения указанных анионов.

Так же можно отделить Cu^{2+} от Cd^{2+} , подействовав на содержащий их сернокислый раствор твердым PbS ; реакции идут по уравнениям:



В растворе остаются Cd^{2+} -ионы. При действии H_2S были бы осаждены сульфиды обоих металлов. Реакции превращения одних малорастворимых соединений в другие, еще менее растворимые в данных условиях, могут быть использованы для разделения ионов и другим методом. Нередко оказывается возможным, действуя соответствующим реагентом на смесь малорастворимых веществ, находящихся в осадке, перевести в раствор ионы какого-то одного элемента, а затем обнаружить их в полученном растворе.

Анион роданистоводородной кислоты HSCN , например, обнаруживается действием FeCl_3 , с которым он образует роданид железа $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, окрашенный в интенсивно красный цвет:

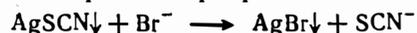


Присутствие в растворе I^- -ионов мешает этой реакции, так как, окисляясь Fe^{3+} , они образуют элементарный иод, также придаю-

щий раствору красно-бурую окраску, сходную с окраской $\text{Fe}(\text{SCN})_3$:



Для отделения I^- от SCN^- исследуемый раствор подкисляют HNO_3 и действуют на него раствором AgNO_3 . При этом ионы I^- и SCN^- осаждаются в виде AgI и AgSCN . Полученный осадок отделяют от раствора, промывают и взбалтывают с раствором KBr . Так как $\text{PP}_{\text{AgBr}} (5,3 \cdot 10^{-13})$ меньше, чем $\text{PP}_{\text{AgSCN}} (1,1 \cdot 10^{-12})$, роданид серебра превращается в бромид серебра:



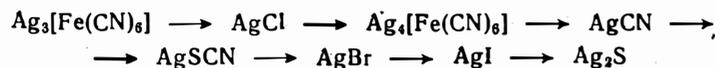
Переходящие из осадка в раствор ионы SCN^- могут быть обнаружены реакцией с FeCl_3 . Так как AgI имеет гораздо меньшее произведение растворимости ($8,3 \cdot 10^{-17}$), чем AgBr , превращение AgI в AgBr , а следовательно, и переводение I^- в раствор при действии KBr практически не происходит. Таким образом I^- -ионы при обнаружении SCN^- не помешают.

Выбор реагента, при действии которого из осадка будет выделен только данный ион, можно основывать на сопоставлении величин произведений растворимости соответствующих солей лишь при условии, что формулы образующихся осадков однотипны, как это было в рассмотренном примере. Если осадки являются соединениями различных типов, например $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и AgBr или AgI и Ag_2S и т. д., при выборе реагента надо вычислить концентрацию применяемого иона-осадителя, необходимую для начала осаждения каждого из данных ионов, взятых в одинаковой концентрации (например, в одномолярной):

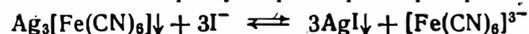
$$[\text{Ag}^+]_{\text{AgBr}} = \frac{\text{PP}_{\text{AgBr}}}{1} = 5,3 \cdot 10^{-13}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = \sqrt[4]{\frac{\text{PP}_{\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]}}{1}} = \sqrt[4]{1,5 \cdot 10^{-41}} = 0,63 \cdot 10^{-10} \text{ и т. д.}$$

Осаждающиеся вещества располагают в ряд, который показывает не только последовательность их осаждения, но и последовательность перехода одних малорастворимых соединений в другие. Так, для солей серебра получится следующий ряд:



Если на соли серебра, образующие данный ряд, подействовать, например, раствором KI , то те из них, которые расположены в этом ряду левее AgI , будут превращаться в AgI , а соответствующие анионы, т. е. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, Cl^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, CN^- , SCN^- и Br^- перейдут в раствор. Например:



Наоборот, Ag_2S , стоящий в ряду правее AgI и осаждающийся раньше, превращается в иодид серебра практически не будет, и S^{2-} -ионы в сколько-нибудь заметных количествах в раствор не перейдут.

Ряды, подобные рассмотренному выше, можно построить также и для любых других малорастворимых соединений, например, для сульфатов бария, свинца, для сульфидов различных металлов и т. д.

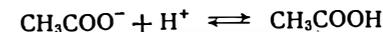
§ 36. Направление реакций обмена

Одним из важнейших факторов, определяющих направление реакции обмена, является, очевидно, растворимость образующихся веществ. Действительно, если произведение растворимости какого-либо из образующихся веществ достаточно мало и оно окажется сильно превышенным, реакция пойдет в сторону практически полного осаждения его из раствора. Если при реакции может получиться не одно, а несколько различных малорастворимых веществ, то обычно в первую очередь осаждаются наименее растворимое из них, а затем и остальные в порядке возрастания растворимости.

Другим фактором, определяющим направление реакций обмена, является образование каких-либо малоионизированных соединений. К подобного типа реакциям относится также реакция нейтрализации, сущность которой сводится к соединению ионов H^+ и OH^- :



Следствием образования малоионизированных веществ являются также процессы вытеснения слабых кислот из их солей сильными кислотами или слабых оснований сильными щелочами. Так, если на раствор ацетата натрия CH_3COONa подействовать раствором HCl , то большая часть H^+ -ионов соляной кислоты будет сейчас же связана CH_3COO^- -ионами в неионизированные молекулы слабой уксусной кислоты:

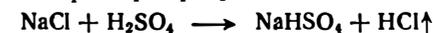


Это явление часто используют на практике для понижения кислотности раствора, например, тогда, когда имеют дело с образованием осадков, растворимых в сильных кислотах, но нерастворимых в уксусной кислоте ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, CaC_2O_4 , BaCrO_4 , ZnS и т. п.). Реакцию проводят в присутствии ацетата натрия. Если ацетат натрия взят в некотором избытке, то получается ацетатная буферная смесь, поддерживающая практически постоянный pH, достаточный для полного осаждения таких солей.

Иногда способность сильных кислот взаимодействовать с солями слабых кислот используется при нейтрализации кислых растворов; обычно применяют карбонаты — Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 и другие, взаимодействие которых с H^+ сопровождается образованием свободной H_2CO_3 распадающейся на ангидрид и воду:



Понижение в растворе концентрации тех или иных ионов, необходимое для течения реакций обмена, может происходить не только вследствие образования малорастворимых или малоионизированных веществ, но и вследствие образования веществ, летучих при данных условиях. Например, при реакции:



проводимой при длительном нагревании или в отсутствие воды, HCl удаляется в виде газа.

Подобно этому, при выпаривании растворов нитратов с H₂SO₄ выделяется HNO₃, которая удаляется из раствора в виде паров:



Этим приемом удаления NO₃⁻ пользуются во всех случаях, когда присутствие окислителя в растворе нежелательно.

Очевидно, что, получая этим способом какую-либо кислоту из ее соли, нужно действовать на соль кислотой менее летучей, чем получаемая. В качестве сравнительно малолетучей кислоты обычно применяют серную кислоту.

Пользуясь различием в летучести кислот, можно иногда действием более слабой кислоты вытеснить более сильную кислоту из ее соли. Так, при выпаривании раствора NaCl с одной из самых слабых кислот, именно с борной кислотой H₃BO₃, нелетучая борная кислота вытесняет из соли HCl. С подобным же явлением, основанным на малой растворимости одного из образующихся веществ, встречаемся при реакции:

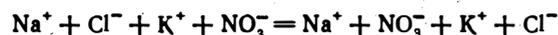


Из всего сказанного следует, что необходимым условием течения реакций обмена в растворах электролитов является удаление из раствора каких-либо ионов в результате образования при реакции малорастворимых, малоионизированных и легколетучих веществ.

Если ни одного из обладающих подобными свойствами соединений получиться не может, то и реакция не идет. Это станет особенно ясным, если попытаться записать ионное уравнение реакции:



Действительно, все члены в правой и левой частях ионного уравнения в этом случае оказываются совершенно одинаковыми:



т. е. в растворе не происходит никакой реакции.

Задачи и вопросы

При решении задач надо помнить следующее. В справочниках указаны величины термодинамических констант произведения растворимости PP_a . Если величина $PP_a < n \cdot 10^{-7}$, то в отсутствие растворимых сильных электролитов можно считать, что $PP_a \approx PP_c$, и проводить вычисления без учета коэффициентов активности. Если $PP_a > n \cdot 10^{-7}$, то следует в расчет вводить коэффициенты активности.

1. Растворимость CaCO₃ равна 0,0069 г/л. Вычислить PP_{CaCO_3} .

Ответ: $PP_c \approx PP_a = 4,8 \cdot 10^{-9}$.

2. Растворимость Fe(OH)₃ равна $2 \cdot 10^{-8}$ г/л. Определить $PP_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$.

Ответ: $PP_c \approx PP_a = 3,2 \cdot 10^{-38}$.

3. По растворимости MgNH₄PO₄, равной $8,6 \cdot 10^{-3}$ г/л, найти его произведение растворимости.

Ответ: $PP_c \approx PP_a = 2,5 \cdot 10^{-13}$.

4. По растворимости AgNO₃, равной 2,22 г/л, вычислить PP_{AgNO_3} . Вычисление провести с учетом коэффициентов активности.

Ответ: $PP_a = 1,7 \cdot 10^{-4}$ (для расчета взяты усредненные коэффициенты активности).

5. $PP_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$; $PP_{\text{PbCl}_2} = 1,1 \cdot 10^{-9}$. Вычислить растворимость этих соединений в молях и граммах на 1 л. Почему соль с меньшим значением PP_a имеет большую растворимость?

Ответ: а) растворимость PbSO₄ составляет $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $3,9 \cdot 10^{-2}$ г/л;

б) растворимость PbCl₂ составляет $6,49 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $2,9 \cdot 10^{-1}$ г/л.

6. По произведению растворимости Pb₃(PO₄)₂ ($7,9 \cdot 10^{-43}$) вычислить растворимость этой соли в граммах на 1 л и найти концентрации Pb²⁺ и PO₄³⁻ в насыщенном водном растворе.

Ответ: $1,2 \cdot 10^{-8}$ г/л; $[\text{Pb}^{2+}] = 4,5 \cdot 10^{-9}$; $[\text{PO}_4^{3-}] = 3 \cdot 10^{-9}$.

7. Подсчитать, во сколько раз меньше растворимость AgCl ($PP_a = 1,78 \cdot 10^{-10}$) в 0,01 н. растворе NaCl по сравнению с растворимостью его в чистой воде.

Ответ: ~ в 730 раз.

8. Решить предыдущую задачу с учетом коэффициентов активности ионов.

Ответ: приблизительно в 600 раз.

9. Во сколько раз меньше растворимость CaC₂O₄ ($PP_a = 2,3 \cdot 10^{-9}$) в 0,01 М растворе (NH₄)₂C₂O₄ по сравнению с растворимостью его в чистой воде? Вычисление провести: а) без учета коэффициентов активности; б) с учетом коэффициентов активности.

Ответ: а) ~ в 200 раз; б) ~ в 66 раз.

10. Как повлияет на растворимость CaC₂O₄ присутствие в растворе KCl в концентрации 0,1 н.?

Ответ: растворимость увеличится приблизительно в 3 раза.

11. Вычислить, выпадает ли осадок PbCl₂ ($PP_a = 1,6 \cdot 10^{-5}$) при смешении 0,05 н. раствора Pb(NO₃)₂ с равным объемом 0,05 н. раствора HCl. Расчет вести по точной формуле.

Ответ: не выпадает.

12. Вычислить, образуется ли осадок при смешении равных объемов 0,001 н. растворов SrCl₂ и K₂SO₄. $PP_{\text{SrSO}_4} = 3,2 \cdot 10^{-7}$.

Ответ: не образуется.

13. Растворимость CaSO₄ равна 1 г/л. Насыщенный раствор сульфата кальция смешивают с равным объемом раствора оксалата аммония (NH₄)₂C₂O₄, содержащим 0,0248 г этой соли в 1 л. Определить произведение концентраций $[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ в момент сливания растворов и решить вопрос, образуется ли осадок CaC₂O₄.

Ответ: $[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 3,7 \cdot 10^{-7}$; $PP_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$; осадок образуется.

14. Концентрация S²⁻ в водных растворах сероводорода равна $1,2 \cdot 10^{-13}$ г-ион/л.

Исходя из этого и величин PP хлорида и сульфида свинца, вычислить, образуется ли осадок PbS при пропускании газообразного H₂S через насыщенный раствор PbCl₂. $PP_{\text{PbS}} = 2,5 \cdot 10^{-27}$; $PP_{\text{PbCl}_2} = 1,6 \cdot 10^{-6}$. Задачу решить с учетом коэффициентов активности.

Ответ: осадок образуется.

15. Сколько граммов Pb^{2+} останется в 100 мл раствора, если на раствор $Pb(NO_3)_2$ подействовали: а) эквивалентным количеством H_2SO_4 ; б) избытком H_2SO_4 , взятым с таким расчетом, чтобы концентрация ее в растворе по окончании осаждения стала равной 0,01 моль/л? $PP_{a, PbSO_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

О т в е т: а) $2,4 \cdot 10^{-3}$ г Pb^{2+} ; б) $3,4 \cdot 10^{-5}$ г Pb^{2+} .

16. При каком pH начинается осаждение гидроксида алюминия из 0,1 М раствора его соли? При каком pH концентрация остающихся в растворе Al^{3+} -ионов будет равна $1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л? $PP_{a, Al(OH)_3} = 1 \cdot 10^{-32}$.

О т в е т: а) при $pH = 3,7$; б) при $pH = 5$.

17. При каком pH достигается практически полное осаждение Ca^{2+} действием $(NH_4)_2C_2O_4$, если прибавлен такой избыток этой соли, что концентрация образующихся в результате гидролиза $HC_2O_4^-$ -ионов стала равной $1 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л?

У к а з а н и е. Сначала из уравнения произведения растворимости осаждаемого соединения ($PP_{a, CaC_2O_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$) находим, какой должна быть концентрация $C_2O_4^{2-}$ в растворе, чтобы осаждение Ca^{2+} оказалось практически полным ($[Ca^{2+}] = 10^{-6}$). Далее, по найденной величине $[C_2O_4^{2-}]$ и данной в условиях задачи величине $[HC_2O_4^-]$ из уравнения константы ионизации щавелевой кислоты по второй ступени ($K_{HC_2O_4^-} = 5,4 \cdot 10^{-5}$) вычисляем искомую концентрацию H^+ и отвечающий ей pH.

О т в е т: $pH = 3,64$.

18. Каково минимальное значение pH, при котором могло бы быть достигнуто практически полное осаждение Sr^{2+} карбонатом аммония, если введенный избыток $(NH_4)_2CO_3$ составляет 0,1 М? При решении задачи гидролиз $(NH_4)_2CO_3$ по первой ступени считают полным, второй ступенью гидролиза можно пренебречь. Сопоставьте полученный результат с тем pH, который фактически создается в растворе избыток $(NH_4)_2CO_3$, и на основании этого сопоставления решите вопрос о том, будет ли достигнуто практически полное осаждение Sr^{2+} (см. предыдущую задачу). $PP_{a, SrCO_3} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

О т в е т: $pH = 7,36$; осаждение будет практически полным.

19. Какова будет концентрация Ca^{2+} в растворе по окончании осаждения действием $(NH_4)_2C_2O_4$, если конечная концентрация осадителя равна 0,01 М и осаждение ведется при следующих условиях: а) pH в конце осаждения равен 4; б) pH в конце осаждения равен 1?

У к а з а н и е. Присутствующий в растворе избыток реагента дает в растворе 0,01 г-ион на 1 л $C_2O_4^{2-}$. Однако $C_2O_4^{2-}$, соединяясь с H^+ , превращается частично в $HC_2O_4^-$ и молекулы $H_2C_2O_4$. Следовательно

$$[C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] = 0,01 \quad (1)$$

Далее, исходя из заданной концентрации ионов H^+ (считаем, что в процессе осаждения pH постоянен) и пользуясь уравнениями обеих констант ионизации щавелевой кислоты, выражаем величины $[HC_2O_4^-]$ и $[H_2C_2O_4]$ через значение $[C_2O_4^{2-}]$:

$$K_{H_2C_2O_4} = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 5,6 \cdot 10^{-2}$$

$$K_{HC_2O_4^-} = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 5,4 \cdot 10^{-5}$$

Подставив полученные выражения для $[HC_2O_4^-]$ и $[H_2C_2O_4]$ в уравнении (1), решаем его относительно $[C_2O_4^{2-}]$. По найденной таким образом величине $[C_2O_4^{2-}]$, подставляя ее в формулу для произведения растворимости CaC_2O_4 ($PP_{a, CaC_2O_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$), вычисляем искомую концентрацию ионов Ca^{2+} в растворе.

О т в е т: а) $6,57 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л; б) $1,2 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л.

20. В каких условиях и почему величина pH почти не влияет на полноту осаждения малорастворимых солей?

21. На раствор, содержащий Cl^- и I^- , действуют раствором $AgNO_3$. Какая из солей, $AgCl$ или AgI , образуется в первую очередь, если концентрации этих анионов были равны 0,01 г-ион/л? При каком соотношении концентраций будут одновременно осажаться обе соли? $PP_{a, AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$; $PP_{a, AgI} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

О т в е т: Обе соли будут осажаться одновременно при отношении концентраций: $[Cl^-]/[I^-] \approx 2000000$.

22. На раствор, содержащий 1 г-ион/л Va^{2+} и 0,01 г-ион/л Ca^{2+} , действуют раствором $(NH_4)_2C_2O_4$. Какой из катионов будет при этом осажаться первым и сколько процентов его окажется осажденным к тому моменту, когда начнется осаждение другого катиона?

$PP_{a, VaC_2O_4} = 1,1 \cdot 10^{-7}$; $PP_{a, CaC_2O_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$.

О т в е т: первым начнет осажаться Va^{2+} ; к тому моменту, когда начнется осаждение Ca^{2+} , Va^{2+} будет осажден на 52%.

23. На раствор, содержащий Va^{2+} и Ca^{2+} в равных концентрациях, действуют смесь равных объемов растворов $(NH_4)_2C_2O_4$ и $(NH_4)_2SO_4$ одинаковой нормальности. Какие соединения выпадут в осадок в результате реакции?

24. Выведите условие возможности превращения осадка $CaCrO_4$ в $VaCO_3$ при действии раствором Na_2CO_3 . При каком отношении концентраций CO_3^{2-} и CrO_4^{2-} установится равновесие?

О т в е т: $[CO_3^{2-}]/[CrO_4^{2-}] = 42,5$.

РЕАКЦИИ И ХОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ II ГРУППЫ

§ 37. Общая характеристика II группы

Ко II аналитической группе катионов относятся ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Va^{2+} . В отличие от большинства катионов I группы эти ионы дают ряд малорастворимых солей с различными анионами. Так, *малорастворимы сульфаты, фосфаты, оксалаты и карбонаты* катионов II группы. В виде каких солей следует отделять II группу от I группы катионов? Решение этого вопроса определяется рядом соображений*. Прежде всего необходимо, чтобы соли были достаточно мало растворимы, т. е. имели возможно меньшие величины произведений растворимости. Например, нельзя достаточно полно осадить II группу в водном растворе в виде сульфатов, так как один из них ($CaSO_4$) имеет довольно большую величину** произведения растворимости ($2,37 \cdot 10^{-5}$). Кроме того, соли сильной кислоты —

* См. § 5.

** Следует, однако, заметить, что прибавление этилового спирта сильно понижает растворимость $CaSO_4$; этим иногда пользуются при анализе (см. стр. 204).

сульфаты практически нерастворимы в кислотах, и потому переведение их в раствор после отделения от I группы представляет сравнительно сложную операцию.

Затруднительно и отделение II группы в виде фосфатов и оксалатов, поскольку вводимые в раствор PO_4^{3-} - и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - ионы осложнили бы дальнейший анализ.

Наиболее приемлемо отделение катионов II группы от катионов I группы в виде карбонатов — CaCO_3 , SrCO_3 и BaCO_3 . Действительно, произведения растворимости этих солей достаточно малы (порядка 10^{-9}), и поэтому возможно практически полное осаждение всех катионов II группы. Переведение полученного осадка в раствор, необходимое для дальнейшего анализа II группы, очень несложно, поскольку в отличие от сульфатов карбонаты — соли слабой кислоты и легко растворяются в кислотах. Наконец, избыток осаждающих CO_3^{2-} -ионов легко удаляется из раствора при подкислении вследствие разложения образующейся угольной кислоты на CO_2 и H_2O .

Из всего изложенного следует, что наиболее важным для анализа свойством катионов II аналитической группы, используемым для отделения ее от катионов I группы, является практическая нерастворимость карбонатов CaCO_3 , SrCO_3 и BaCO_3 в воде.

Наоборот, сульфиды* катионов II группы, как и катионов I группы, растворимы в воде, что отличает II группу от III, IV и V групп.

Карбонаты катионов II группы осаждаются, когда произведение концентраций ионов $[\text{Me}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ в растворе превышает значение $\text{PR}_{\text{MeCO}_3}$ (где Me^{2+} — любой из катионов II группы). Однако в качестве группового реагента II группы может быть применен только карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, так как с Na_2CO_3 или K_2CO_3 в раствор вводятся Na^+ или K^+ ; вполне понятно, что при этом оказывается невозможным установить, были ли в анализируемом растворе эти ионы. Введение иона аммония не влечет за собой ошибки, так как аммоний обнаруживают в отдельной порции раствора еще до действия групповым реагентом II группы.

Все металлы, образующие катионы второй аналитической группы, принадлежат ко второй группе периодической системы Д. И. Менделеева; они располагаются в первой половине больших периодов, т. е. в четных рядах. Металлы эти называются щелочноземельными; они энергично разлагают воду при комнатной температуре:



* Правильнее было бы сказать «гидросульфиды», так как растворение сульфидов CaS , SrS и BaS связано с превращением их в растворимые гидросульфиды и гидроокиси, например:



Химическая активность возрастает от Ca к Ba. В том же направлении изменяются и многие другие свойства, например растворимость солей, основные свойства гидроокисей и т. д.

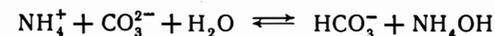
Поскольку основные свойства металлов II группы выражены сильно, их соли образованные сильными кислотами, почти не подвергаются гидролизу и имеют в растворах реакцию, близкую к нейтральной ($\text{pH} \approx 6$).

Подобно катионам I группы, Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} имеют законченные восьмиэлектронные внешние слои. В водных растворах эти ионы бесцветны.

§ 38. Действие группового реагента

Осаждение катионов II группы групповым реагентом $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ проводят в условиях, при которых достигается полнота отделения их от катионов I группы. Одним из важнейших условий полного осаждения малорастворимых солей слабых кислот, подобных карбонатам катионов II группы, является, как известно, создание надлежащей величины pH раствора.

Величина pH здесь в значительной мере предопределяется наличием в растворе избытка $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, почти полностью гидролизующегося (см. § 32) в растворах по уравнению:

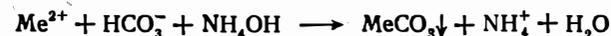


Вследствие этого раствор карбоната аммония является в сущности смесью приблизительно эквивалентных количеств NH_4OH и соли аммония NH_4HCO_3 , т. е. представляет собой аммонийную буферную смесь с $\text{pH} \approx 9,2$. При этом pH достигается практически полное (см. стр. 169) осаждение всех трех карбонатов катионов II группы. В то же время K^+ , Na^+ и NH_4^+ , карбонаты которых растворимы, остаются в растворе.

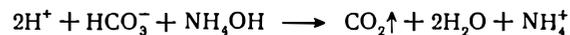
Хотя основной карбонат магния $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$, а также гидроокись $\text{Mg}(\text{OH})_2$ малорастворимы, но они не выпадают в осадок при $\text{pH} \approx 9,2$. Так, выше (см. стр. 164) было показано, что осаждение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ начинается при $\text{pH} > 10,4$ и становится полным при $\text{pH} 12,42$. Примерно таковы же и условия осаждения $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$.

Итак, ведя осаждение при $\text{pH} \approx 9,2$, достигают полного разделения катионов II и I групп. При $\text{pH} < 9,2$ осаждение катионов II группы будет неполным, а при $\text{pH} > 10,4$, частично выпадет малорастворимые соединения магния.

Необходимость учитывать буферную емкость раствора возникает потому, что раствор карбоната аммония представляет собой смесь эквивалентных количеств NH_4OH и NH_4HCO_3 (т. е. HCO_3^-). Следовательно, реакция, происходящая при осаждении катионов II группы карбонатом аммония, отвечает уравнению:



Из этого уравнения видно, что NH_4OH участвует в реакции и что NH_4^+ -ионы накапливаются в растворе. Совершенно такое же накопление NH_4^+ должно, очевидно, происходить и при взаимодействии карбоната аммония с кислотами, присутствующими в растворе:



Величина рН аммонийной буферной смеси определяется формулой (см. стр. 111):

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} + \lg \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = 9,24 + \lg \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Вследствие накопления в растворе NH_4^+ отношение концентрации NH_4OH и NH_4^+ уменьшается, и значение его становится меньше единицы. В соответствии с этим величина рН раствора понижается и становится меньше 9,24.

Если такое понижение рН сколько-нибудь значительно, т. е. если буферная емкость раствора недостаточна, то осаждение катионов II группы будет неполным. Однако буферная емкость увеличивается с увеличением концентраций компонентов буферной смеси (см. § 22). Например, буферная емкость 1 н. аммонийной буферной смеси гораздо больше, чем 0,1 н. *, а последней больше, чем 0,01 н. Поэтому даже сравнительно большие изменения концентраций NH_4OH и NH_4^+ почти не отразятся на рН 1 н. буферной смеси, но они могут вызвать очень резкое изменение рН в случае 0,1 н. или 0,01 н. буферной смеси.

Следовательно, недостаточно ввести в раствор буферную смесь (например, раствор карбоната аммония), имеющую требуемую величину рН; необходимо позаботиться и о том, чтобы буферная емкость ее оказалась достаточной. Для достижения этого перед осаждением катионов II группы карбонатом аммония к раствору прибавляют раствор аммиака до появления запаха (или до щелочной реакции), а затем немного NH_4Cl .

При действии аммиака нейтрализуются свободные кислоты, но создается настолько щелочная среда, что это может привести к осаждению Mg^{2+} . Прибавление NH_4Cl понижает рН до нужной величины $\text{pH} \approx 9$ (проверяют индикаторной бумагой). В то же время буферная емкость раствора вследствие введения в него аммиака и хлорида аммония настолько повышается, что потребление NH_4OH и накопление NH_4^+ в процессе осаждения уже не сможет вызвать сколько-нибудь значительного изменения рН раствора.

Из других условий, влияющих на полноту осаждения катионов II группы, следует упомянуть температуру раствора. Дело в том,

* См. табл. 8 на стр. 113.

что при хранении в твердом состоянии карбонат аммония частично разлагается с выделением воды и образованием так называемого карбамината аммония (соль карбаминовой кислоты NH_2COOH):



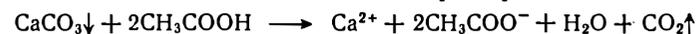
Поэтому продажный карбонат аммония всегда содержит много карбамината, что значительно понижает концентрацию CO_3^{2-} в получаемом растворе. Это легко, однако, устранить, осаждая II группу из нагретого примерно до 80°C раствора, так как при повышении температуры равновесие приведенной выше реакции смещается влево; т. е. в сторону превращения карбамината аммония в карбонат. Нагревание полезно и потому, что при этом ускоряется превращение выпадающего аморфного осадка карбонатов в кристаллический осадок.

Таким образом, осаждение катионов II группы ее групповым реагентом следует проводить в присутствии аммиака и хлорида аммония (при $\text{pH} = 9,2$) из нагретого до 80°C раствора. В осадок выпадают CaCO_3 , SrCO_3 и BaCO_3 , а катионы I группы вместе с введенными солями аммония остаются в растворе.

Для изучения действия группового реагента к 2—3 каплям растворов BaCl_2 , SrCl_2 и CaCl_2 прибавляют по капле 2 н. растворов NH_4OH и NH_4Cl и, нагрев содержимое пробирок на водяной бане, действуют раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При этом выпадают белые осадки BaCO_3 , SrCO_3 и CaCO_3 , например:



Являясь солями слабой угольной кислоты, разлагающейся с образованием газа (CO_2), карбонаты катионов II группы легко растворимы в HCl , HNO_3 и CH_3COOH , например:



§ 39. Реакции Ba^{2+} -ионов

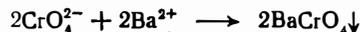
1. Бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образует с Ba^{2+} желтый осадок BaCrO_4 , а не BaCr_2O_7 , как можно было бы ожидать. Причина этого заключается в следующем. В растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кроме $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ имеется небольшое количество CrO_4^{2-} , образующегося в результате взаимодействия $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с водой:



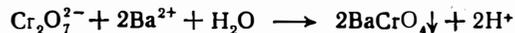
$$K_{\text{HCrO}_4^-} = \frac{[\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]} = 3,2 \cdot 10^{-7}$$

Концентрация CrO_4^{2-} однако, достаточна для того, чтобы произведение растворимости BaCrO_4 оказалось превышенным раньше,

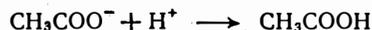
чем достигается произведение растворимости BaCr_2O_7 . Поэтому именно BaCrO_4 и выпадает в осадок:



Суммируя оба уравнения, получим общее уравнение рассматриваемой реакции:



Осадок BaCrO_4 растворим в сильных кислотах и нерастворим в уксусной кислоте. Так как сильная кислота получается здесь при самой реакции, то эта реакция до конца не доходит. Можно, однако, добиться полного осаждения Ba^{2+} , если кроме $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прибавить к раствору CH_3COONa ; при этом сильная кислота будет заменена слабой кислотой — уксусной (см. § 36), в которой BaCrO_4 нерастворим:

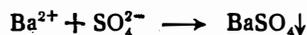


При этом необходим избыток CH_3COONa , чтобы часть его осталась неиспользованной, т. е. чтобы получилась ацетатная буферная смесь, поддерживающая, несмотря на образование при реакции H^+ -ионов, практически постоянное значение pH (~5), достаточное для полного осаждения BaCrO_4 .

Ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ осадков не дают и обнаружению Ba^{2+} не мешают. Рассмотренная реакция применяется не только для обнаружения Ba^{2+} , но и для отделения его от Ca^{2+} и Sr^{2+} .

Осадок BaCrO_4 образуется также при действии на растворы солей бария хроматом калия. Однако K_2CrO_4 дает с Sr^{2+} желтый осадок SrCrO_4 , отличающийся от BaCrO_4 лишь растворимостью в уксусной кислоте. Поэтому для предупреждения образования SrCrO_4 реакцию ведут в присутствии CH_3COOH или лучше, ацетатной буферной смеси. Ионы H^+ уксусной кислоты связывают анионы CrO_4^{2-} в HCrO_4^- , поэтому концентрация CrO_4^{2-} в растворе понижается настолько, что ионное произведение $[\text{Sr}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]$ не достигает значения произведения растворимости SrCrO_4 , и осадок не выпадает. Наоборот, произведение растворимости менее растворимого хромата бария оказывается превзойденным и в присутствии CH_3COOH , которая, таким образом, не мешает его осаждению.

2. Серная кислота и растворимые сульфаты (SO_4^{2-} -ионы) образуют с Ba^{2+} белый осадок BaSO_4 :



Сульфат бария — малорастворимая соль сильной кислоты, нерастворим в кислотах; BaSO_4 переводят в раствор, превратив его

в BaCO_3 , который затем растворяют в кислоте:



Практически это превращение осуществляют, например, путем нагревания BaSO_4 с насыщенным раствором карбоната натрия (*мокрый способ*).

Поскольку, однако, BaSO_4 менее растворим, чем образующийся при реакции BaCO_3 , эта реакция обратима (см. § 35) и может быть доведена до конца лишь при многократной обработке осадка раствором Na_2CO_3 . При такой обработке жидкость (содержащую образовавшиеся при реакции SO_4^{2-} -ионы) сливают с осадка и заменяют ее свежей порцией раствора Na_2CO_3 и т. д.

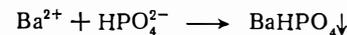
Сульфат бария можно также превратить в карбонат, сплавляя его в тигле с пяти-шестикратным количеством смеси Na_2CO_3 и K_2CO_3 (*сухой способ*). Смесь карбонатов применяют потому, что она имеет более низкую температуру плавления, чем соответствующие чистые вещества. После того как масса в тигле расплавится, ей дают остыть, затем тигель помещают в чашку с водой и нагревают. Получившиеся при реакции Na_2SO_4 и K_2SO_4 вместе с избытком Na_2CO_3 и K_2CO_3 растворяются в воде, а BaCO_3 остается в осадке. Осадок отделяют от раствора, тщательно промывают* и растворяют в кислоте.

3. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, т. е. соль аммония и щавелевой кислоты, образует с Ba^{2+} белый осадок $\text{Ba}_2\text{C}_2\text{O}_4$:



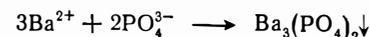
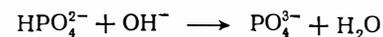
Осадок растворяется в HCl и HNO_3 , а при нагревании — также и в концентрированной CH_3COOH .

4. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует с Ba^{2+} белый осадок BaHPO_4 :



растворимый в HCl , HNO_3 и CH_3COOH **.

Если вести реакцию в присутствии щелочей или аммиака, HPO_4^{2-} превращается в PO_4^{3-} и осаждается средняя соль:



* Иначе при растворении осадка часть Ba^{2+} -ионов будет снова осаждена SO_4^{2-} -ионами, не удаленными промыванием.

** Растворение BaHPO_4 в уксусной кислоте объясняется образованием H_2PO_4^- ($K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 6,2 \cdot 10^{-8}$; см. стр. 136).

Отношение этого осадка к кислотам такое же, как и BaHPO_4 .

5. Реакция окрашивания пламени. Летучие соли бария, например BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и др., окрашивают бесцветное пламя в желто-зеленый цвет.

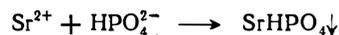
§ 40. Реакции Sr^{2+} -ионов

1. Серная кислота и растворимые сульфаты образуют белый осадок SrSO_4 практически нерастворимый в кислотах (почему?), его можно перевести в раствор так же, как и BaSO_4 . Вследствие меньшей растворимости SrCO_3 по сравнению с SrSO_4 сульфат стронция превращается в карбонат несравненно легче, чем BaSO_4 (см. § 35).

2. Гипсовая вода, т. е. насыщенный водный раствор гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, также образует с Sr^{2+} осадок (муть) SrSO_4 . Объясняется это тем, что, хотя гипс и является веществом, малорастворимым в воде, произведение растворимости его ($2,37 \cdot 10^{-5}$) все же значительно больше, чем произведение растворимости SrSO_4 ($3,2 \times 10^{-7}$). Поэтому концентрация SO_4^{2-} в насыщенном растворе CaSO_4 оказывается достаточной для того, чтобы произведение растворимости SrSO_4 было превзойдено. Однако поскольку концентрация SO_4^{2-} все же очень мала, в результате реакции получается не обильный осадок, а лишь незначительная муть SrSO_4 , которая *появляется не сразу* (образование пересыщенного раствора). Нагревание раствора ускоряет образование мути.

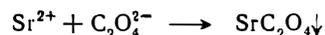
Так как $\text{PP}_{\text{BaSO}_4} (1,1 \cdot 10^{-10})$ меньше, чем $\text{PP}_{\text{SrSO}_4}$, соли бария также образуют с гипсовой водой муть BaSO_4 , причем муть образуется *сразу*. Следовательно, реакция с CaSO_4 может применяться для обнаружения Sr^{2+} лишь после отделения Ba^{2+} .

3. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует с Sr^{2+} белый осадок гидрофосфата стронция:



растворимый в кислотах (в том числе и в уксусной кислоте).

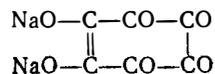
4. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ осаждает Sr^{2+} в виде белого осадка SrC_2O_4 :



растворимого в минеральных кислотах, а при нагревании в концентрированной уксусной кислоте.

5. Обнаружение Sr^{2+} и Ba^{2+} капельной реакцией с родизонатом натрия * $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$. На фильтровальную бумагу помещают каплю

* Структурная формула родизоната натрия:



нейтрального раствора соли стронция и действуют каплей водного раствора родизоната натрия. При этом на бумаге появляется красно-бурое пятно осадка родизоната стронция SrC_6O_6 . При смачивании пятна каплей разбавленной HCl осадок растворяется и пятно исчезает.

С родизонатом Ba^{2+} образует такой же красно-бурый осадок родизоната бария BaC_6O_6 , который, однако, легко отличить от родизоната стронция, так как при действии HCl этот осадок становится розово-красным вследствие превращения в кислый родизонат бария.

Реакция очень удобна для дробного обнаружения Sr^{2+} и Ba^{2+} в присутствии всех остальных катионов II и I аналитических групп (катионы других групп должны отсутствовать).

На полоску бумаги помещают каплю нейтрального исследуемого раствора и смачивают каплей раствора родизоната. Рядом наносят на бумагу каплю раствора родизоната и сравнивают окраски. Если они одинаковы, ни Ba^{2+} , ни Sr^{2+} в растворе нет. Если появляется красно-бурая окраска пятна, его смачивают каплей 0,5 н. раствора * HCl . Обесцвечивание пятна указывает на отсутствие Ba^{2+} и присутствие Sr^{2+} . Если же пятно краснеет (точнее — розовеет), — присутствует Ba^{2+} . Для обнаружения Sr^{2+} в этом случае проделывают следующее испытание. Полоску бумаги смачивают раствором K_2CrO_4 и наносят в центр пятна каплю исследуемого раствора. При этом Ba^{2+} осаждается в виде BaCrO_4 , который с родизонатом не реагирует, тогда как хромат стронция с родизонатом реагирует вследствие большей растворимости.

Чтобы быть уверенным в полноте осаждения, пятно еще раз смачивают K_2CrO_4 , после чего обрабатывают его каплей родизоната. В присутствии Sr^{2+} пятно легко окрашивается в красновато-бурый цвет, при его отсутствии — в оранжевый (окраска контрольного пятна, образовавшегося при нанесении на бумагу капли реагента).

6. Микрорентгенографическая реакция. Каплю исследуемого раствора соли стронция досуха выпаривают на предметном стекле. Сухой остаток растворяют в капле 2%-ного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и снова выпаривают досуха. После охлаждения прибавляют 2 капли



Рис. 40. Кристаллы $\text{K}_2\text{SrCu}(\text{NO}_3)_6$.

* Следует иметь в виду, что при малых количествах Ba^{2+} от большего количества или большей концентрации HCl пятно может исчезнуть и Ba^{2+} будет «неоткрыт». В сомнительных случаях полезно проделать параллельно реакцию на Ba^{2+} с раствором K_2CrO_4 .

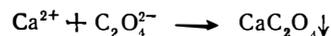
0,05 н. раствора CH_3COOH и в полученный прозрачный раствор вносят кристаллики KNO_2 . Спустя несколько минут (быстрее при слабом подогревании капли) по краям образуются мелкие сине-зеленые кубики тройного нитрита $\text{K}_2\text{SrCu}(\text{NO}_2)_6$ (рис. 40). Предельное разбавление 1 : 10 000.

Ионы Ba^{2+} и Ca^{2+} дают кристаллы зеленого цвета. Форма их отличается от формы кристаллов соли стронция.

7. Реакция окрашивания пламени. Летучие соли стронция окрашивают бесцветное пламя в характерный карминово-красный цвет.

§ 41. Реакции Ca^{2+} -ионов

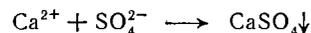
1. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ образует с Ca^{2+} белый осадок оксалата кальция:



растворимый в минеральных кислотах, но нерастворимый в уксусной кислоте.

Этой наиболее важной качественной реакции Ca^{2+} мешает присутствие Ba^{2+} и Sr^{2+} , дающих с $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ аналогичные осадки.

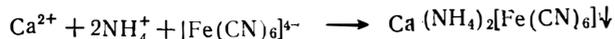
2. Растворимые сульфаты (SO_4^{2-} -ионы) осаждают белый осадок CaSO_4 только в сравнительно концентрированных растворах солей кальция;



Осадок растворим в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ вследствие образования комплексной соли $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$. Гипсовая вода с растворами солей кальция мутит не дает (отличие от Ba^{2+} и Sr^{2+}).

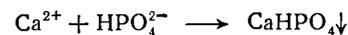
3. Гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ дает возможность обнаружить Ca^{2+} в присутствии Sr^{2+} , а также разделить эти катионы.

Реакцию можно представить уравнением:



Реакцию ведут при $\text{pH} \approx 9$, т. е. в присутствии аммонийной биферной смеси. Поэтому при выполнении ее к 1—2 каплям исследуемого раствора прибавляют по капле растворов NH_4Cl и NH_4OH , нагревают и осаждают примерно равным объемом насыщенного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выпадает белый кристаллический осадок $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ *нерастворимый в уксусной кислоте*. Это позволяет отличать его от SrCO_3 , который может образоваться в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, содержащемся в аммиаке, применяемом при реакции. Ион Ba^{2+} при значительной концентрации может также дать осадок с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Поэтому в присутствии Ba^{2+} применять эту реакцию для обнаружения Ca^{2+} не следует.

4. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует белый осадок CaHPO_4 :



растворимый в кислотах, в том числе и в уксусной кислоте.

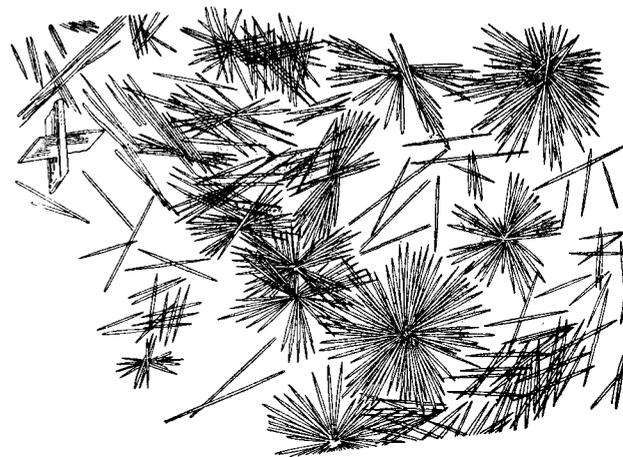


Рис. 41. Кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образующиеся из разбавленных растворов.

5. Микрорископическая реакция. На предметном стекле помещают каплю раствора соли кальция и действуют каплей 2 н. раствора H_2SO_4 ; слегка упаривают до появления каемки по краям капли.

Образовавшиеся кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от концентрации Ca^{2+} в растворе имеют форму, изображенную на рис. 41 или 42. Предельное разбавление 1 : 25 000. Этой реакцией обычно удается обнаружить Ca^{2+} в присутствии Ba^{2+} и Sr^{2+} , так как сульфаты бария и стронция выпадают в осадок в виде мелких кристаллов, от которых легко отличить характерные крупные кристаллы гипса.

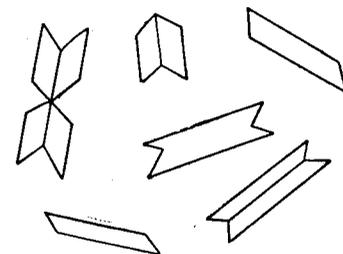


Рис. 42. Кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образующиеся из концентрированных растворов.

6. Реакция окрашивания пламени. Летучие соли кальция окрашивают бесцветное пламя в кирпично-красный цвет.

§ 42. Анализ смеси катионов II и I групп

Результаты действия важнейших реагентов на катионы II группы приведены в табл. 11. Как видно из таблицы, карбонаты, фосфаты, оксалаты и сульфаты катионов II группы малорастворимы в воде. Из хроматов малорастворимы лишь BaCrO_4 и SrCrO_4 ; CaCrO_4 растворим хорошо. Растворимость сульфатов повышается в ряду Ba, Sr, Ca.

Таблица 11. Реакции катионов II группы

Реагенты	Катионы		
	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Белый осадок BaCO_3	Белый осадок SrCO_3	Белый осадок CaCO_3
Na_2CO_3 и K_2CO_3	BaCO_3	SrCO_3	CaCO_3
Na_2HPO_4	Белый осадок BaHPO_4	Белый осадок SrHPO_4	Белый осадок CaHPO_4
H_2SO_4 и растворимые сульфаты	Белый осадок BaSO_4	Белый осадок SrSO_4	Белый осадок* CaSO_4
CaSO_4	Белый осадок BaSO_4 выпадает сразу	Белый осадок SrSO_4 выпадает не сразу	—
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Белый осадок BaC_2O_4	Белый осадок SrC_2O_4	Белый осадок CaC_2O_4
K_2CrO_4	Желтый осадок BaCrO_4	Желтый осадок SrCrO_4	—
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COONa}$ или $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$	BaCrO_4	—	—
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	—**	—	Белый осадок $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Окрашивание пламени	Желто-зеленое	Карминово-красное	Кирпично-красное

* Осадок выпадает только из не слишком разбавленных растворов.

** При большой концентрации Ba^{2+} осадок может образоваться.

Основываясь на изученных реакциях, можно наметить несколько различных способов анализа смеси катионов II группы, из которых остановимся на наиболее простом.

Кроме описания хода анализа приводится также схемы (см. табл. 12, стр. 205) операций анализа и происходящих при этом разделений ионов.

Работать только по схеме, не прочитав внимательно соответствующих пунктов описания хода анализа, конечно, нельзя. Это неизбежно приведет к ошибкам, так как в схеме не указаны условия и техника выполнения отдельных операций. Кроме того, в описании анализа дается объяснение отдельных операций, без понимания которых работа приобретает механический характер.

В описании хода анализа и схеме учтена возможность присутствия в исследуемом объекте («задаче») наряду с катионами II группы также и катионов I группы. Исследуемый раствор может также содержать осадок, в котором возможно присутствие как растворимых в кислотах соединений (например, карбонатов, оксалатов и фосфатов катионов II группы, гидроокиси магния и т. д.), так и нерастворимых в них сульфатов бария, стронция и кальция.

Ход анализа смеси катионов II и I групп

1. Предварительные испытания. Анализ начинают с предварительных испытаний, проводимых в отдельных порциях исследуемого раствора.

1) Определение pH раствора с помощью набора индикаторов или универсального индикатора (см. § 21).

2) Обнаружение NH_4^+ действием щелочи в газовой камере или с помощью реактива Несслера (см. § 27, п. 1 и 2). Напомним, что в дальнейшем NH_4^+ будет введен в раствор с групповым реагентом II группы, а потому он должен быть обнаружен предварительно в отдельной порции раствора.

Примечание. Если в растворе присутствует Mg^{2+} , то при действии щелочи оседет $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Так же действует и реактив Несслера, содержащий щелочь. Кроме того, при обнаружении NH_4^+ обеими реакциями образуются осадки карбонатов катионов II группы, так как щелочи (NaOH и KOH) обычно содержат примеси Na_2CO_3 или K_2CO_3 (вследствие поглощения CO_2 из воздуха). Обнаружению NH_4^+ выпадение этих осадков не мешает.

3) Проба на сульфаты II группы (выполняется только при наличии осадка)*. Взмутив осадок, переносят 2—3 капли мутной жидкости в другую пробирку и прибавляют 3—4 капли 2 н. раствора HCl . Если осадок не растворяется, присутствуют сульфаты катионов II группы.

2. Растворение осадка, отделение сульфатов катионов II группы.

1) В отсутствие сульфатов. Помещают в коническую пробирку 12—15 капель исследуемого раствора вместе с осадком и растворяют осадок в возможно малом объеме 2 н. раствора HCl при тщательном перемешивании и нагревании.

* В случае отсутствия осадка анализ (после обнаружения NH_4^+) ведется по п. 4 и следующим.

2) В присутствии сульфатов. Добавляют к 12—15 каплям исследуемого раствора 4—5 капель 2 н. раствора H_2SO_4 и после 2—3 мин нагревания на водяной бане центрифугируют и промывают нерастворившийся осадок. Добавление серной кислоты преследует две цели: с одной стороны происходит растворение всех растворимых в кислотах осадков, с другой стороны, введение сульфат-иона приводит к доосаждению сульфатов бария, стронция и отчасти кальция. Конечно, большого избытка серной кислоты следует избегать, чтобы не произошло растворение сульфатов с образованием гидросульфатов.

При достаточном количестве SO_4^{2-} в растворе Ba^{2+} и Sr^{2+} полностью переходят в осадок, а Ca^{2+} всегда частично остается в растворе вследствие довольно значительной растворимости $CaSO_4$. Поэтому при анализе осадка сульфатов Ca^{2+} можно в нем не искать.

3. Исследование осадка сульфатов. Чтобы перевести сульфаты бария, стронция и кальция в раствор, надо сначала действием Na_2CO_3 превратить их в соответствующие карбонаты. Для этого осадок нагревают несколько минут на кипящей водяной бане (лучше — кипятят в фарфоровой чашке или тигле) с 20 каплями насыщенного раствора Na_2CO_3 , время от времени хорошо перемешивая. Отцентрифугировав, центрифугат отбрасывают, а осадок снова так же обрабатывают раствором Na_2CO_3 . Повторив эту операцию 2—3 раза, осадок *тщательно* (2 раза) промывают горячей дистиллированной водой и растворяют при нагревании в 3—5 каплях 2 н. раствора CH_3COOH .

Тщательное промывание необходимо для удаления SO_4^{2-} . Если этого не сделать, то при дальнейшей обработке осадка уксусной кислотой часть катионов будет снова осаждена в виде сульфатов.

Если полного растворения осадка в CH_3COOH не происходит, нерастворившийся остаток (часть $BaSO_4$) центрифугируют и отбрасывают, поскольку при описанных выше условиях в раствор обязательно перейдет количество Ba^{2+} , вполне достаточное для обнаружения.

Более полное превращение $BaSO_4$ в $BaCO_3$ достигается сплавлением осадка (который должен быть предварительно осторожно высушен в тигле или фарфоровой чашке) со смесью Na_2CO_3 и K_2CO_3 . Сплавление удобно вести в ушке платиновой или нихромовой проволоки. Полученный при сплавлении «перл» помещают (вместе с проволокой) в пробирку с водой и нагревают на водяной бане до тех пор, пока сплавленная масса не превратится в мелкий порошок, который (после отделения от раствора центрифугированием и промывания) исследуют, как указано ниже.

Центрифугат исследуют на присутствие Ba^{2+} и Sr^{2+} , как описано в п. 7—9.

Примечание. Если не требуется установить, какие именно из сульфатов II группы имелись в осадке, удобнее этот центрифугат не исследовать отдельно, а соединить с раствором, полученным по п. 6.

4. Проба на присутствие катионов II группы. Прежде чем приступать к анализу центрифугата (см. п. 2) или первоначального раствора при отсутствии сульфатов, нужно выяснить, имеются ли в нем катионы II группы. Проба на их присутствие необходима и тогда, когда в задаче имелся осадок сульфатов, так как ионы кальция могут содержаться в растворе. Пробу эту целесообразно проводить не со всем раствором, а с отдельной его порцией. К 2 каплям раствора прибавляют до щелочной реакции 2 н. раствор NH_4OH , 1 каплю раствора NH_4Cl , действуют 2—3 каплями раствора $(NH_4)_2CO_3$ и нагревают. Образование осадка указывает на присутствие катионов II группы. В этом случае дальнейшее исследование ведут по п. 5. Если II группа отсутствует, раствор исследуют на катионы I группы, как описано в § 29.

5. Отделение катионов II группы от катионов I группы. Катионы II группы прежде всего необходимо отделить от катионов I группы, так как Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} образуют осадки с некоторыми реагентами, применяемыми при анализе I группы (например, с Na_2HPO_4 , $NaHC_4H_4O_6$ и т. п.).

Доводят реакцию исследуемого раствора до $pH \approx 9$ по универсальной индикатору или фенолфталеиновой бумаге (она должна окраситься в розовый, но не в ярко-красный цвет). Для этого прибавляют к раствору по несколько капель 2 н. растворов * NH_4OH и NH_4Cl и определяют pH. Если $pH < 9$, добавляют еще NH_4OH . Если $pH > 9$, добавляют NH_4Cl или HCl . Создав нужную среду, раствор нагревают и прибавляют к нему 8—10 капель раствора $(NH_4)_2CO_3$. Хорошо перемешав содержимое пробирки и нагрев ее 1—2 мин на бане, осадок центрифугируют и, не отделяя его от раствора, проверяют полноту осаждения прибавлением 1 капли раствора $(NH_4)_2CO_3$.

Добившись полного осаждения катионов II группы, отделяют осадок от раствора и один раз промывают его горячей водой **. Осадок $CaCO_3$, $SrCO_3$ и $BaCO_3$ исследуют по п. 6; центрифугат, содержащий катионы I группы, избыток $(NH_4)_2CO_3$ и других соединений аммония, исследуют, как описано в § 29.

* Если раствор был сильноокислый и для нейтрализации кислоты пришлось прибавить несколько капель раствора аммиака, хлорид аммония до испытания pH раствора прибавлять не следует, так как он образуется в результате реакции нейтрализации.

** Если осаждение катионов II группы проводится после выделения из раствора III группы ее групповым реагентом и $(NH_4)_2CO_3$ не дает осадка, целесообразно, прежде чем решать вопрос об отсутствии катионов II группы, провести испытание, описанное на стр. 204.

6. Растворение осадка карбонатов катионов II группы. Осадок BaCO_3 , SrCO_3 и CaCO_3 растворяют при нагревании в 8—10 каплях 2 н. раствора CH_3COOH . Если раствор получается слегка мутным*, его центрифугируют и осадок отбрасывают, а совершенно прозрачный центрифугат переносят в другую пробирку и исследуют по п. 7.

7. Обнаружение и отделение Ba^{2+} . В полученном растворе необходимо прежде всего обнаружить Ba^{2+} действием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (или K_2CrO_4) и, поскольку Ba^{2+} мешает обнаружению Sr^{2+} и Ca^{2+} , удалить его из раствора. Для этого к капле раствора прибавляют по капле растворов CH_3COONa и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Желтый осадок BaCrO_4 указывает на присутствие Ba^{2+} .

Если Ba^{2+} обнаружен, прибавлением ко всему раствору CH_3COONa доводят pH до 4—5, после чего добавляют к раствору по каплям $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до тех пор, пока жидкость над осадком не окрасится в оранжево-желтый цвет. Появление окраски свидетельствует об избытке $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в растворе и, следовательно, о полноте осаждения Ba^{2+} .

После 1—2 мин нагревания осадок BaCrO_4 отделяют центрифугированием и отбрасывают.

Центрифугат исследуется различно, в зависимости от присутствия или отсутствия в растворе Sr^{2+} .

Если Sr^{2+} может присутствовать, исследуют центрифугат по п. 8—10. Если он отсутствует (проба на присутствие Sr^{2+} проводится по п. 9), ведут исследование по п. 11.

8. Осаждение Sr^{2+} и Ca^{2+} . Прежде всего необходимо освободиться от избытка прибавленного при осаждении Ba^{2+} бихромата калия, который своей яркой окраской затруднит в дальнейшем обнаружение Sr^{2+} . Для этого прибавляют к раствору до щелочной реакции (pH < 10) твердый Na_2CO_3 и нагревают содержимое пробирки 2—3 мин на водяной бане, после чего выпавший осадок SrCO_3 и CaCO_3 отделяют центрифугированием, промывают и исследуют как описано ниже.

Центрифугат, содержащий хроматы и избыток Na_2CO_3 , не исследуют.

9. Обнаружение и отделение Sr^{2+} . Осадок SrCO_3 и CaCO_3 растворяют в 4—6 каплях 2 н. раствора CH_3COOH и, если раствор не вполне прозрачен, осадок (муть) отделяют центрифугированием и отбрасывают.

К 1—2 каплям центрифугата прибавляют 2—3 капли насыщенного раствора CaSO_4 и нагревают на водяной бане. Появление через некоторое время белой муты SrSO_4 указывает на присутствие Sr^{2+} .

* Муть может образоваться, если CH_3COOH содержит примесь сульфатов или H_2SO_4 . Муть представляет собой обычно BaSO_4 или SrSO_4 .

При отсутствии муты нагревают еще 10 мин и только после этого делают заключение об отсутствии Sr^{2+} . Если муть при действии CaSO_4 появляется сразу, это указывает на неполное отделение Ba^{2+} . Вопрос о присутствии Sr^{2+} остается в этом случае нерешенным.

Если Sr^{2+} присутствует, осаждают его из всего раствора прибавлением избытка (8—10 капель) раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и нескольких капель NH_4OH и нагревают 10—15 мин. При этом Sr^{2+} осаждается в виде SrSO_4 , тогда как Ca^{2+} , сульфат которого имеет значительно большее произведение растворимости, в основном остается в растворе. Этому способствует также образование при действии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ комплексного соединения с CaSO_4 (см. стр. 196).

После отделения осадка центрифугированием и промыванием можно проделать поверочные реакции на Sr^{2+} . Центрифугат исследуется по п. 10.

Примечание. Чтобы подтвердить присутствие в осадке Sr^{2+} по реакции окрашивания пламени, осадок прежде всего отделяют от примеси небольшого количества CaSO_4 , двукратно промывая раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при нагревании и перемешивании. Далее нагреванием с раствором Na_2CO_3 превращают SrSO_4 в SrCO_3 , который после отделения от жидкости промывают и растворяют в 1—2 каплях раствора HCl . Полученный раствор SrCl_2 исследуют реакцией окрашивания пламени. Карминово-красная окраска пламени подтверждает присутствие Sr^{2+} . Вместо этого можно также растворить осадок SrCO_3 в CH_3COOH и проделать с каплей раствора микрокристаллоскопическую реакцию на Sr^{2+} (см. стр. 195).

10. Обнаружение Ca^{2+} . После отделения SrSO_4 к центрифугату прибавляют 4—5 капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и нагревают. Белый осадок CaC_2O_4 указывает на присутствие Ca^{2+} .

Для проверки осадок отцентрифугируют и растворяют в возможно малом объеме 2 н. раствора HCl . С каплей полученного раствора проделывают микрокристаллоскопическую реакцию на Ca^{2+} с H_2SO_4 (см. § 41, п. 5). Пользуясь этой реакцией, удается обычно обнаружить Ca^{2+} в присутствии Ba^{2+} и Sr^{2+} , так как кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеют весьма характерную форму, а BaSO_4 и SrSO_4 дают гораздо более мелкие кристаллы.

Применяя реакцию Ca^{2+} с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которой присутствие Sr^{2+} не мешает, можно обойтись и без отделения стронция. Необходимо только испытать выпадающий при действии $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ осадок на растворимость в CH_3COOH , иначе Ca^{2+} легко «переоткрыть». Ионы Ba^{2+} в достаточной концентрации также могут дать осадок с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В присутствии Ba^{2+} эту реакцию для обнаружения Ca^{2+} использовать не следует (см. § 41, п. 3).

С каплей полученного раствора проделывают микрокристаллоскопическую реакцию на Ca^{2+} (как описано в § 41, п. 5). Образование характерных кристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 41 и 42) указывает на присутствие иона Ca^{2+} .

Обнаружение катионов II группы в отдельных порциях раствора (дробный метод)

В процессе систематического хода анализа катионов бывают значительные потери катионов II группы. Это вызывается несколькими причинами. Во-первых, при осаждении катионов III группы ее групповым реагентом $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии NH_4OH катионы II группы могут осесть в виде карбонатов, так как эти реагенты обычно содержат примесь $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ вследствие поглощения ими из воздуха CO_2 . Во-вторых, Ba^{2+} и Sr^{2+} могут перейти в осадок также вследствие окисления S^{2-} до SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_4^{2-} кислородом воздуха. Наконец, происходит соосаждение катионов II группы вместе с гидроокисями трехзарядных катионов III группы.

Учитывая сказанное, в тех случаях, когда в систематическом ходе анализа осадок карбонатов катионов II группы при действии $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ не выпадает, следует искать катионы II группы в отдельных порциях первоначального раствора. При этом можно применить следующую методику.

1. Обнаружение Ca^{2+} . К 2 каплям исследуемого раствора вместе с взмученным в нем осадком (если он имеется) прибавляют 1 каплю 4 н. раствора H_2SO_4 и 3 капли этилового (или 6 капель метилового) спирта (для понижения растворимости CaSO_4). Чтобы ускорить осаждение CaSO_4 , стенки пробирки протирают стеклянной палочкой. Через 3—5 мин осадок отделяют центрифугированием и, испытав полноту осаждения, отделяют его от раствора. Осадок некоторое время взбалтывают с 5—6 каплями воды, при этом растворяется довольно много CaSO_4 . Отцентрифугировав нерастворившийся остаток, каплю центрифугата слегка упаривают на предметном стекле и рассматривают образовавшуюся с краев каемку кристаллов под микроскопом. При наличии Ca^{2+} она состоит из длинных игольчатых кристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обычно собранных в пучки (см. рис. 41) *.

2. Обнаружить Ba^{2+} и Sr^{2+} можно различными путями. 1) Взяв 15—20 капель исследуемого раствора, осаждают в нем действием HCl катионы V группы (см. стр. 453, п. 2). К центрифугату, полученному после отделения, прибавляют H_2SO_4 . При этом осаждаются BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 и частично CaSO_4 (сульфаты бария, стронция, свинца и частично кальция могут находиться в первоначальной задаче, тогда надо исследовать этот осадок, как указано ниже).

Убедившись в полноте осаждения, осадок отделяют центрифугированием, промывают и нагревают с 10—15 каплями 6 н. раствора NaOH . При этом из осадка удаляется PbSO_4 , образующий пломбит Na_2PbO_2 . Отцентрифугировав и промыв нерастворившийся остаток, переводят сульфаты бария и стронция в карбонаты, как описано на стр. 200 (п. 3) и, растворив полученный при этом осадок BaCO_3 , SrCO_3 и, возможно, CaCO_3 в 3—5 каплях 2 н. раствора уксусной кислоты, исследуют раствор на Ba^{2+} и Sr^{2+} обычным методом (табл. 12).

2) Если в первоначальной задаче имеется сульфат-ион, то Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} и отчасти Ca^{2+} находятся в осадке сульфатов. В этом случае надо в первую очередь доосадить сульфаты Ba^{2+} , Sr^{2+} и Pb^{2+} добавлением 2 н. H_2SO_4 до полного осаждения (Ca^{2+} в значительной мере останется в растворе). Таким образом, в осадке будут находиться одновременно хлориды V группы и сульфаты Ba^{2+} , Sr^{2+} и Pb^{2+} . Полный анализ этого осадка описан в систематическом ходе анализа смеси всех катионов I—V групп.

* Так как $\text{PP}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$ ($2,3 \cdot 10^{-9}$) меньше, чем $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$ ($2,37 \cdot 10^{-5}$), можно также на оставшийся раствор подействовать $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Через некоторое время (быстрее при протираании стеклянной палочкой) раствор мутнеет вследствие выпадения CaC_2O_4 . Муть не растворяется при добавлении капли концентрированной уксусной кислоты, но исчезает при действии HCl .

Таблица 12. Схема хода анализа смеси катионов II и I групп

1. Предварительные испытания: а) определение pH раствора; б) обнаружение NH_4^+ ; в) проба на присутствие сульфатов катионов II группы	
2. Растворение осадка в HCl или отделение сульфатов катионов II группы действием H_2SO_4	
Осадок 2а: BaSO_4 , SrSO_4 , (CaSO_4)	Центрифугат 2а: II и I группы катионов (HCl , H_2SO_4)
3. Превращение сульфатов в карбонаты действием Na_2CO_3 , промывание, растворение в CH_3COOH . Раствор соединяют к раствору, полученному, как указано в п. 6, или исследуют отдельно на Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} (см. п. 7—10)	4. Проба на катионы II группы действием $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии NH_4OH и NH_4Cl при $\text{pH} \approx 9$
	5. Отделение II группы действием тех же реагентов из всего раствора
	Осадок 5а: BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3
	6. Растворение в CH_3COOH
	7. Обнаружение Ba^{2+} и отделение его действием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии CH_3COONa (при $\text{pH} \approx 5$)
	Центрифугат 5а: Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , избыток $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и других соединений аммония. Исследуется, как описано при анализе I группы (см. § 29)
Осадок 7а: BaCrO_4 . Не исследуется	Центрифугат 7а: Sr^{2+} , Ca^{2+} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)
	8. Осаждение Sr^{2+} и Ca^{2+} действием избытка Na_2CO_3 (при $\text{pH} > 10$)
Осадок 8а: SrCO_3 , CaCO_3	Центрифугат 8а: K_2CrO_4 , Na_2CO_3 . Не исследуется
9. Растворение в CH_3COOH , обнаружение Sr^{2+} действием CaSO_4 и отделение его действием избытка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Центрифугат 9а: Ca^{2+} и избыток $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Осадок 9а: SrSO_4 . Поверочная реакция на Sr^{2+}	10. Обнаружение Ca^{2+} действием $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, растворение в HCl , поверочная реакция на Ca^{2+}

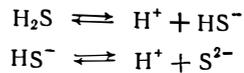
Глава V

ТРЕТЬЯ ГРУППА КАТИОНОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

§ 43. Осаждение сульфидов

В отличие от хорошо растворимых в воде сульфидов катионов I и II аналитических групп, катионы III, IV и V групп образуют при действии сульфид-ионов соединения, практически нерастворимые в воде. На этом различии основана классификация катионов, приведенная в табл. 2 (см. стр. 27). Следовательно, при систематическом ходе анализа III и IV аналитические группы отделяют от I и II групп действием сульфид-ионов*. Но сульфид-ионы являются анионами очень слабой сероводородной кислоты H₂S, диссоциирующей по уравнениям:



Так как H₂S — слабая кислота, вводимые в раствор S²⁻-ионы связываются имеющимися в нем H⁺-ионами с образованием HS⁻ и недиссоциированных молекул H₂S. Вследствие этого концентрация S²⁻ в сильнейшей мере зависит от концентрации H⁺, т. е. от рН раствора. Связь между этими концентрациями легко установить, исходя из уравнений констант ионизации H₂S по обеим ступеням:

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 8,9 \cdot 10^{-8}; \quad pK_{\text{H}_2\text{S}} = 7,05$$

$$K_{\text{HS}^-} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1,3 \cdot 10^{-13}; \quad pK_{\text{HS}^-} = 12,89$$

Почленно перемножая оба уравнения и сокращая числитель и знаменатель дроби на [HS⁻], получим:

$$K_{\text{H}_2\text{S}} (\text{общ}) = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,2 \cdot 10^{-20} \quad (1)$$

и

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1,2 \cdot 10^{-20} [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (2)$$

* V группа отделяется предварительно в виде хлоридов AgCl, Hg₂Cl₂ и PbCl₂ (PbCl₂ вследствие своей относительно большой растворимости осаждается неполностью).

Уравнение (2) показывает, что концентрация S²⁻ обратно пропорциональна квадрату концентрации H⁺ в растворе. Так, при понижении рН на единицу, т. е. при увеличении [H⁺] в 10 раз, концентрация S²⁻ уменьшается в 100 раз. Отсюда следует, например, что концентрация S²⁻ в растворе с [H⁺] = 10⁻¹, т. е. с рН 1, должна быть в (10⁸)², т. е. в 10¹⁶ раз, меньше, чем в растворе с [H⁺] = 10⁻⁹, т. е. с рН 9.

Зависимость между концентрацией S²⁻, концентрацией H⁺ и исходной концентрацией сероводорода C_S описывается формулой (5) на стр. 96:

$$[\text{S}^{2-}] = C_S \left[\frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HS}^-}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{H}_2\text{S}}K_{\text{HS}^-}}} \right]$$

или

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{HS}^-}K_{\text{H}_2\text{S}}C_S}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{S}}[\text{H}^+] + K_{\text{HS}^-}K_{\text{H}_2\text{S}}}$$

Раз это так, выпадение или невыпадение в осадок того или иного сульфида, а также большая или меньшая полнота осаждения его должны существенно зависеть от рН раствора.

Например, при небольших значениях рН, т. е. в более или менее сильноокислых растворах, могут осаждаться только сульфиды катионов с очень малыми значениями произведений растворимости, так как для их превышения достаточно тех ничтожных концентраций S²⁻, которые имеются в кислых растворах. Наоборот, в нейтральных или в щелочных растворах будут осаждаться не только эти наименее растворимые сульфиды, но и сульфиды с гораздо большими произведениями растворимости. Отсюда ясно, что, регулируя величину рН раствора при осаждении ионами S²⁻, можно осуществить разделение катионов.

На этом принципе и основано отделение IV аналитической группы от III группы и осаждение III группы в систематическом ходе анализа.

Сопоставим здесь произведения растворимости некоторых сульфидов катионов III и IV аналитических групп:

Наиболее растворимые	III группа	IV группа
сульфиды	PP _{MnS} * = 2,5 · 10 ⁻¹⁰	PP _{CdS} = 7,9 · 10 ⁻²⁷
Наименее растворимые		
сульфиды	PP _{ZnS} ** = 2,5 · 10 ⁻²²	PP _{HgS} = 1,6 · 10 ⁻⁵²

* Здесь имеется в виду модификация MnS телесного цвета. Существует модификация MnS зеленого цвета (PP = 2,5 · 10⁻¹³).

** PP_{ZnS} = 2,5 · 10⁻²² соответствует форме ZnSβ (вурцит), в виде которой ZnS начинает осаждаться. При стоянии сульфид цинка превращается в менее растворимую форму ZnSα (сфалерит) со значением PP_{ZnSα} = 1,6 · 10⁻²⁴.

Из приведенных данных видно, что сульфиды катионов IV группы гораздо менее растворимы, чем сульфиды катионов III группы и потому могут осаждаться при меньших значениях pH; т. е. в более кислых растворах.

От качественных заключений перейдем к количественному подсчету значений pH, требуемых для разделения данных групп и отделения их от катионов II и I групп.

Вычислим прежде всего, при каком pH достигается полное осаждение сульфидов катионов IV группы. Для этого достаточно найти значение pH, требуемое для полного осаждения CdS, так как, если он будет осажден достаточно полно, все другие сульфиды катионов IV группы, менее его растворимые, будут осаждены при этом pH еще полнее. Если для осаждения пропускают через раствор газообразный сероводород, то концентрация H₂S равна растворимости его и составляет при комнатной температуре около 1·10⁻¹ моль/л.

Следовательно, применяя уравнение (1), получим:

$$[H^+]^2 [S^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-20} [H_2S] = 1,2 \cdot 10^{-21} \quad (3)$$

Решая уравнение (3) относительно [H⁺], имеем:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-21}}{[S^{2-}]}} \quad (4)$$

С другой стороны, если по-прежнему считать осаждение полным при понижении концентрации осаждаемого Cd²⁺ в растворе до величины 10⁻⁶ г-ион/л, можно написать:

$$[S^{2-}] = \frac{PP_{CdS}}{[Cd^{2+}]} = \frac{7,9 \cdot 10^{-27}}{10^{-6}} = 7,9 \cdot 10^{-21} \text{ г-ион/л}$$

Подставляя полученную величину [S²⁻] в уравнение (4), получим:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-21}}{7,9 \cdot 10^{-21}}} = 0,39 \text{ г-ион/л}$$

Найденному значению [H⁺] отвечает следующее значение pH:

$$pH = -\lg 0,39 = 0,41$$

Итак, полное осаждение Cd²⁺, а следовательно, и всех остальных катионов IV группы достигается при pH ≥ 0,41.

Так как при реакции с H₂S выделяются H⁺-ионы постепенно понижающие pH раствора, осаждение начинают при несколько большем значении pH, т. е. при pH 0,5, что соответствует [H⁺] ≈ 0,3 г-ион/л.

В этих условиях все катионы III группы останутся в растворе, в чем нетрудно убедиться из следующего расчета.

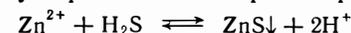
Примем концентрацию Zn²⁺ в растворе, равной 1·10⁻² г-ион/л, т. е. [Zn²⁺] = 1·10⁻² г-ион/л. Концентрация S²⁻ при [H⁺] = 0,3 г-ион/л равняется:

$$[S^{2-}] = \frac{1,2 \cdot 10^{-21}}{(0,3)^2} = 1,3 \cdot 10^{-20} \text{ г-ион/л}$$

Следовательно, ионное произведение ZnS будет:

$$[Zn^{2+}][S^{2-}] = 10^{-2} \cdot 1,3 \cdot 10^{-20} = 1,3 \cdot 10^{-22}$$

Полученное значение 1,3·10⁻²² меньше произведения растворимости ZnSβ, равной 2,5·10⁻²². Казалось бы, что при таком pH раствора, содержащего Zn²⁺ в большей концентрации, сульфид цинка должен выпадать в осадок. Однако этого на практике не происходит, так как при осаждении сульфида цинка сероводородом:



в растворе все время накапливаются ионы водорода.

При пропускании H₂S при [H⁺] = 0,3 г-ион/л через смесь катионов IV и III групп в первую очередь выделяются менее растворимые сульфиды катионов IV группы (например, Hg²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺ и др.). Это сопровождается еще большим увеличением концентрации H⁺; нетрудно аналогичным расчетом показать, что в присутствии хотя бы двух видов катионов IV группы в концентрации, равной 10⁻¹ г-ион/л, выделения сульфида цинка не произойдет*.

Все другие (более растворимые) сульфиды III группы при pH 0,5 сероводородом, естественно, не осаждаются. Конечно, не осаждаются и катионы II и I аналитических групп, сульфиды которых растворимы в воде. Таким образом, при pH 0,5 катионы IV аналитической группы могут быть отделены от катионов III, II и I групп действием H₂S.

Из центрифугата, полученного после отделения катионов IV группы, осаждают далее сульфиды катионов III группы. Рассчитаем, при каком pH необходимо проводить эту операцию. Осадить катионы III группы можно либо действием H₂S, либо действием (NH₄)₂S. В первом случае вычисление ведут совершенно так же, как и при осаждении сульфидов катионов IV группы. Только здесь придется исходить из значений произведения растворимости наиболее растворимого сульфида катионов III группы; сульфида марганца (PP = 2,5·10⁻¹⁰).

Считая осаждение катионов III группы полным при условии, если концентрация Mn²⁺ понижается до 10⁻⁶ г-ион/л, находим

* Так, если бы осаждение 0,1 г-ион/л Zn²⁺ происходило при [H⁺] = 0,3 г-ион/л, то образовалось бы 0,2 г-ион/л H⁺ и общая концентрация H⁺ в растворе в конце осаждения стала бы равной 0,5 г-ион/л. Но этого еще недостаточно для полного удержания Zn²⁺ в растворе. Расчет показывает, что в этом случае ~50% Zn²⁺ (~0,05 г-ион/л) переходит в осадок, если отсутствуют катионы IV группы.

требуемую концентрацию S^{2-} :

$$[S^{2-}] = \frac{PP_{MnS}}{[Mn^{2+}]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-10}}{10^{-6}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}$$

Отсюда, применяя уравнение (4), получим:

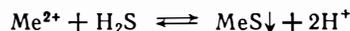
$$[H^+] = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-21}}{[S^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-21}}{2,5 \cdot 10^{-4}}} = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ г-ион/л}$$

Следовательно

$$pH = -\lg 2,2 \cdot 10^{-9} = 8,7$$

Таким образом, полное осаждение катионов III группы сероводородом достигается при pH 8,7.

Однако из этого нельзя заключить, что катионы III группы можно осадить, пропуская сероводород через раствор, не содержащий свободную кислоту. Ведь растворы солей катионов III группы имеют и без подкисления кислую реакцию вследствие гидролиза. Кроме того, сероводород как кислота, растворяясь в воде, понижает pH приблизительно до 4 и при выделении осадков сульфидов катионов III группы накапливаются H^+ -ионы:

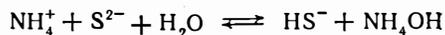


Поэтому в отличие от сульфидов IV группы сульфиды III группы обычно не выделяются при пропускании сероводорода через исследуемый раствор.

Значит, чтобы добиться полного осаждения всех катионов III группы действием H_2S необходимо предварительно ввести в раствор буферную смесь, поддерживающую pH практически постоянным ($pH \geq 8,7$). Из обычно применяемых на практике здесь пригодна только аммонийная буферная смесь с $pH \approx 9,24$ (см. табл. 8, стр. 113).

Вместо H_2S для осаждения катионов III группы чаще пользуются раствором сульфида аммония $(NH_4)_2S$, который и является групповым реагентом III группы.

Как и при отделении катионов II группы (см. § 38), вопрос о значении pH, требуемом для осаждения катионов III группы сульфидом аммония, оказывается в значительной мере предрешенным, потому что в водных растворах $(NH_4)_2S$ практически полностью гидролизуется*.



Следовательно, раствор $(NH_4)_2S$, в сущности, представляет собой смесь эквивалентных количеств аммиака и соли аммония

* Подробное математическое обоснование этого см. на стр. 260, пример 5.1.

(NH_4HS) , т. е., подобно растворам $(NH_4)_2CO_3$, сам является аммонийной буферной смесью (pH 9,24). Посмотрим, насколько полным будет осаждение катионов III группы при таком pH. Этому значению pH соответствует концентрация H^+ , равная $5,8 \cdot 10^{-10}$ г-ион/л. Если избыток $(NH_4)_2S$ в растворе равнялся 0,1 M, то, поскольку эта соль в результате гидролиза практически полностью превращается в NH_4HS , можно написать: $[HS^-] = 0,1$ г-ион/л. Подставляя значение $[H^+]$ и $[HS^-]$ в уравнение для K_{HS^-} сероводородной кислоты, получим:

$$K_{HS^-} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = \frac{5,8 \cdot 10^{-10} [S^{2-}]}{10^{-1}} = 1,3 \cdot 10^{-13}$$

откуда

$$[S^{2-}] = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

Теперь находим концентрацию Mn^{2+} -ионов, остающихся в растворе после окончания осаждения

$$[Mn^{2+}] = \frac{PP_{MnS}}{[S^{2-}]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-10}}{2,3 \cdot 10^{-5}} \approx 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

Таким образом, Mn^{2+} осаждается практически полностью. Все остальные сульфиды катионов III группы, поскольку значения произведений растворимости этих соединений еще меньше, чем MnS , должны быть осаждены при данном pH еще более полно*. Итак, разделение III и IV аналитических групп, а также отделение III группы от II и I групп основано на различии величин произведений растворимости сульфидов, образуемых катионами этих групп, и достигается путем надлежащего регулирования pH раствора.

Казалось бы, здесь наблюдается некоторое противоречие с приведенными выше данными (см. стр. 210). Там вычислено, что для понижения концентрации марганца до 10^{-6} г-ион/л, т. е. $[Mn^{2+}] = 10^{-6}$, необходим pH 8,7. Здесь получено, что при pH 9,24 $[Mn^{2+}] = 10^{-5}$ г-ион/л. Это объясняется тем, что для создания концентрации S^{2-} , равной $2,3 \cdot 10^{-5}$ при pH 8,7, в растворе концентрация HS^- должна быть приблизительно равна 4 г-ион/л. При пропускании H_2S это неосуществимо, если при введении соответствующей буферной смеси специально не создать pH 8,7. Надо также достаточно длительное время пропускать H_2S иначе не будет достигнуто полное осаждение MnS . Концентрацию S^{2-} в этом случае следует рассчитывать по более точной формуле (см. стр. 207), так как при pH 8 сероводород в растворе будет находиться преимущественно в виде HS^- -ионов.

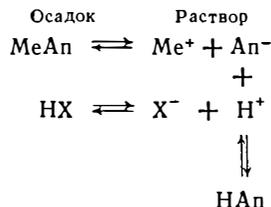
* Более подробно вопрос об условиях осаждения катионов III группы ее групповым реагентом рассматривается в § 57.

§ 44. Отношение сульфидов к действию кислот

Сульфиды катионов III и IV группы неодинаково относятся к действию кислот. Это имеет большое значение для анализа.

В § 34 указывалось, что для растворения какого-либо осадка нужно связывать один из отдаваемых им в раствор ионов. Подобное связывание ионов соли достигается обычно действием кислоты, ионы водорода которой соединяются с анионами соли, образуя соответствующую слабую, т. е. малоионизированную, кислоту.

Если формулу соли слабой кислоты изобразить в виде $MeAn$, а формулу кислоты, растворяющей осадок, в виде HX , то процессы, происходящие при растворении осадка соли, можно представить схемой:



Образующаяся при реакции слабая кислота HAn , хотя и в незначительной степени, но все же ионизирует, отдавая в раствор те самые анионы An^- , в результате связывания которых происходит растворение осадка. Поэтому данный процесс обратим и в конце концов приводит к равновесию. Оно установится, очевидно, тогда, когда концентрация анионов $[An^-]$ будет удовлетворять одновременно двум уравнениям:

$$[Me^+][An^-] = PP_{MeAn} \quad (1)$$

$$\frac{[H^+][An^-]}{[HAn]} = K_{HAn} \quad (2)$$

Определив из уравнения (1) значения $[An^-]$ и подставив его в уравнение (2) после преобразования получим:

$$[Me^+][HAn] = \frac{[H^+] PP_{MeAn}}{K_{HAn}} \quad (3)$$

Из ионного уравнения реакции



видно, что переход в раствор 1 моль осадка $MeAn$ сопровождается появлением в растворе 1 *г-ион* Me^+ и 1 моль HAn . Следовательно, обозначив растворимость осадка в кислоте (в молях на 1 л) через P , можно написать:

$$P = [Me^+] = [HAn]$$

отсюда из уравнения (3) следует:

$$P = \sqrt{\frac{[H^+] PP_{MeAn}}{K_{HAn}}} \quad (4)$$

Таким образом, *растворимость осадка малорастворимой соли в кислотах должна быть тем больше: а) чем больше произведение растворимости осадка; б) чем меньше константа ионизации образующейся слабой кислоты HAn ; в) чем больше концентрация H^+ в растворе (т. е. чем меньше значение pH раствора).*

Эти закономерности приложимы ко всем малорастворимым солям, в том числе и к сульфидам. Если подействовать на сульфиды катионов III и IV групп одной и той же кислотой, в одинаковой концентрации, то продуктом реакции будет одно и то же малоионизированное соединение (H_2S); различное же поведение рассматриваемых сульфидов можно объяснить только различиями в величинах их произведений растворимости. Так как произведения растворимости сульфидов катионов IV группы (см. § 43) гораздо меньше произведений растворимости сульфидов катионов III группы, следует ожидать, что первые должны значительно меньше растворяться в кислотах. Действительно, *сульфиды катионов III группы хорошо растворяются в разбавленных кислотах (HCl и H_2SO_4), а сульфиды катионов IV группы в них практически нерастворимы.* Сульфиды катионов IV группы, очевидно, отдают в раствор так мало S^{2-} -ионов, что равновесие устанавливается уже при образовании весьма малых количеств H_2S , т. е. при растворении ничтожно малого количества сульфида. Наоборот, в случае сульфидов катионов III группы, произведения растворимости которых несравненно больше, процесс образования H_2S идет дальше, так что при достаточном количестве кислоты весь осадок полностью растворяется (этому способствует также удаление H_2S в виде газа). Вычисление вполне подтверждает правильность этого объяснения.

Вычисление растворимости сульфидов в кислотах усложнено тем, что ионизация сероводородной кислоты происходит по ступеням. Обратный процесс связывания S^{2-} -ионов H^+ -ионами, происходящий при растворении сульфидов в кислотах, носит также ступенчатый характер: сначала образуются HS^- -ионы, присоединяющие H^+ и частично превращающиеся в неионизированные молекулы H_2S . Если учесть образование обоих продуктов реакции (т. е. HS^- и H_2S), то при вычислении растворимости сульфида в кислоте получим уравнение четвертой степени, решение которого достаточно сложно*. Однако, если значение произведения растворимости осадка мало, а K_1 соответствующей слабой кислоты во много раз больше K_2 (как в случае H_2S), то можно без заметной погрешности принять, что в присутствии избытка H^+ все HS^- -ионы практически полностью превращаются в H_2S , т. е. реакция с двухзарядными катионами протекает по уравнению:



* Комарь Н. П. Основы качественного химического анализа. Т. I., Харьков, Изд-во Харьковского университета, 1955. См. с. 255.

При данном допущении вычислить растворимость сульфида можно по уравнению:

$$\frac{[H^+][S^{2-}]}{[H_2S]} = K_{H_2S}(\text{общ})$$

или

$$[H_2S] = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{K_{H_2S}(\text{общ})} \quad (5)$$

где

$$K_{H_2S}(\text{общ}) = K_{H_2S}K_{HS^-} = 1,2 \cdot 10^{-20} \text{ (см. § 43)}$$

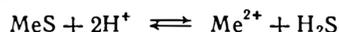
Концентрация анионов S^{2-} связана с концентрацией катионов Me^{2+} уравнением:

$$[Me^{2+}][S^{2-}] = PP_{MeS}$$

Определяя из этого уравнения $[S^{2-}]$ и подставляя найденное значение ее в уравнение (5), получим:

$$[Me^{2+}][H_2S] = \frac{[H^+]^2 PP_{MeS}}{K_{H_2S}(\text{общ})} \quad (6)$$

Из уравнения реакции



видно, что для растворения каждого моля осадка MeS требуется затратить 2 *г-ион* H^+ (т. е. 2 *моль* сильной кислоты типа HCl); растворение сопровождается образованием 1 *г-ион* Me^{2+} и 1 *моль* H_2S . Следовательно, обозначив начальную концентрацию растворяющей кислоты через C , можно написать*:

$$P = [Me^{2+}] = [H_2S]; \quad [H^+] = C - 2P$$

Подставляя значения $[Me^{2+}]$, $[H_2S]$ и $[H^+]$ в уравнение (6), получим:

$$P^2 = (C - 2P)^2 \frac{PP_{MeS}}{K_{H_2S}(\text{общ})}$$

Извлекая из обеих частей уравнения квадратный корень и решая уравнение относительно P , найдем:

$$P = \frac{C \sqrt{\frac{PP_{MeS}}{K_{H_2S}(\text{общ})}}}{2 \sqrt{\frac{PP_{MeS}}{K_{H_2S}(\text{общ})} + 1}}$$

Поделив далее числитель и знаменатель дроби, стоящей в правой части этого уравнения, на $\sqrt{\frac{PP_{MeS}}{K_{H_2S}(\text{общ})}}$, получим:

$$P = \frac{C}{2 + \sqrt{\frac{K_{H_2S}(\text{общ})}{PP_{MeS}}}} \quad (7)$$

* Здесь пренебрегаем улетучиванием H_2S ; это допустимо при условии, если концентрация кислоты такова, что раствор при наступлении равновесия окажется ненасыщенным относительно H_2S (т. е. если H_2S образуется меньше 0,1 *моль/л*).

Из уравнения (7) можно сделать следующие выводы.

1. Если значение PP_{MeS} велико в сравнении с $K_{H_2S}(\text{общ})$ (как для большинства сульфидов катионов III группы), то величина, стоящая под корнем, мала. В таком случае растворимость сульфида приближается к максимальному значению*, отвечающему уравнению реакции, т. е. $C/2$.

Из табл. 13 видно, что, несмотря на приближенность уравнения (7), результаты вычислений *качественно* полностью согласуются с данными опыта. Табл. 13 хорошо иллюстрирует влияние величины произведения растворимости сульфида на растворимость его в HCl .

Если при вычислении растворимости сульфида в кислоте исходить не из начальной концентрации кислоты, а из концентрации H^+ при равновесии, то для величины P получается следующее уравнение, выведенное А. К. Бабко:

$$P = \sqrt{PP_{MeS} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{HS^-}} + \frac{[H^+]^2}{K_{H_2S}K_{HS^-}} \right)} \quad (8)$$

При выводе учитывался ступенчатый характер процесса связывания S^{2-} -ионов H^+ -ионами. Однако это уравнение тоже недостаточно точно описывает значение растворимости, так как коэффициенты активности ионов здесь не учтены.

Таблица 13. Растворимость некоторых сульфидов в 0,1 н. растворе HCl [вычислено по уравнению (7)]

Сульфиды	Произведение растворимости	Растворимость сульфида P	
		моль/л	в процентах от максимальной возможной растворимости ($C/2$)
MnS (телесн.)	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-2}$	100,0
MnS (зелен.)	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$\sim 5 \cdot 10^{-2}$	$\sim 100,0$
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$	97,8
ZnСа	$1,6 \cdot 10^{-24}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,3
ZnSβ	$2,5 \cdot 10^{-22}$	$1,14 \cdot 10^{-2}$	22,7
NiСа	$3,2 \cdot 10^{-19}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	91,3
NiSγ	$2 \cdot 10^{-26}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,26
CoСа	$4 \cdot 10^{-21}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	54,0
CoSβ	$2 \cdot 10^{-25}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	0,83
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	$7 \cdot 10^{-5}$	0,16
PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$

При «старении» осадков, т. е. выдерживании под маточным раствором, растворимость их обычно уменьшается. Это объясняется

* Так как для растворения 1 *моль* MeS затрачивается 2 *моль* HCl , при 100%-ном использовании HCl на реакцию C *моль* кислоты переведут в раствор $C/2$ *моль* сульфида.

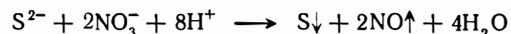
в основном двумя причинами: а) при старении изменяется гидратация осадков, что приводит к уменьшению растворимости; б) со временем осадки постепенно превращаются в другие, менее растворимые модификации (например NiS α переходит в NiS γ ; CoS α в CoS β и т. д., см. табл. 13) *.

С другой стороны, иногда наблюдается повышенная растворимость сульфидов, вследствие образования комплексных ионов. Например, осадок CdS растворяется в HCl достаточной концентрации, так как образуется довольно устойчивый комплексный ион [CdCl₄]²⁻.

Подобные явления наблюдаются не только для сульфидов рассмотренных катионов, но и для других малорастворимых электролитов. Так, в § 34 указывалось, что гидроокиси магния (ПР = 6·10⁻¹⁰), марганца (ПР = 4,5·10⁻¹³) двухвалентного железа (ПР = 1·10⁻¹⁵) и т. д. легко растворимы в солях аммония вследствие связывания OH⁻ в слабое основание NH₄OH. В то же время Fe(OH)₃ (ПР = 3,2·10⁻³⁸), равно как и гидроокиси алюминия и хрома, произведения растворимости которых весьма малы, в солях аммония не растворяются. Этим пользуются в ходе анализа для разделения катионов III группы на две подгруппы.

Однако, если вместо соли аммония подействовать на гидроокиси какой-либо кислотой, то растворение легко произойдет, так как при реакции образуется H₂O, ионизирующая в гораздо меньшей степени, чем NH₄OH. В этом случае сказывается, очевидно, различие в величинах констант ионизации продуктов реакции.

Разные растворители по-разному действуют на сульфиды. Так, сульфиды катионов IV группы не растворимы в HCl, но легко растворимы при нагревании с HNO₃, окисляющей S²⁻:



В основе этой реакции лежит процесс окисления иона сульфида:



Константу равновесия этой реакции записываем следующим образом:

$$K' = \frac{[S]}{[S^{2-}]}$$

Но [S], т. е. концентрация свободной серы в насыщенном ее растворе, является величиной постоянной.

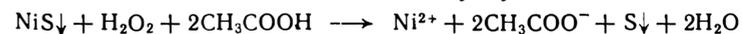
Отсюда

$$[S^{2-}] = \frac{[S]}{K'} = K$$

* Существуют и другие представления о причинах существования различных модификаций некоторых малорастворимых соединений: изменение степени окисления элемента, образование основных солей и др.

Равновесие достигается тогда, когда [S²⁻] становится равной величине K, причем эта величина очень мала. Поэтому окисление S²⁻ происходит и при таких концентрациях, при которых связывания S²⁻-ионов H⁺-ионами уже не наблюдается. Следовательно, причина неодинакового отношения сульфидов IV группы к действию HCl и HNO₃ заключается в различии констант равновесия тех реакций, в результате которых происходит удаление S²⁻ из раствора.

Для растворения малорастворимых сульфидов можно использовать и другие окислители. Так, нерастворимые в HCl модификации NiS γ и CoS β легко растворяются при действии перекиси водорода даже в такой слабой кислоте, как уксусная:



Влияние концентрации ионов H⁺ на растворимость осадков в кислотах рассматривалось уже неоднократно. Например, осадки KHC₄H₄O₆, BaCrO₄, CaC₂O₄, хорошо растворимые в сильных (минеральных) кислотах, практически нерастворимы в слабой кислоте (уксусной), которая создает гораздо меньшую концентрацию H⁺. С подобными явлениями мы встретимся и в дальнейшем.

Влияние этого фактора практически проявляется только тогда, когда произведение растворимости осадка сравнительно мало или K_{нап} велико. Так, в отличие от BaCrO₄ (ПР = 1,2·10⁻¹⁰), SrCrO₄ (ПР = 3,6·10⁻⁵) растворяется не только в сильных кислотах, но и в уксусной кислоте. Точно так же при близких значениях произведений растворимости оксалат кальция CaC₂O₄ нерастворим в уксусной кислоте, а карбонат кальция CaCO₃ в ней легко растворяется, поскольку константы ионизации угольной кислоты значительно меньше, чем константы ионизации щавелевой кислоты.

§ 45. Коллоидные системы

Процесс осаждения очень часто осложняется образованием коллоидных растворов. В результате их образования соответствующие малорастворимые вещества (например, сульфиды катионов III группы) не могут быть отделены от раствора ни центрифугированием, ни фильтрованием, и цель всей операции — разделение ионов — оказывается недостигнутой.

Поэтому приходится принимать меры для предупреждения образования коллоидных растворов или для их разрушения, в случае если они получились. Напомним, что такое коллоидные растворы и каковы их важнейшие для аналитической химии свойства.

Если мельчайшие частицы вещества распределены в каком-либо другом веществе, образуется *дисперсная система*. Совокупность раздробленных частей ее называют *дисперсной фазой*, а вещество, в котором они распределены, — *дисперсионной средой*. Дисперсные системы различаются между собой прежде всего *степенью дисперсности*, т. е. размерами частиц. При этом чем мельче частицы, тем большей считается степень дисперсности и наоборот. Если частицы

дисперсной фазы крупнее 100 нм*, то соответствующая дисперсная система называется *суспензией* или *взвесью* в тех случаях, когда частицы твердые, и *эмульсией*, — когда они жидкие. Примером суспензии служит вода, содержащая взмученные частицы глины, примером эмульсии — молоко, в котором во взвешенном состоянии находятся мельчайшие капельки жира. При размерах частиц от 100 нм до 1 м соответствующие дисперсные системы называются *коллоидными растворами* или *золями***, а при частицах с размерами меньше 1 нм — *истинными растворами* или просто *растворами*.

В истинных растворах дисперсные частицы представляют собой отдельные молекулы или ионы растворенных веществ. Они настолько малы, что увидеть их под микроскопом нельзя ни при каком доступном увеличении. На глаз истинные растворы однородны. Наоборот, суспензии и эмульсии, а также коллоидные растворы, у которых дисперсные частицы состоят обычно из многих молекул***, характеризуются более или менее легко различимой неоднородностью. Неоднородность суспензий и эмульсий сказывается прежде всего в их непрозрачности, мутности. Еще яснее она выступает при рассматривании суспензий и эмульсий под микроскопом, при помощи которого можно обнаружить отдельные частицы дисперсной фазы.

Более мелкие частицы коллоидных растворов нельзя увидеть в обыкновенный микроскоп. Однако присутствие их в большинстве случаев удается обнаружить при помощи так называемого *ультрамикроскопа*. В ультрамикроскопе исследуемый объект освещается не снизу, как в обыкновенном микроскопе, а сбоку, так что световые лучи в глаз наблюдателя не попадают, и поле зрения кажется ему темным. Частицы дисперсной фазы коллоидных растворов, рассеивая падающие на них световые лучи, различимы под ультрамикроскопом. Наблюдатель видит светящиеся точки, находящиеся в непрерывном беспорядочном движении (броуновское движение).

Крупные частицы суспензий и эмульсий через поры бумажных или глиняных фильтров обычно не проходят, для более мелких частиц коллоидных растворов эти фильтры легко проницаемы. По-

* нм — нанометр (1 нм = 10^{-9} м).

** Строго говоря, называть рассматриваемые дисперсные системы коллоидными растворами не совсем правильно. Дело в том, что под растворами в настоящее время понимают лишь термодинамически устойчивые дисперсные системы, золи же, как будет показано ниже, являются системами более или менее неустойчивыми. Однако название «коллоидный раствор» является до сих пор наиболее употребительным, и мы в дальнейшем будем им пользоваться наряду с названием «золь».

*** Молекулы соединений, подобных белкам, крахмалу и т. п., настолько велики, что растворы этих веществ обладают всеми свойствами коллоидных систем. Следовательно, в таких системах коллоидные частицы представляют собой отдельные молекулы высокомолекулярных соединений.

этому отделить фильтрованием через такие фильтры дисперсную фазу от дисперсионной среды коллоидных растворов нельзя. Но в природе существуют или могут быть приготовлены искусственно перепонки, называемые «мембранами», с настолько мелкими порами, что через них не проходят даже и частицы коллоидных растворов. Применяются мембраны из коллодия, пергаменты или целлофана. Молекулы и ионы, имеющиеся в истинных растворах, легко проходят и через такие фильтры.

Коллоидные растворы можно получать, раздробляя тем или иным способом (например, при помощи особых «коллоидных мельниц») более крупные частицы вещества до частиц коллоидных размеров.

Вместо *дисперсионных* методов получения коллоидных растворов можно применить противоположные им *конденсационные* методы, при которых коллоидные частицы получаются в результате сцепления между собой отдельных молекул или ионов того или иного вещества. Подобное сцепление может наблюдаться при химических реакциях, сопровождающихся образованием каких-либо малорастворимых соединений. Если в результате этого процесса образуются крупные частицы вещества, то они под влиянием силы тяжести выпадают в виде осадка. Если же подобрать условия опыта (одним из которых является, например, достаточно низкая концентрация реагирующих веществ в растворе) так, чтобы укрупнение частиц остановилось при достижении ими указанных выше размеров (1—100 нм), то получается коллоидный раствор.

Первоначально считали, что способность к образованию коллоидных растворов присуща только некоторым веществам, которые получили поэтому название коллоидов, в отличие от кристаллоидов, не образующих таких растворов. В дальнейшем было, однако, доказано, что при надлежащих условиях и типичные кристаллоиды, например NaCl, могут давать коллоидные растворы. Таким образом, следует говорить не о коллоидах и кристаллоидах как особых классах веществ, а о коллоидном и кристаллическом состояниях вещества.

Для получения достаточно устойчивого коллоидного раствора необходимо, чтобы дисперсные частицы его не соединялись между собой, образуя более крупные агрегаты, быстро оседающие на дно сосуда под влиянием силы тяжести. Между тем в коллоидных растворах существуют силы, способствующие подобному укрупнению частиц, например, силы молекулярного притяжения. В том же направлении действуют и силы поверхностного натяжения жидкости, стремящиеся возможно более уменьшить поверхность соприкосновения ее с частицами. Поверхность же частиц при данном суммарном объеме частиц должна быть тем меньше, чем крупнее эти частицы.

В справедливости этого нетрудно убедиться путем следующего несложного расчета. Кубик с ребром 1 см имеет поверхность 6 см². Если же разделить его

на кубики с ребром в 0,1 см, то суммарная поверхность всех их (числом 10^3) станет равной уже $6 \cdot 0,1^2 \cdot 10^3 = 60 \text{ см}^2$, т. е. будет в 10 раз больше, чем до деления. При достижении отдельными кубиками коллоидных размеров, т. е. при величине ребра 0,0001 мм, или 0,00001 см, общая поверхность всех кубиков становится равной 600 000 см².

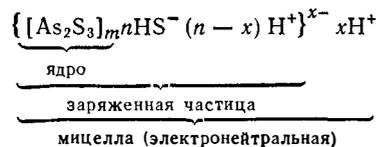
Однако, несмотря на все это, характерные коллоидные растворы могут не выделять осадка в течение весьма продолжительного времени. Очевидно, существуют какие-то причины, препятствующие соединению коллоидных частиц друг с другом.

Одной из таких причин является наличие у коллоидных частиц одноименных электрических зарядов. Под действием зарядов коллоидные частицы отталкиваются друг от друга; это отталкивание противодействует соединению их в более крупные агрегаты.

В существовании таких зарядов нетрудно убедиться, пропуская через коллоидный раствор электрический ток. При этом многие коллоидные частицы, например частицы металлов и сульфидов металлов, перемещаются к аноду, т. е. они заряжены отрицательно. Наоборот, другие частицы, например, частицы гидроокисей металлов, перемещаются к катоду, т. е. они заряжены положительно.

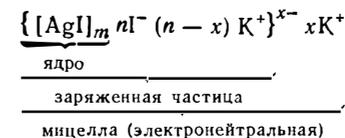
Заряды коллоидных частиц возникают в большинстве случаев в результате адсорбции частицами (ядрами) из раствора каких-либо ионов, чаще всего одноименных, т. е. входящих в состав кристаллической решетки этих частиц. Так, при получении золя сульфида мышьяка (III) действием H₂S на раствор арсенита (соли мышьяковистой кислоты H₃AsO₃) образуются отдельные частицы из большого числа (*m*) молекул As₂S₃, адсорбирующие из раствора некоторое количество (*n*) анионов HS⁻ и поэтому заряжающиеся отрицательно. Такие отрицательно заряженные частицы притягивают из раствора соответствующее количество (*n*) противоположно заряженных ионов («противоионов») H⁺, причем часть их (*x*) остается в жидкой фазе, образуя так называемый «диффузный слой», а другая часть (*n - x*) адсорбируется частицей и при ее движении перемещается вместе с ней. Этот так называемый адсорбционный слой состоит как бы из двух слоев различно заряженных ионов, поэтому его называют также двойным электрическим слоем. Общий заряд коллоидная частица получает вследствие того, что сумма зарядов противоионов в адсорбционном слое не полностью компенсирует сумму зарядов первично адсорбированных ионов. Коллоидная частица вместе с диффузным слоем образует мицеллу.

Схематически это можно изобразить следующим образом:

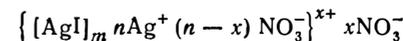


Отсюда видно, что частица — заряжена (в данном случае отрицательно), а мицелла — электронейтральна.

Схема строения мицеллы As₂S₃ показана на рис. 43. Мицеллы AgI, образовавшиеся в растворе, содержащем небольшой избыток KI, имеют аналогичное строение:



Если тот же золь образовался в присутствии избытка AgNO₃, мицеллы его имеют строение, изображаемое следующей формулой:



И здесь, и там ядро мицеллы ([AgI]_m) одинаково по химическому составу и кристаллическому строению, но заряд частиц раз-

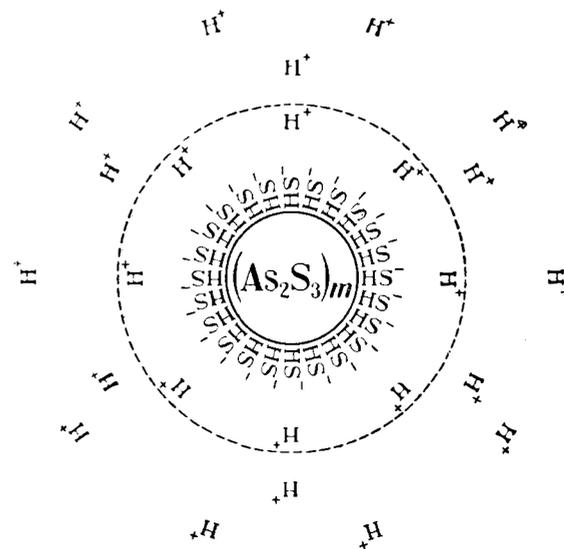


Рис. 43. Схема строения мицеллы As₂S₃.

личен, так как в первом случае он обусловлен адсорбцией I⁻, а во втором — Ag⁺, присутствующих в растворе в избытке. Вещества, в результате адсорбции которых коллоидная частица приобретает заряд, вследствие чего коллоид становится устойчивым, называются стабилизаторами. В рассмотренных примерах стабилизаторами являлись H₂S, KI и AgNO₃.

Из всего сказанного выше ясно, что для получения достаточно устойчивого коллоидного раствора необходима не только надлежащая степень дисперсности соответствующих коллоидных частиц, но и присутствие стабилизатора, препятствующего соединению их в более крупные агрегаты.

Устойчивость коллоидных растворов определяется как наличием электрических зарядов у частиц, так и сольватацией (гидратацией) коллоидных частиц. Сольватация, т. е. адсорбция частицами молекул растворителя, обусловлена дипольным моментом этих молекул. В результате этого коллоидные частицы окружаются сольватными оболочками, которые не позволяют частицам достаточно близко подойти друг к другу и, таким образом, препятствуют соединению их в более крупные агрегаты. Склонность к сольватации у разных коллоидных частиц весьма различна, соответственно этому различают *лиофильные* и *лиофобные* коллоиды. В частности, если растворителем является вода, они называются *гидрофильными* и *гидрофобными*.

В то время как лиофильные коллоиды имеют большое сродство к растворителю и сольватируются весьма сильно, лиофобные коллоиды сами по себе сколько-нибудь заметного сродства к растворителю не обнаруживают. Сольватация частиц, но только значительно более слабая, происходит, однако, и в этом случае. В результате частицы окружаются сольватными оболочками, что наряду с наличием заряда является фактором устойчивости и у лиофобных золь.

К гидрофильным коллоидам относятся растворы белков, клея, крахмала и т. п.; к гидрофобным — золи металлов, сульфидов, различных солей. Золи гидроокисей металлов занимают промежуточное положение между ними. Если к гидрофобному золю прибавить небольшое количество какого-либо электролита, то коллоидные частицы соединяются между собой в более крупные агрегаты, т. е. степень дисперсности коллоида будет понижаться. Этот процесс, называемый *коагуляцией*, может завершиться *седиментацией*, т. е. осаждением твердой фазы под влиянием силы тяжести.

Явление коагуляции проще всего объяснить тем, что коллоидные частицы адсорбируют противоположно заряженные ионы электролита-коагулянта, в результате заряд частиц уменьшается и становится возможным соединение их друг с другом (этому способствует также одновременно протекающее разрушение сольватных оболочек).

В полном соответствии с этой теорией *коагулирующее действие различных электролитов быстро возрастает с увеличением заряда того из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц*. Так, для золя As_2S_3 *коагулирующие концентрации* (т. е. минимальные концентрации, вызывающие коагуляцию

данного золя) Al^{3+} , Ba^{2+} и K^+ относятся как 1 : 20 : 1000. Для золя $Fe(OH)_3$, частицы которого обычно заряжены положительно, имеет значение заряд аниона, входящего в состав электролита-коагулянта. В этом случае коагулирующее действие быстро растет в ряду Cl^- , SO_4^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Коагуляция может происходить и тогда, когда в растворе встречаются коллоидные частицы, несущие разноименные электрические заряды, например, при смешении золя $Fe(OH)_3$ с золем As_2S_3 и т. д.

Явление коагуляции весьма сложно, и подобная несколько упрощенная «адсорбционная теория» не дает достаточно удовлетворительного объяснения всему многообразию экспериментальных данных. Наряду с этой предложены и другие, более сложные теории, которые подробно рассматриваются в курсах коллоидной химии. Ни одна из них не является еще вполне исчерпывающей.

Например, еще в 30-х годах была разработана электростатическая теория коагуляции. Кратко она заключается в следующем. Адсорбционный слой коллоидной частицы представляет собой двойной электрический слой; он характеризуется особым, так называемым дзета-потенциалом*. При добавлении сильного электролита двойной электрический слой сжимается, значение ζ -потенциала снижается до критического значения, золь становится неустойчивым и коагулирует с выделением твердой фазы.

При всех своих достоинствах электростатическая теория коагуляции имеет и недостатки. В первую очередь, недостатком является необходимость постулировать существование критического значения ζ -потенциала, при котором устойчивость золя нарушается.

Важнейшим фактором устойчивости лиофильных коллоидов является наличие у частиц сольватных оболочек. Чтобы вызвать коагуляцию, эти оболочки необходимо разрушить. Разрушение их может быть достигнуто различными способами, в том числе прибавлением электролитов, но в гораздо больших концентрациях, чем в случае лиофобных коллоидов. При больших концентрациях ионы электролита, сольватируясь, отнимают молекулы растворителя от коллоидных частиц, придавая им свойства частиц лиофобного коллоида. Так как ионы электролита, кроме того, разряжают частицы, происходит коагуляция коллоида, называемая в этом случае *высаливанием*.

Прибавление гидрофильного коллоида к золю гидрофобного коллоида сильно увеличивает его устойчивость к действию электролитов. Сущность этого явления, называемого *коллоидной защитой*, заключается в адсорбции гидрофильного коллоида частицами гидрофобного, в результате чего они получают соответствующие сольватные оболочки.

* Дзета-потенциал, ζ .

Приведем пример коллоидной защиты. Если к раствору AgNO_3 прибавить «защитный» коллоид — желатин — и затем подействовать раствором HCl , то обычного творожистого осадка AgCl не образуется. Раствор мутнеет вследствие образования золя AgCl . Этот золь не коагулирует, несмотря на прибавленный избыток осадителя.

Повышение температуры обычно способствует коагуляции коллоидных растворов. Оно снижает адсорбцию ионов, придающую частицам заряд и, кроме того, способствует разрушению их сольватных оболочек.

Выпадающие в результате коагуляции осадки называют *гелями*. Гидрофильные коллоиды часто дают студнеобразные гели (например, желатин, крахмал, кремневая кислота и др.).

Уже указывалось, что образование коллоидных растворов вызывает осложнение при анализе. Коллоидные частицы свободно проходят через поры фильтра и не оседают, их нельзя отделить ни фильтрованием, ни центрифугированием. Чтобы отделение веществ, находящихся в коллоидном состоянии, стало возможным, необходимо вызвать коагуляцию коллоида. Роль электролита-коагулянта при осаждении играет прежде всего осадитель, который всегда добавляют в небольшом избытке*. Кроме того, коагуляции способствует прибавление к раствору какого-либо электролита, обычно соли аммония, а также нагревание раствора.

Чтобы коагуляция могла происходить, в анализируемом растворе не должно быть защитных коллоидов. Поэтому органические соединения должны быть удалены путем обработки анализируемого раствора смесью концентрированных кислот — HNO_3 и H_2SO_4 (для окисления органических веществ до CO_2 и H_2O).

Переход вещества в коллоидное состояние часто происходит при промывании осадков. Это объясняется тем, что адсорбированные на поверхности осадка ионы электролита, прибавленного для коагуляции осадка, постепенно вымываются из осадка. Его частицы снова заряжаются и начинают отталкиваться друг от друга. В результате образуется коллоидный раствор, который проходит через фильтр и переходит из осадка в раствор. Во избежание подобного нежелательного явления, называемого *пептизацией*, приходится промывать некоторые осадки не чистой водой, а разбавленным раствором электролита (обычно какой-либо соли аммония). Ионы соли аммония, адсорбируясь осадком, постепенно замещают ионы, удаляемые промыванием, и пептизация осадка предотвращается**.

* Большой избыток осадителя вреден, так как он может вызвать перезарядку частиц и переход их в коллоидное состояние.

** Для более полного ознакомления со свойствами коллоидных систем надо обратиться к руководству В о ю ц к о г о С. С. Курс коллоидной химии. М., «Химия», 1964.

§ 46. Соосаждение

Осадки, выделяясь из раствора, адсорбируют на своей поверхности и одноименные, и различные посторонние ионы. Особенно велика адсорбция коллоидными частицами, которые обладают сильно развитой поверхностью. Аналитикам приходится считаться с явлением адсорбции, особенно при открытии малых количеств («следов») каких-либо примесей. При реакциях осаждения эти небольшие количества примесей нередко полностью увлекаются в осадок и не могут быть обнаружены в растворе.

Какие именно из посторонних ионов будут в каждом данном случае адсорбироваться осадком, в значительной степени зависит от условий осаждения.

Опыт показывает, что обычно в первую очередь адсорбируются ионы, входящие в состав данных коллоидных частиц, которые приобретают при этом электрический заряд соответствующего знака. Подобные электрически заряженные частицы, коагулируя, увлекают за собой в осадок посторонние противоположно заряженные ионы. Так, если осаждать гидроокись железа в аммиачной среде, то частицы $\text{Fe}(\text{OH})_3$, адсорбируя OH^- , приобретают отрицательный заряд и потому при коагуляции увлекают в осадок различные катионы, например Mg^{2+} , Ca^{2+} , и особенно сильно Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} и другие, с чем необходимо считаться при анализе катионов III группы.

Наоборот, если гидроокись железа осаждают в слабокислой среде, то частицы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вследствие адсорбции $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ или $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ заряжаются положительно. Благодаря этому осадок адсорбирует из раствора различные анионы (Cl^- , SO_4^{2-} и т. п.). Такое увлечение в осадок посторонних веществ, которые сами по себе в условиях опыта данным осадителем не осаждаются, называется *соосаждением*.

Соосаждение может происходить не только вследствие адсорбции посторонних веществ на поверхности частиц осадка, но и в тех трещинах и микрокапиллярах, которыми пронизан всякий реальный кристалл (внутренняя адсорбция). Механизм внутренней адсорбции представить себе нетрудно: соответствующие ионы, адсорбированные на поверхности растущих кристаллов осадка, оказываются отделенными от раствора вследствие отложения новых слоев вещества.

Очень часто причиной соосаждения является выпадение в осадок так называемых *смешанных кристаллов*, т. е. таких кристаллов, которые образованы двумя или несколькими веществами, кристаллизующимися в одной и той же кристаллической форме. Вещества, способные к образованию смешанных кристаллов, называются *изоморфными*. Рассматриваемый тип соосаждения

называется *изоморфным соосаждением* в отличие от рассмотренного ранее *адсорбционного соосаждения*.

Наконец, иногда причиной соосаждения может являться также и образование настоящих химических соединений между осадком и соосаждаемой примесью. Например, соосаждение Zn^{2+} при осаждении марганца в виде марганцоватистой кислоты * H_2MnO_3 является следствием образования малорастворимой цинковой соли этой кислоты $ZnMnO_3$. Однако подобный тип соосаждения встречается сравнительно редко. Чаще всего приходится иметь дело с адсорбционным или с изоморфным соосаждением.

Следовательно, при соосаждении необходимо различать два случая: а) соосажденная примесь находится на поверхности частиц осадка (поверхностная адсорбция) и б) соосажденная примесь *окклюдирована*, т. е. захвачена внутрь частиц осадка (внутренняя адсорбция, образование смешанных кристаллов и прочее).

В первом случае адсорбированные ионы находятся в динамическом равновесии с соответствующими ионами в растворе («адсорбционное равновесие»). При промывании осадка это равновесие все время нарушается и адсорбированные ионы постепенно переходят с поверхности осадка в раствор. Значит, *адсорбированные на поверхности примеси можно удалить из осадка промыванием. Наоборот, окклюдированные примеси удалить промыванием нельзя.* Переведение их вновь в раствор достигается только растворением всего осадка.

Если при реакциях осаждения какие-либо ионы сильно соосаждаются, целесообразно, по возможности, обнаруживать их дробными реакциями до отделения. Можно иногда значительно уменьшить соосаждение, заменяя одни ионы другими. Так, если приходится вести осаждение Ba^{2+} -ионов SO_4^{2-} -ионами в присутствии Fe^{3+} -ионов, весьма сильно соосаждаемых вместе с $BaSO_4$, лучше предварительно восстановить их до Fe^{2+} -ионов, которые соосаждаются гораздо слабее.

Очень важной и часто применяемой (особенно в количественном анализе) мерой борьбы с соосаждением является *переосаждение*. Сущность переосаждения поясним на примере. Если осадить Ca^{2+} в виде CaC_2O_4 в присутствии Mg^{2+} , то будет соосаждено также немного MgC_2O_4 . Чтобы удалить MgC_2O_4 , выпавший осадок отделяют от раствора, слегка промывают и растворяют в HCl . При этом получают раствор, содержащий весь имевшийся в первоначальном растворе Ca^{2+} и незначительную часть бывшего в нем Mg^{2+} . Если, нейтрализовав кислоту, осаждение CaC_2O_4 повторить снова (т. е. переосадить его), то повторное осаждение будет про-

* Формулу ее часто пишут в виде $MnO(OH)_2$. Правильнее писать $MnO_2 \cdot xH_2O$.

исходить при концентрации Mg^{2+} во много раз меньшей, чем первое осаждение. Поэтому и осадок CaC_2O_4 получится практически свободным от примеси MgC_2O_4 .

Кроме соосаждения аналитику приходится иметь дело также с явлением *последующего осаждения*. Оно заключается в постепенном выделении той или иной примеси из раствора в осадок при стоянии.

Например, при отделении катионов IV группы от катионов III группы действием сероводорода в кислой среде первоначально получается осадок, не содержащий сульфида цинка. Если, однако, отделение осадка от раствора проводить спустя некоторое время после осаждения, то осадок оказывается загрязненным ZnS вследствие последующего осаждения его из раствора.

Причиной последующего осаждения сульфида цинка является адсорбция частицами сульфидов катионов IV группы S^{2-} -ионов из раствора, благодаря чему концентрация их на поверхности частиц оказывается больше, чем в растворе, в результате произведение концентраций S^{2-} и Zn^{2+} превысит величину PP_{ZnS} . Поэтому произойдет выделение сульфида цинка на поверхности осадка других сульфидов, хотя в их отсутствии при том же значении pH это не должно было бы произойти.

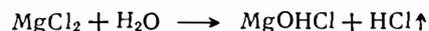
Соосаждение и последующее осаждение являются серьезными помехами при многих аналитических разделениях ионов. Однако соосаждение может играть также и положительную роль. Благодаря ему некоторые ионы, находящиеся в растворе в виде следов, могут быть сконцентрированы, чем нередко пользуются при анализе.

Так, если раствор содержит следы Cu^{2+} , они не будут осаждаться при действии H_2S . Но если к раствору прибавить немного соли ртути(II), то образующийся при действии сероводорода осадок HgS увлечет с собой и Cu^{2+} -ионы. При прокаливании полученного осадка $HgS + CuS$ ртуть будет удалена (в результате разложения образующейся HgO на Hg и O_2 , которые улетучиваются), а CuS превратится в CuO . После растворения окиси меди в нескольких каплях HCl получают раствор, в котором легко обнаружить Cu^{2+} .

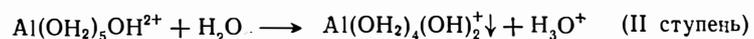
Описанная выше операция носит название осаждения с коллектором. Роль коллектора (носителя) в данном примере играет HgS , на котором концентрируются Cu^{2+} -ионы, что дает возможность обнаружить весьма малые количества их. Осаждение с коллектором широко используется и в количественном анализе при определении следов различных примесей, что имеет чрезвычайно большое значение для ряда отраслей промышленности и науки. Применяют довольно много различных коллекторов, например, двуокись марганца, каломель (Hg_2Cl_2), некоторые другие соли, серу и т. д.

Следовательно, после гидролиза из p g -ион CO_3^{2-} в растворе остается $(p - x)$ g -ион CO_3^{2-} и образуется $(x - y)$ g -ион HCO_3^- и y моль H_2CO_3 .

Как было показано выше, гидролиз средних солей многоосновных кислот приводит к образованию анионов кислых солей. Подобно этому, при гидролизе средних солей многокислотных оснований образуются катионы основных солей, в состав которых входят ионы металла и гидроксила. Например, в анализе катионов I аналитической группы при выпаривании раствора MgCl_2 один из Cl^- -ионов этой соли замещается OH^- -ионом воды и образуется основная соль MgOHCl :



При гидролизе гидратированного иона алюминия происходят реакции *:



Но и этим не исчерпываются все те процессы, которые протекают при гидролизе солей алюминия. Установлено, что наряду с мономерными ионами $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ и $\text{Al}(\text{OH})_3^+$ в растворе существуют полимерные ионы $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ и $\text{Al}_3(\text{OH})_6^{3+}$. Кроме того, можно предполагать существование в растворе и таких сложных комплексных ионов, как $\text{Al}[(\text{OH})_5\text{Al}]_n^{(n+3)+}$ и $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$.

Аналогично при гидролизе солей Th^{IV} образуется, по-видимому, ряд полимерных комплексов состава $\text{Th}[(\text{OOH})\text{Th}]_n^{(n+4)+}$ (где n — имеет различные значения, иногда превышающие 6).

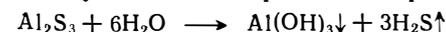
При гидролизе солей Cu^{II} превалирует образование димера $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$.

Гидролиз солей представляет собой весьма сложный, многоступенчатый процесс, и это приходится учитывать при точных расчетах. Однако для упрощения написания реакций в ряде случаев мы будем пользоваться формулами негидратированных ионов и молекул, т. е. писать, например, $\text{Al}(\text{OH})_3$ а не $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и т. д.

Как было указано, гидролиз представляет собой обратимый процесс, приводящий к установлению равновесия. При этом в боль-

* Поскольку в гидратированных ионах металлов связь между ионом металла и молекулами воды осуществляется посредством атомов кислорода, воду принято изображать в формулах в виде OH_2 .

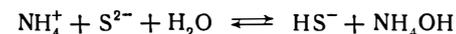
шинстве случаев только незначительная часть соли оказывается превращенной в новые вещества. Если, однако, и основание, и кислота, участвующие в образовании соли, очень слабы или если какое-либо из образующихся в процессе гидролиза веществ накопится в растворе в таких количествах, что станет возможным выделение его в осадок или улетучивание в виде газа, то гидролиз будет необратимым и приведет к практически полному разложению соли водой. С подобным случаем мы встречаемся при гидролизе Al_2S_3 :



Понятно, что такие соли могут существовать только в отсутствие воды.

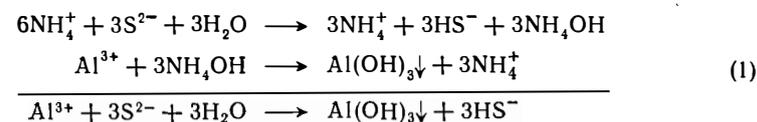
При выполнении многих аналитических реакций приходится считаться с гидролизом солей, применяемых в качестве реагентов, так как иногда в реакцию вступают не ионы самой соли, а продукты ее гидролиза. Приведем пример, иллюстрирующий это.

Большинство катионов III аналитической группы осаждаются групповым реагентом $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в виде сульфидов FeS , MnS , ZnS и т. п. Однако в тех же условиях Al^{3+} , Cr^{3+} и Ti^{4+} вместо сульфидов образуют соответствующие гидроокиси $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (точнее, гидраты окисей $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Причина этого станет ясна, если обратить внимание на то обстоятельство, что сульфид аммония образует при гидролизе значительные количества аммиака:

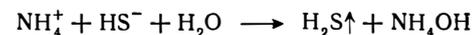


Концентрация OH^- , создаваемая в растворе, оказывается достаточной для того, чтобы произведения растворимости гидроокисей алюминия, хрома (III) и титана (IV) оказались превзойденными, что и влечет за собой их выделение в осадок. Наоборот, для других катионов III группы в первую очередь достигаются произведения растворимости сульфидов, значительно менее растворимых, чем гидроокиси. Поэтому в осадок выпадают именно сульфиды, а не гидроокиси соответствующих катионов.

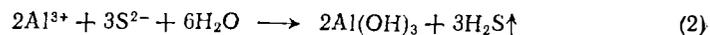
Реакция между $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и AlCl_3 может быть представлена уравнениями:



Следует отметить, что это уравнение, при выводе которого учитывалась лишь первая ступень гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, не вполне точно изображает происходящие процессы. В действительности часть образующегося гидросульфида подвергается гидролизу:



Поэтому наряду с написанной выше реакцией протекает также и реакция:



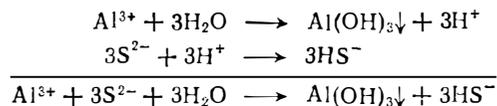
По какому из этих уравнений, (1) или (2), будет протекать реакция в большей степени, зависит от условий опыта: от величины рН раствора и температуры. При увеличении рН в основном будет образовываться HS^- . При понижении рН в большей мере будет образовываться H_2S по уравнению (2).

Этому же процессу способствует нагревание, так как при повышении температуры происходит значительное улетучивание сероводорода, который таким образом выводится из сферы реакции.

Естественно, что при слишком большом понижении рН раствора гидроокись алюминия может раствориться.

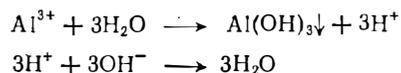
Образование гидроокисей алюминия, хрома(III) и титана(IV) при действии сульфида аммония можно объяснить также смещением равновесия гидролиза солей этих металлов вследствие связывания получающейся кислоты (ионов H^+) S^{2-} -ионами сульфида.

Например:



Приведенное объяснение ни в коей мере не противоречит объяснению механизма этой реакции, данному выше, а, наоборот, дополняет его. Действительно, как указано выше, осаждение гидроокиси алюминия происходит потому, что концентрация OH^- в растворе оказалась достаточной для превышения $\text{P}_{\text{Al}(\text{OH})_3}$. Но концентрация OH^- создается не только вследствие образования NH_4OH при гидролизе сульфида аммония, но и вследствие связывания кислоты, образующейся при гидролизе соли алюминия. Ведь связывание H^+ равносильно образованию OH^- , так как произведение их концентраций постоянно.

Смещение равновесия гидролиза вследствие потребления одного из продуктов его для той или иной реакции приходится учитывать и в других случаях. Если к раствору AlCl_3 прибавлять понемногу щелочь, то по мере нейтрализации получающейся при гидролизе соляной кислоты будут образовываться все новые и новые количества ее, а также гидроокиси алюминия, которая и начнет выпадать в осадок:



Нетрудно, однако понять, что пока в растворе еще есть AlCl_3 , он будет по-прежнему показывать (вследствие гидролиза) кислую реакцию. Таким образом, *кислотность растворов солей катионов*

III группы, зависящую от их гидролиза, нельзя устранить нейтрализацией. Если же тем не менее иногда говорят о нейтрализации подобных растворов, то имеют в виду кислоту, не образовавшуюся при гидролизе, а добавленную к раствору. Нейтрализовать эту кислоту можно следующим образом. К раствору прибавляют по каплям раствор какой-либо щелочи, пока не появится исчезающая при перемешивании муть гидроокисей; эту муть растворяют в 1—2 каплях кислоты и нейтрализацию считают законченной. Хотя полученный раствор имеет по-прежнему кислую реакцию ($\text{pH} < 7$), но эта кислотность обусловлена лишь той кислотой, которая образовалась вследствие гидролиза.

В то время как *связывание одного из продуктов гидролиза вызывает усиление его, введение в раствор какого-либо из продуктов гидролиза подавляет гидролиз.* Это явление широко используется при хранении растворов легко гидролизующихся солей. Так, если приготовить водный раствор какой-либо соли железа, например $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, то из него быстро выделится вследствие гидролиза осадок основных солей. Если этот раствор подкислить, т. е. ввести в него H^+ (один из продуктов гидролиза), это даст перевес реакции, обратной гидролизу, и раствор при хранении будет более устойчив.

Подобным же образом гидролиз солей слабых кислот (KCN , CH_3COONa и т. д.) подавляют введением OH^- -ионов, являющихся здесь продуктом гидролиза. При этом концентрация анионов соли (CN^- , CH_3COO^-) в растворе повышается.

Из сказанного выше ясно, что *подавление гидролиза солей может быть достигнуто регулированием рН раствора.*

Кроме того, на равновесие гидролиза сильно влияют температура и концентрация раствора соли.

§ 48. Расчет константы гидролиза, степени гидролиза и рН растворов гидролизующихся солей

Степень гидролиза называют число, показывающее, какая часть от общего количества соли гидролизována, т. е. превращена действием H_2O в соответствующие кислоту или основание (или в кислые либо основные соли). Степень гидролиза нетрудно вычислить, исходя из уравнений константы ионизации соответствующей слабой кислоты (или основания) и ионного произведения воды.

Выведем уравнения для вычисления константы гидролиза $K_{\text{гидр}}$, степени гидролиза h и концентрации ионов водорода $[\text{H}^+]$ (а следовательно, и рН) в растворах различного типа гидролизующихся солей.

Соль образована взаимодействием одноосновной слабой кислоты и однокислотного сильного основания. Обозначим слабую кислоту через HAn (где An^- — анион кислоты). Гидролиз соли бу-

дет идти только по аниону, так как катион в результате гидролиза не дает малоионизированного соединения, а остается в растворе в виде гидратированного иона.

Уравнение реакции гидролиза запишем в данном случае следующим образом:



Уравнение константы равновесия этой реакции будет:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAn}]}{[\text{An}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

В разбавленных растворах вода находится в огромном избытке, а так как ионизация ее ничтожно мала, концентрацию неионизированных молекул воды можно считать практически постоянной, не изменяющейся при любом смещении равновесия гидролиза. Поэтому, умножая на $[\text{H}_2\text{O}]$ обе части приведенного равенства, получим:

$$K_{\text{равн}} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAn}]}{[\text{An}^-]}$$

Произведение $K_{\text{равн}} [\text{H}_2\text{O}]$ есть величина постоянная, ее называют константой гидролиза $K_{\text{гидр}}$. Тогда

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAn}]}{[\text{An}^-]} \quad (2)$$

Числовое значение $K_{\text{гидр}}$ легко найти из величин $K_{\text{H}_2\text{O}}$ и K_{HAn} . Действительно, из уравнения ионного произведения воды

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

имеем:

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

Подставив это выражение для $[\text{OH}^-]$ в уравнение (2), получим:

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{HAn}]}{[\text{H}^+][\text{An}^-]} = K_{\text{гидр}}$$

или

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}}} \quad (3)$$

Таким образом, объединяя уравнения (2) и (3) имеем:

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{HAn}]}{[\text{An}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}}} \quad (4)$$

По уравнению (4) можно вычислить степень гидролиза соли.

Примем, что концентрация соли равна $C_{\text{ВAn}}$ моль/л. Если степень гидролиза h , то гидролизовано $C_{\text{ВAn}}h$ моль соли, вследствие чего образуется $C_{\text{ВAn}}h$ моль HAn и $C_{\text{ВAn}}h$ z -ион OH^- . Учтя это, из уравнения (4) получим:

$$\frac{C_{\text{ВAn}}^2 h^2}{C_{\text{ВAn}} - C_{\text{ВAn}}h} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}}}$$

откуда

$$\frac{C_{\text{ВAn}} h^2}{1 - h} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}}} \quad (5)$$

Если величина h мала в сравнении с 1, то

$$C_{\text{ВAn}} h^2 \approx \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}}}$$

и

$$h \approx \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{ВAn}} K_{\text{HAn}}}} \approx \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C_{\text{ВAn}}}} \quad (6)$$

Из уравнения (6) видно, что степень гидролиза тем больше:

- чем больше $K_{\text{H}_2\text{O}}$, т. е. чем выше температура раствора;
- чем меньше K_{HAn} , т. е. чем слабее кислота, соль которой подвергается гидролизу;
- чем меньше величина $C_{\text{ВAn}}$, т. е. чем сильнее разбавлен раствор.

pH растворов таких солей можно вычислить по уравнению (4).

Из уравнения реакции гидролиза (1) видно, что $[\text{OH}^-] = [\text{HAn}]$. Тогда уравнение (4) можно преобразовать следующим образом:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{An}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}}} \quad (7)$$

Если степень гидролиза соли мала (меньше 10%), то можно считать, что концентрация негидролизованной части соли $[\text{An}^-] \approx C_{\text{ВAn}}$ (соль, как сильный электролит, практически полностью диссоциирована в растворе).

Уравнение (7) можно переписать:

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}}} C_{\text{ВAn}}$$

и

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}}} C_{\text{ВAn}}}$$

Переходя от $[\text{OH}^-]$ к $[\text{H}^+] = (K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{OH}^-])$, получим

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}K_{\text{HAn}}}{C_{\text{BAn}}}}$$

и

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \lg K_{\text{HAn}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{BAn}}$$

Обозначив $-\lg C_{\text{BAn}}$ через $\text{p}C_{\text{BAn}}$, $-\lg K_{\text{HAn}}$ через $\text{p}K_{\text{HAn}}$ и $-\lg K_{\text{H}_2\text{O}}$ через $\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}}$, получим:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HAn}} - \frac{1}{2} \text{p}C_{\text{BAn}} \quad (8)$$

Если степень гидролиза велика ($\geq 10\%$), то вычисление h и pH раствора следует проводить по более точному уравнению.

Степень гидролиза h вычисляют по уравнению (5), решая его как полное квадратное уравнение. Тогда получим:

$$h = \frac{-K_{\text{H}_2\text{O}}}{2C_{\text{BAn}}K_{\text{HAn}}} + \sqrt{\left(\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{2C_{\text{BAn}}K_{\text{HAn}}}\right)^2 + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{BAn}}K_{\text{HAn}}}} \quad (9)$$

С другой стороны, принимая во внимание, что $[\text{An}^-] \neq C_{\text{BAn}}$, а $[\text{An}^-] = C_{\text{BAn}} - [\text{HAn}] = C_{\text{BAn}} - [\text{OH}^-]$, подставляем эти значения в уравнение (7):

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{BAn}} - [\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}}}$$

Решаем квадратное уравнение относительно $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_{\text{H}_2\text{O}}}{2K_{\text{HAn}}} + \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^2}{4K_{\text{HAn}}^2} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}C_{\text{BAn}}}{K_{\text{HAn}}}}$$

и pH находим как разность:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pOH} \quad (10)$$

С таким же успехом для расчета pH можно пользоваться величинами h и C_{BAn} , так как h представляет собой отношение $[\text{OH}^-]$, которая получена в результате гидролиза соли, к концентрации этой соли C_{BAn} :

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= C_{\text{BAn}}h; \quad \text{pOH} = -\lg(C_{\text{BAn}}h); \\ \text{pH} &= \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pOH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{p}(C_{\text{BAn}}h) \end{aligned} \quad (11)$$

Соль образована взаимодействием одноосновной сильной кислоты и однокислотного слабого основания. В этом случае гидролизуеться только катион слабого основания:



$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}^+][\text{VOH}]}{[\text{V}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{VOH}}} \quad (12)$$

откуда

$$h \approx \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{BAn}}K_{\text{VOH}}}} \approx \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C_{\text{BAn}}}} \quad (13)$$

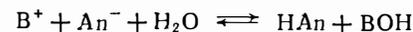
Напомним, что как и в предыдущем случае, по этой приближенной формуле можно рассчитывать степень гидролиза только слабо гидролизующихся солей ($h < 10\%$).

Тем же путем как в предыдущем случае, найдем уравнения для расчета $[\text{H}^+]$ и pH в растворах солей такого типа:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}C_{\text{BAn}}}{K_{\text{VOH}}}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{VOH}} + \frac{1}{2} \text{p}C_{\text{BAn}} \quad (14)$$

Соль образована взаимодействием слабого однокислотного основания и слабой одноосновной кислоты. Здесь гидролизу подвергается как анион слабой кислоты, так и катион слабого основания:



$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HAn}][\text{VOH}]}{[\text{An}^-][\text{V}^+]} \quad (15)$$

Отношения $[\text{HAn}]/[\text{An}^-]$ и $[\text{VOH}]/[\text{V}^+]$ согласно константам ионизации кислоты и основания равны:

$$\frac{[\text{HAn}]}{[\text{An}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HAn}}} \quad \text{и} \quad \frac{[\text{VOH}]}{[\text{V}^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{K_{\text{VOH}}}$$

Подставляя полученные данные в уравнение (15), получим:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HAn}][\text{VOH}]}{[\text{An}^-][\text{V}^+]} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{K_{\text{HAn}}K_{\text{VOH}}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}}K_{\text{VOH}}} \quad (16)$$

Обозначим по-прежнему общую концентрацию соли через C_{BAn} , а степень гидролиза через h . Тогда число подвергшихся гидролизу молей соли равно $C_{\text{BAn}}h$. Из каждой молекулы этой соли при гидролизе образуется одна молекула кислоты и одна молекула основания. Тогда имеем:

$$[\text{HAn}] = [\text{VOH}] = C_{\text{BAn}}h$$

Негидролизованной соли остается

$$C_{\text{ВАН}} - C_{\text{ВАН}}h = C_{\text{ВАН}}(1 - h)$$

Считая ее практически полностью диссоциированной, в первом приближении имеем:

$$[\text{Ап}^-] = [\text{В}^+] = C_{\text{ВАН}}(1 - h)$$

Подставляя найденные значения концентраций в уравнение (15) и учитывая уравнение (16) получим:

$$\frac{C_{\text{ВАН}}hC_{\text{ВАН}}h}{C_{\text{ВАН}}(1 - h)C_{\text{ВАН}}(1 - h)} = \frac{K_{\text{Н}_2\text{О}}}{K_{\text{НАп}}K_{\text{ВОН}}} = K_{\text{гидр}}$$

откуда

$$\frac{h^2}{(1 - h)^2} = \frac{K_{\text{Н}_2\text{О}}}{K_{\text{НАп}}K_{\text{ВОН}}} = K_{\text{гидр}}$$

Извлекая из обеих частей этого уравнения квадратный корень, получим:

$$\frac{h}{(1 - h)} = \sqrt{\frac{K_{\text{Н}_2\text{О}}}{K_{\text{НАп}}K_{\text{ВОН}}}} = \sqrt{K_{\text{гидр}}} \quad (17)$$

и окончательно

$$h = \frac{\sqrt{\frac{K_{\text{Н}_2\text{О}}}{K_{\text{НАп}}K_{\text{ВОН}}}}}{1 + \sqrt{\frac{K_{\text{Н}_2\text{О}}}{K_{\text{НАп}}K_{\text{ВОН}}}}} = \frac{\sqrt{K_{\text{гидр}}}}{1 + \sqrt{K_{\text{гидр}}}} \quad (18)$$

Если $h \ll 1$, то в знаменателе дроби уравнения (17) можно величиной h пренебречь и вычислять h по формуле:

$$h = \sqrt{K_{\text{гидр}}} \quad (19)$$

Если константа гидролиза [см. уравнение (16)] мала, то гидролиз заходит не слишком далеко. Кислотность растворов подобных солей можно определить следующим образом.

В данном случае можно снова принять, что практически $[\text{НАп}] \approx [\text{ВОН}]$ и $[\text{Ап}^-] \approx [\text{В}^+] \approx C_{\text{ВАН}}$. Тогда расчет можно вести по уравнению (16):

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{Н}_2\text{О}}}{K_{\text{НАп}}K_{\text{ВОН}}} = \frac{[\text{НАп}]^2}{C_{\text{ВАН}}^2} \quad (20)$$

С другой стороны, так как

$$[\text{НАп}] = \frac{[\text{Н}^+][\text{Ап}^-]}{K_{\text{НАп}}} = \frac{[\text{Н}^+]C_{\text{ВАН}}}{K_{\text{НАп}}}$$

то, подставляя это значение $[\text{НАп}]$ в уравнение (20) и решая его относительно $[\text{Н}^+]$, получим:

$$[\text{Н}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{Н}_2\text{О}}K_{\text{НАп}}}{K_{\text{ВОН}}}}$$

и

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{Н}_2\text{О}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{НАп}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{ВОН}} \quad (21)$$

Уравнение (21) показывает, что, если значения $\text{p}K_{\text{НАп}}$ и $\text{p}K_{\text{ВОН}}$ приблизительно равны, растворы гидролизующихся солей имеют почти нейтральную реакцию ($\text{pH} \approx 7$). Если $\text{p}K_{\text{НАп}} < \text{p}K_{\text{ВОН}}$, то реакция среды кислая ($\text{pH} < 7$). Если $\text{p}K_{\text{НАп}} > \text{p}K_{\text{ВОН}}$, то реакция среды щелочная ($\text{pH} > 7$). Иначе говоря, если за счет гидролиза соли образуется кислота более сильная, чем основание, раствор будет иметь слабокислую реакцию. Наоборот, если более сильным является основание, то реакция раствора будет слабощелочная.

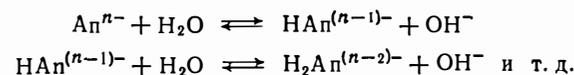
В этих случаях концентрации продуктов гидролиза хотя и близки, но не равны, т. е. $[\text{НАп}] \neq [\text{ВОН}]$. Поэтому здесь нельзя говорить о степени гидролиза соли, а надо рассматривать отдельно гидролиз катиона и гидролиз аниона.

Но обычно если степень гидролиза не очень велика, то присутствие в растворе большой концентрации В^+ и Ап^- соли подавляет ионизацию полученных в результате гидролиза слабой кислоты и слабого основания. Поэтому практически можно считать, что $[\text{ВОН}] \approx [\text{НАп}]$. Это позволяет проводить вычисление h и pH по приближенным формулам (18 или 19) и (21).

Кроме рассмотренных трех случаев гидролиза солей для аналитической химии имеет значение гидролиз средних и кислых солей, образованных взаимодействием многоосновных слабых кислот и однокислотных сильных или слабых оснований [соли типа Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NaHS , NH_4HS , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 и т. д.].

Гидролиз солей, образованных слабыми многокислотными основаниями, например FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и другие, осложняется тем, что в результате гидролиза образуются малорастворимые соединения или коллоидные растворы. Поэтому такие случаи гидролиза здесь рассматриваться не будут.

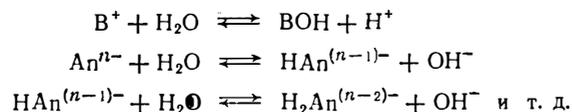
Средняя соль образована взаимодействием многоосновной слабой кислоты и однокислотного сильного основания. Средние соли подобного типа с общей формулой $\text{В}_n\text{Ап}$ (где В^+ — катион однокислотного сильного основания, а $n \geq 2$) гидролизуются ступенчато:



Обычно у многоосновных слабых кислот константы ступенчатой ионизации резко отличаются по величине между собой, поэтому в

первом приближении можно пренебречь последовательными ступенями гидролиза и рассчитывать $K_{\text{гидр}}$, h и pH растворов подобных солей, исходя из первой ступени гидролиза согласно уравнениям (3), (6) и (8) или (11) либо (3), (9) и (10) или (11).

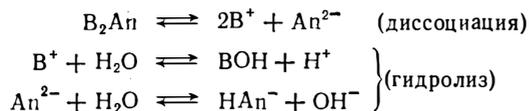
Средняя соль образована взаимодействием многоосновной слабой кислоты и однокислотного слабого основания. Средние соли подобного типа с общей формулой $V_n A_n$ (где V^+ — катион однокислотного слабого основания, а $n \geq 2$), также гидролизуются ступенчато, причем гидролизу подвергается как катион, так и анион:



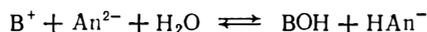
И в этом случае, учитывая сказанное в предыдущем примере, в первом приближении можно пренебречь последовательными ступенями гидролиза аниона и принять во внимание лишь первую ступень. С другой стороны, так как гидролизуются и катион V^+ , и анион An^{n-} , а образованные H^+ - и OH^- -ионы связываются в неионизированные молекулы воды, надо полагать, что гидролизу подвергается большая доля ионов соли. Если $K_{HAn^{(n-1)-}}$ и K_{VOH} достаточно малы и довольно сильно отличаются по величине друг от друга, то уже нельзя пренебрегать тем обстоятельством, что гидролиз идет многоступенчато и заходит достаточно далеко. Поэтому рассчитывать h и pH следует по более точным уравнениям, решение которых сложно из-за многостепенности их.

Обычно для получения достаточно приближенного представления о величине $K_{\text{гидр}}$, h и pH подобных солей можно пользоваться следующими уравнениями.

Если полностью диссоциированная соль имеет состав $V_2 A_n$, то, пренебрегая второй ступенью гидролиза (в случае, если $K_{\text{гидр}}$ мала), можно записать:



Суммарно процесс гидролиза запишется следующим образом:



(так как получившиеся в результате гидролиза катиона и аниона H^+ - и OH^- -ионы снова дадут неионизированную молекулу воды).

Следовательно, константа гидролиза будет равна:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[VOH][HAn^-]}{[V^+][An^{2-}]} = \frac{[VOH][HAn^-]K_{H_2O}}{[V^+][OH^-][An^{2-}][H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{VOH}K_{HAn^-}} \quad (22)$$

а степень гидролиза

$$h = \frac{[VOH]}{C_{V_2 A_n}} \approx \frac{[HAn^-]}{C_{V_2 A_n}}$$

В первом приближении

$$[VOH] \approx [HAn^-] \approx hC_{V_2 A_n}$$

$$[V^+] = 2C_{V_2 A_n} - [VOH] = C_{V_2 A_n}(2 - h)$$

и

$$[An^{2-}] = C_{V_2 A_n} - [HAn^-] = C_{V_2 A_n}(1 - h)$$

Учитывая, что $h \ll 1$, получим:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{h^2 C_{V_2 A_n}^2}{C_{V_2 A_n}^2 (2 - h)(1 - h)} \approx \frac{h^2}{2}$$

и

$$h \approx \sqrt{2K_{\text{гидр}}} = \sqrt{2 \frac{K_{H_2O}}{K_{VOH}K_{HAn^-}}} \quad (23)$$

pH раствора можно рассчитывать либо приближенно по уравнению (21), либо несколько более точно по данным h и K_{HAn^-} , принимая, что $[An^{2-}] = C_{V_2 A_n} - [HAn^-]$:

$$[HAn^-] = \frac{[H^+](C_{V_2 A_n} - [HAn^-])}{K_{HAn^-}} = \frac{[H^+]C_{V_2 A_n}}{K_{HAn^-} + [H^+]} \approx hC_{V_2 A_n}$$

Решая это равенство относительно $[H^+]$, находим:

$$[H^+] = \frac{hK_{HAn^-}}{1 - h} = \frac{\sqrt{2 \frac{K_{H_2O}K_{HAn^-}}{K_{VOH}}}}{1 - \sqrt{2 \frac{K_{H_2O}}{K_{VOH}K_{HAn^-}}}}$$

Так как рассматривается случай, когда $h \ll 1$, то вторым членом в знаменателе этой дроби можно пренебречь и записать:

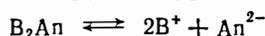
$$[H^+] = \sqrt{2K_{H_2O} \frac{K_{HAn^-}}{K_{VOH}}}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O} + \frac{1}{2} pK_{HAn^-} - \frac{1}{2} pK_{VOH} - \frac{1}{2} \lg 2 \quad (24)$$

Как видно, уравнение (24) мало отличается от уравнения (21).

Если же найденное в начале значение $K_{\text{гидр}}$ достаточно большое, то h и pH, хотя также с некоторым приближением, надо рассчитывать следующим образом.

Соль типа B_2An диссоциирует по уравнению



Но если $K_{гидр}$ достаточно велика, то уже нельзя считать, что $[B^+] = 2C_{B_2An}$ и $[An^{2-}] = C_{B_2An}$. В этом случае $[B^+] \neq 2C_{B_2An}$ и $[An^{2-}] \neq C_{B_2An}$.

Отсюда следует, что если в растворе остались негидролизованнми анионы в концентрации $[An^{2-}]$, то концентрация гидролизованного аниона будет равна $[HAn^-] = (C_{B_2An} - [An^{2-}])$; в первом приближении такой же будет концентрация гидролизованного катиона, т. е. $[BOH] = (C_{B_2An} - [An^{2-}])$. Следовательно, негидролизованная часть катионов B^+ будет равна $[B^+] = 2C_{B_2An} - (C_{B_2An} - [An^{2-}]) = (C_{B_2An} + [An^{2-}])$.

Подставляя все эти выражения концентраций в уравнение (16), получим:

$$K_{гидр} = \frac{(C_{B_2An} - [An^{2-}])^2}{(C_{B_2An} + [An^{2-}])[An^{2-}]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HAn^-} K_{BOH}} \quad (25)$$

Так как $K_{гидр}$ велика, т. е. гидролиз заходит далеко, $[An^{2-}]$ довольно мала по сравнению с общей первоначальной концентрацией соли C , и поэтому можно величиной $[An^{2-}]$ в скобках пренебречь. Тогда уравнение (25) получит следующее выражение:

$$K_{гидр} = \frac{C_{B_2An}^2}{C_{B_2An} [An^{2-}]} = \frac{C_{B_2An}}{[An^{2-}]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HAn^-} K_{BOH}}$$

и окончательно

$$[An^{2-}] = C_{B_2An} \frac{K_{HAn^-} K_{BOH}}{K_{H_2O}} = \frac{C_{B_2An}}{K_{гидр}} \quad (26)$$

Найдя по уравнению (26) концентрацию $[An^{2-}]$, можно вычислить все остальные концентрации:

$$[B^+] = C_{B_2An} + [An^{2-}] = C_{B_2An} + \frac{C_{B_2An}}{K_{гидр}} = C_{B_2An} \frac{K_{гидр} + 1}{K_{гидр}} \quad (27)$$

$$[BOH] \approx [HAn^-] = C_{B_2An} - [An^{2-}] = C_{B_2An} - \frac{C_{B_2An}}{K_{гидр}} = C_{B_2An} \frac{K_{гидр} - 1}{K_{гидр}} \quad (28)$$

Следовательно, степень гидролиза ионов An^{2-} этой соли будет

$$h_{An^{2-}} = \frac{[HAn^-]}{C_{B_2An}} = \frac{C_{B_2An} - [An^{2-}]}{C_{B_2An}} = 1 - \frac{[An^{2-}]}{C_{B_2An}} = 1 - \frac{1}{K_{гидр}} \quad (29)$$

а степень гидролиза ионов B^+

$$h_{B^+} = \frac{[BOH]}{2C_{B_2An}} = \frac{C_{B_2An} - [An^{2-}]}{2C_{B_2An}} = 0,5 - \frac{1}{2K_{гидр}} \quad (30)$$

pH раствора соли B_2An с концентрацией C_{B_2An} моль/л можно вычислить, исходя из одного из следующих равенств:

$$\frac{[HAn^-]}{[An^{2-}]} = \frac{[H^+]}{K_{HAn^-}} \quad \text{или} \quad \frac{[BOH]}{[B^+]} = \frac{[OH^-]}{K_{BOH}}$$

По первому равенству имеем:

$$[H^+] = K_{HAn^-} \frac{[HAn^-]}{[An^{2-}]}$$

подставляя значения $[HAn^-]$ из уравнения (28) и $[An^{2-}]$ из уравнения (26), получим:

$$[H^+] = K_{HAn^-} (K_{гидр} - 1)$$

откуда

$$pH = pK_{HAn^-} + p(K_{гидр} - 1) \quad (31)$$

По второму равенству имеем:

$$[OH^-] = K_{BOH} \frac{[BOH]}{[B^+]}$$

подставляя значения $[BOH]$ из уравнения (28) и $[B^+]$ из уравнения (27), получим:

$$[OH^-] = K_{BOH} \frac{(K_{гидр} - 1)}{(K_{гидр} + 1)}$$

откуда

$$pOH = pK_{BOH} + p(K_{гидр} - 1) - p(K_{гидр} + 1)$$

и

$$pH = pK_{H_2O} - pOH = pK_{H_2O} - pK_{BOH} - p(K_{гидр} - 1) + p(K_{гидр} + 1) \quad (32)$$

В более точном расчете, особенно когда константа гидролиза не очень велика, для нахождения $[An^{2-}]$ следует пользоваться уравнением (25), не пренебрегая величиной $[An^{2-}]$ в скобках и решая его как полное квадратное уравнение относительно $[An^{2-}]$:

$$[An^{2-}] = \frac{-C_{B_2An}(2 + K_{гидр})}{2(K_{гидр} - 1)} + \sqrt{\frac{C_{B_2An}^2(2 + K_{гидр})^2}{4(K_{гидр} - 1)^2} + \frac{C_{B_2An}^2}{(K_{гидр} - 1)}} \quad (33)$$

Далее поступают так, как описано выше.

Кислая соль образована взаимодействием многоосновной слабой кислоты и однокислотного сильного основания. Гидролиз кислых солей подобного типа также протекает ступенчато, если основность слабой кислоты ≥ 2 .

В качестве примера возьмем соль состава B_2HAn (где B^+ — катион однокислотного сильного основания).

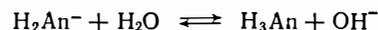
В растворе соли, содержащей анион многоосновной слабой кислоты, непременно должны присутствовать также ионы и молекулы,

образуемые за счет присоединения ионов водорода или ионизации. В данном случае наряду с анионом самой соли HAп^{2-} в растворе будут присутствовать ионы $\text{H}_2\text{Aп}^-$, Aп^{3-} и молекулы $\text{H}_3\text{Aп}$. Концентрации всех этих ионов, а также неионизированных молекул кислоты должны удовлетворять всем константам ионизации данной слабой кислоты.

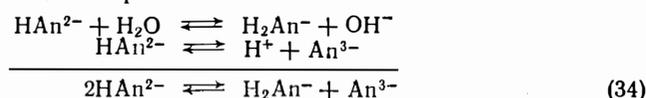
В соответствии со сказанным гидролиз HAп^{2-} можно записать следующим образом:



и



С другой стороны, ионизация HAп^{2-} дает ионы H^+ и Aп^{3-} . В первом приближении можно пренебречь второй ступенью гидролиза (она мала по сравнению с первой ступенью гидролиза) и тем самым — ионизацией молекул $\text{H}_3\text{Aп}$ (так как концентрация $\text{H}_3\text{Aп}$ мала по сравнению с концентрацией $\text{H}_2\text{Aп}^-$ и тем более по сравнению с концентрацией HAп^{2-}). При достижении равновесия между H^+ - и OH^- -ионами гидролиз ионов типа HAп^{2-} можно окончательно представить следующим образом:



Следовательно, концентрация этих ионов должна удовлетворять двум константам ионизации ($K_{\text{HAп}^{2-}}$ и $K_{\text{H}_2\text{Aп}^-}$) слабой кислоты $\text{H}_3\text{Aп}$:

$$K_{\text{H}_2\text{Aп}^-} = \frac{[\text{H}^+][\text{HAп}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{Aп}^-]} \quad \text{и} \quad K_{\text{HAп}^{2-}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Aп}^{3-}]}{[\text{HAп}^{2-}]}$$

Отсюда имеем:

$$\frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{H}_2\text{Aп}^-}} = \frac{[\text{H}_2\text{Aп}^-]}{[\text{HAп}^{2-}]} \quad \text{и} \quad \frac{K_{\text{HAп}^{2-}}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{Aп}^{3-}]}{[\text{HAп}^{2-}]} \quad (35)$$

Константа гидролиза соли согласно уравнению (34) выразится следующим образом:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}_2\text{Aп}^-][\text{Aп}^{3-}]}{[\text{HAп}^{2-}]^2} = \frac{[\text{H}_2\text{Aп}^-][\text{Aп}^{3-}]}{[\text{HAп}^{2-}]^2[\text{HAп}^{2-}]} \quad (36)$$

Подставляя в правую часть уравнения (36) вместо отношений

$$\frac{[\text{H}_2\text{Aп}^-]}{[\text{HAп}^{2-}]} \quad \text{и} \quad \frac{[\text{Aп}^{3-}]}{[\text{HAп}^{2-}]}$$

соответствующие им значения из уравнения (35), получим:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}_2\text{Aп}^-][\text{Aп}^{3-}]}{[\text{HAп}^{2-}][\text{HAп}^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{H}_2\text{Aп}^-}} \cdot \frac{K_{\text{HAп}^{2-}}}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{HAп}^{2-}}}{K_{\text{H}_2\text{Aп}^-}} \quad (37)$$

Уравнение (34) показывает, что при гидролизе двух ионов HAп^{2-} образуется по одному иону $\text{H}_2\text{Aп}^-$ и Aп^{3-} . Следовательно, если гидролизуется x ионов HAп^{2-} , то получится $x/2 \text{H}_2\text{Aп}^-$ и $x/2 \text{Aп}^{3-}$. Негидролизованными остаются $(C - x)$ ионов HAп^{2-} .

Подставляя эти значения в уравнение (37), получим:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{HAп}^{2-}}}{K_{\text{H}_2\text{Aп}^-}} = \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{(C_{\text{B}_2\text{HAп}} - x)^2} = \frac{x^2}{4(C_{\text{B}_2\text{HAп}} - x)^2}$$

Если величина x мала по сравнению с $C_{\text{B}_2\text{HAп}}$, что обычно имеет место, то можно величиной x в знаменателе пренебречь. Тогда окончательно получим:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{HAп}^{2-}}}{K_{\text{H}_2\text{Aп}^-}} = \frac{x^2}{4C_{\text{B}_2\text{HAп}}^2} \quad (38)$$

Решение уравнения (38) относительно x позволяет вычислить степень гидролиза кислых солей многоосновных кислот:

$$x = \sqrt{4C_{\text{B}_2\text{HAп}}^2 K_{\text{гидр}}} = 2C_{\text{B}_2\text{HAп}} \sqrt{K_{\text{гидр}}} = 2C_{\text{B}_2\text{HAп}} \sqrt{\frac{K_{\text{HAп}^{2-}}}{K_{\text{H}_2\text{Aп}^-}}}$$

и

$$h = \frac{x}{C_{\text{B}_2\text{HAп}}} = 2\sqrt{K_{\text{гидр}}} = 2\sqrt{\frac{K_{\text{HAп}^{2-}}}{K_{\text{H}_2\text{Aп}^-}}} \quad (39)$$

pH раствора соли типа $\text{B}_2\text{HAп}$ можно найти из значений $K_{\text{HAп}^{2-}}$ и $K_{\text{H}_2\text{Aп}^-}$.

Согласно уравнению (34) концентрации продуктов гидролиза ионов HAп^{2-} кислой соли $\text{B}_2\text{HAп}$ равны между собой: $[\text{H}_2\text{Aп}^-] = [\text{Aп}^{3-}]$. Отсюда выражение для $K_{\text{гидр}}$ [см. уравнение (37)] можно переписать следующим образом:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}_2\text{Aп}^-]^2}{[\text{HAп}^{2-}]^2} = \frac{K_{\text{HAп}^{2-}}}{K_{\text{H}_2\text{Aп}^-}}$$

Из константы ионизации иона $\text{H}_2\text{Aп}^-$ имеем:

$$\frac{[\text{H}_2\text{Aп}^-]}{[\text{HAп}^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{H}_2\text{Aп}^-}}$$

Следовательно

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}_2\text{Aп}^-]^2}{[\text{HAп}^{2-}]^2} = \frac{[\text{H}^+]^2}{(K_{\text{H}_2\text{Aп}^-})^2} = \frac{K_{\text{HAп}^{2-}}}{K_{\text{H}_2\text{Aп}^-}}$$

Отсюда

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2An} \cdot K_{HAn^2}}$$

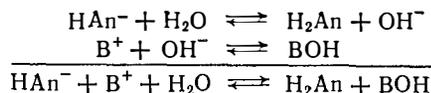
и

$$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2An} + \frac{1}{2} pK_{HAn^2} \quad (40)$$

Кислая соль образована взаимодействием многоосновной слабой кислоты и однокислотного слабого основания. Если в качестве примера взять кислую соль состава $VHAn$ (где V^+ — катион слабого однокислотного основания), то гидролизу подвергается и катион V^+ и анион HAn^- . Гидролиз анионов многоосновных слабых кислот протекает сложно, так как в растворе должны находиться в равновесии все ионы (HAn^- , An^{2-} , V^+ , H^+ и OH^-) и неионизированные молекулы кислоты, основания и воды (H_2An , $ВОН$ и H_2O).

В зависимости от того, какая константа ионизации меньше (кислоты H_2An или основания $ВОН$), в растворе будут преобладать OH^- - или H^+ -ионы. Значит, в зависимости от величины этих констант ионизации в большей степени будет гидролизован один из ионов (HAn^- или V^+).

В простейшем случае можно допустить, что HAn^- и V^+ гидролизуются в равной степени (пренебрегаем ионизацией HAn^- , т. е. образованием An^{2-}). Тогда



Здесь можно с достаточной степенью приближения рассчитать $K_{гидр}$ и h по формулам (16) и (18 или 19), т. е. рассматривать анион HAn^- как анион одноосновной слабой кислоты. Однако pH раствора такой соли уже нельзя рассчитать по формуле (36), так как полученный pH будет одинаковым независимо от того, сильное или слабое основание образует данную кислую соль. Например, мы получили бы одинаковую величину pH для растворов $NaHS$ и NH_4HS , что не соответствует действительности.

С некоторым приближением можно рассчитать pH раствора соли типа $VHAn$ (где V^+ — катион слабого основания), используя степень гидролиза и константы ионизации слабой кислоты или слабого основания.

Если вести расчет pH по степени гидролиза и константе ионизации слабой кислоты, то получим:

$$\frac{h_{HAn^-}}{1 - h_{HAn^-}} = \frac{[H_2An]}{[HAn^-]} = \frac{[H^+]}{K_{H_2An}}$$

откуда

$$[H^+] = \frac{h_{HAn^-} \cdot K_{H_2An}}{(1 - h_{HAn^-})}$$

и

$$pH = pK_{H_2An} + pH_{HAn^-} - p(1 - h_{HAn^-}) \quad (41)$$

Если делать тот же расчет по степени гидролиза и константе ионизации основания, то имеем:

$$\frac{h_{B^+}}{1 - h_{B^+}} = \frac{[ВОН]}{[B^+]} = \frac{[OH^-]}{K_{ВОН}}$$

откуда

$$[OH^-] = \frac{h_{B^+} \cdot K_{ВОН}}{(1 - h_{B^+})}; \quad pOH = pK_{ВОН} + pH_{B^+} - p(1 - h_{B^+})$$

и, наконец

$$pH = pK_{H_2O} - pOH = pK_{H_2O} - pK_{ВОН} - pH_{B^+} + p(1 - h_{B^+}) \quad (42)$$

Можно также (но с несколько меньшей точностью), используя величины pK_{H_2O} , pK_{H_2An} и $pK_{ВОН}$ вести расчет по формуле (21).

Во всех приведенных выше расчетах было допущено несколько упрощений. Так, при расчете h и pH принимались равными концентрации продуктов гидролиза, хотя константы ионизации слабой кислоты и слабого основания, получающихся в результате гидролиза, отличались друг от друга. Далее, мы пренебрегли ступенчатым гидролизом аниона слабой многоосновной кислоты, получающейся в результате гидролиза.

Существует способ, позволяющий однозначно и совершенно точно вычислить величину h и pH растворов гидролизующихся солей независимо от их типа. Для этого исходят из общего правила, что все растворы электролитов (слабых и сильных) электронейтральны, иначе говоря, сумма концентраций всех положительно заряженных частиц равна сумме концентраций отрицательно заряженных частиц в растворе. В качестве примера рассмотрим гидролиз соли V_3An , образованной трехосновной слабой кислотой и слабым однокислотным основанием, например, $(NH_4)_3PO_4$, предполагается отсутствие полимеризации ионов и молекул. В растворе такой соли, несомненно, присутствуют ионы An^{3-} , HAn^{2-} , H_2An^- , V^+ , H^+ и OH^- , а также молекулы H_3An , $ВОН$ и H_2O .

Согласно правилу электронейтральности растворов электролитов

$$[H^+] + [V^+] = [OH^-] + [H_2An^-] + [HAn^{2-}] + [An^{3-}] \quad (43)$$

Перенеся $[OH^-]$ в левую, а $[V^+]$ в правую часть уравнения (43) и выразив $[OH^-]$ через $K_{H_2O}/[H^+]$, получим:

$$[H^+] - \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = [H_2An^-] + [HAn^{2-}] + [An^{3-}] - [V^+] \quad (44)$$

С другой стороны, обозначив исходную концентрацию соли через C_{V_3An} , имеем еще равенство

$$C_{V_3An} = [H_3An] + [H_2An^-] + [HAn^{2-}] + [An^{3-}] = [V^+] + [ВОН] \quad (45)$$

Для решения уравнения (44) относительно $[H^+]$ необходимо найти концентрации Al^{3-} , $HA_{n^{2-}}$, $H_2A_{n^-}$ и B^+ из соответствующих констант ионизации:

$$K_{H_3Al} = \frac{[H^+][H_2A_{n^-}]}{[H_3Al]}; \quad K_{H_2A_{n^-}} = \frac{[H^+][HA_{n^{2-}}]}{[H_2A_{n^-}]}; \quad K_{HA_{n^{2-}}} = \frac{[H^+][Al^{3-}]}{[HA_{n^{2-}}]}$$

и

$$K_{BOH} = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} = \frac{[B^+]K_{H_2O}}{[BOH][H^+]}$$

Перемножив первые три равенства, получим:

$$K_{H_3Al} K_{H_2A_{n^-}} K_{HA_{n^{2-}}} = \frac{[H^+]^3 [Al^{3-}]}{[H_3Al]}$$

откуда

$$[H_3Al] = \frac{[H^+]^3 [Al^{3-}]}{K_{H_3Al} K_{H_2A_{n^-}} K_{HA_{n^{2-}}}}$$

Перемножив второе и третье равенства, получим:

$$K_{H_2A_{n^-}} K_{HA_{n^{2-}}} = \frac{[H^+][Al^{3-}]}{[H_2A_{n^-}]}$$

откуда

$$[H_2A_{n^-}] = \frac{[H^+]^2 [Al^{3-}]}{K_{H_2A_{n^-}} K_{HA_{n^{2-}}}}$$

Концентрации $HA_{n^{2-}}$ и BOH находим из третьего и четвертого равенств соответственно:

$$[HA_{n^{2-}}] = \frac{[H^+][Al^{3-}]}{K_{HA_{n^{2-}}}} \quad \text{и} \quad [BOH] = \frac{[B^+]K_{H_2O}}{K_{BOH}[H^+]}$$

Подставляя выражения $[H_3Al]$, $[H_2A_{n^-}]$, $[HA_{n^{2-}}]$ и $[BOH]$ в уравнение (45) и решая его относительно $[Al^{3-}]$ и относительно $[B^+]$, получим:

$$[Al^{3-}] = \frac{K_{H_3Al} K_{H_2A_{n^-}} K_{HA_{n^{2-}}} C_{B_3Al}}{[H^+]^3 + K_{H_3Al} [H^+]^2 + K_{H_2A_{n^-}} K_{HA_{n^{2-}}} [H^+] + K_{H_3Al} K_{H_2A_{n^-}} K_{HA_{n^{2-}}}} \quad (46)$$

$$[B^+] = \frac{K_{BOH} [H^+] C_{B_3Al}}{K_{BOH} [H^+] + K_{H_2O}} \quad (47)$$

Обозначим буквой α знаменатель уравнения (46), тогда его можно переписать в виде

$$[Al^{3-}] = \frac{K_{H_3Al} K_{H_2A_{n^-}} K_{HA_{n^{2-}}} C_{B_3Al}}{\alpha} \quad (46a)$$

Подставляя выражение $[Al^{3-}]$ из уравнения (46a) в соответствующие уравнения для концентраций $H_2A_{n^-}$ и $HA_{n^{2-}}$, находим:

$$[H_2A_{n^-}] = \frac{[H^+]^2 K_{H_3Al} C_{B_3Al}}{\alpha} \quad (48)$$

$$[HA_{n^{2-}}] = \frac{[H^+] K_{H_3Al} K_{H_2A_{n^-}} C_{B_3Al}}{\alpha} \quad (49)$$

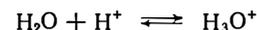
Найденные значения $[Al^{3-}]$, $[HA_{n^{2-}}]$, $[H_2A_{n^-}]$ и $[B^+]$ из уравнений (46a), (49), (48) и (47) вносят в уравнение (44), решают его относительно $[H^+]$ и затем находят значение pH раствора данного электролита.

По величине $[H^+]$ вычисляют значение α [знаменателя уравнения (46)] и находят степень гидролиза соли B_3Al по формуле:

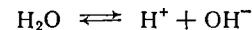
$$h = \frac{C_{B_3Al} - [Al^{3-}]}{C_{B_3Al}} = \frac{\alpha - K_{H_3Al} K_{H_2A_{n^-}} K_{HA_{n^{2-}}}}{\alpha} \quad (50)$$

Представления о гидролизе с позиций протолитической теории. По современным представлениям о кислотах и основаниях, согласно кислотно-основной теории Бренстеда, нет принципиального различия между константой ионизации и константой гидролиза.

Как известно, вода является амфолитом и способна как протонизироваться:



так и отщеплять протон:



Суммарно можно написать:



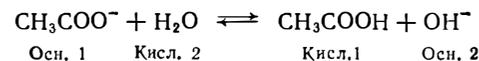
Для того, чтобы происходила протонизация молекул воды, в растворе должны присутствовать более сильная кислота, способная отдавать свой протон:



Наоборот, для отщепления молекулой воды протона необходимо присутствие более сильного основания:

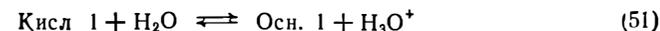


или

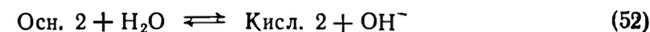


Из сказанного следует, что в водных растворах имеются сопряженные пары: кисл./осн. и H_3O^+/H_2O или H_2O/OH^- .

В общем виде можно записать:



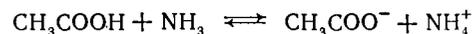
и



При взаимодействии Кисл. 1 и Осн. 2 получим:



Например:



Константа равновесия (K_p) реакции (51) будет:

$$K_p = \frac{[\text{Осн.}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Кисл.}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

и

$$K_p [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{кисл}} = \frac{[\text{Осн.}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Кисл.}]} \quad (53)$$

Чем больше $K_{\text{кисл}}$, тем сильнее кислота и больше концентрация H_3O^+ . Отсюда в кислотно-основной паре сильной кислоте соответствует более слабое основание и, наоборот, слабой кислоте соответствует более сильное основание (полная аналогия с окислительно-восстановительными парами).

Фактически константа $K_{\text{кисл}}$ отвечает классическому понятию константы ионизации кислоты $K_{\text{нап.}}$.

Аналогично для уравнения (52) имеем:

$$K_{\text{осн}} = \frac{[\text{Кисл.}] [\text{OH}^-]}{[\text{Осн.}]} \quad (54)$$

Известно также, что $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$, и отсюда $[\text{OH}^-] = (K_{\text{H}_2\text{O}} / [\text{H}_3\text{O}^+])$. Подставляя это значение $[\text{OH}^-]$ в уравнение (54), получим:

$$K_{\text{осн}} = \frac{[\text{Кисл.}] K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{Осн.}] [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Из уравнения (53) ясно, что

$$\frac{[\text{Кисл.}]}{[\text{Осн.}] [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_{\text{кисл}}}$$

отсюда

$$K_{\text{осн}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл}}} \quad (55)$$

Это значение $K_{\text{осн}}$ отвечает константе гидролиза в классическом представлении. С другой стороны, константа $K_{\text{осн}}$ объединяет кислоты и основания одной общей характеристикой — величиной $K_{\text{кисл.}}$.

Так, если данная кислота более сильная, чем H_3O^+ , то равновесие в уравнении (51) смещено полностью вправо, и в растворе практически присутствует лишь сопряженное с ней слабое основание. Наоборот, если основание сильнее, чем OH^- , то равновесие в уравнении (52) также полностью сдвинуто вправо, и в растворе практически присутствует только сопряженная с ним слабая кислота. Например:



и



Принимая, что $-\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH}$, вычисляют эту величину в разных случаях следующим образом.

Для сильных кислот и оснований:

$$\text{pH} = \text{p} [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{p} C_{\text{кисл}}$$

$$\text{pOH} = \text{p} [\text{OH}^-] = \text{p} C_{\text{осн}}$$

или

$$\text{pH} = \text{p} K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{p} [\text{OH}^-] = \text{p} K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{p} C_{\text{осн}}$$

Это ясно из того, что, как было показано выше, сильные кислоты и сильные основания полностью превращаются в H_3O^+ и OH^- соответственно.

Для слабых кислот (когда кислота не полностью превращается в H_3O^+) согласно уравнению (53) имеем:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{кисл}} \frac{[\text{Кисл.}]}{[\text{Осн.}]}$$

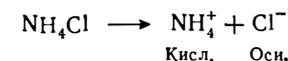
Но $[\text{Осн.}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ [из уравнения (51)], а $[\text{Кисл.}] \approx C_{\text{кисл}}$, так как $K_{\text{кисл}}$ мала. Отсюда

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{\text{кисл}} C_{\text{кисл}} \quad \text{и} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{\text{кисл}} C_{\text{кисл}}}$$

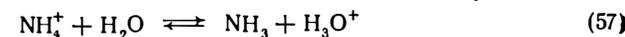
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p} K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \text{p} C_{\text{кисл}} \quad (56)$$

По формуле (56) можно также вычислить pH солей, образованных взаимодействием сильной кислоты и слабого основания, например NH_4Cl .

Так как соли полностью диссоциированы, имеем:



Ионы Cl^- являются весьма слабым основанием и не могут оказывать влияние на pH раствора. Поэтому pH среды обуславливает кислота NH_4^+ :



$$K_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (58)$$

Из уравнения (57) следует, что $[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+]$; с другой стороны, так как $K_{\text{NH}_4^+}$

мала, можно принять, что $[\text{NH}_4^+] \approx C_{\text{сол}}$. Подставляя эти данные в уравнение (58), получим:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{\text{NH}_4^+} C_{\text{сол}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{\text{NH}_4^+} C_{\text{сол}}}$$

и

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p} K_{\text{NH}_4^+} + \frac{1}{2} \text{p} C_{\text{сол}} \quad (59)$$

Как видно, уравнение (59) тождественно уравнению (56). Уравнение (59) можно преобразовать, исходя из того, что

$$K_{\text{кисл}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}} \quad [\text{см. уравнение (55)}]$$

отсюда

$$\text{p} K_{\text{кисл}} = \text{p} K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{p} K_{\text{осн}}$$

Учитывая, что $pK_{\text{кисл}} = pK_{\text{NH}_4^+}$ и $pK_{\text{осн}} = pK_{\text{NH}_3}$, и заменив в уравнении (59)

$pK_{\text{NH}_4^+}$ соответствующим его значением, получим:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} pK_{\text{NH}_3} + \frac{1}{2} pC_{\text{сол}} \quad (60)$$

Для слабых оснований (когда основание не полностью превращено в OH^-) и солей, образованных взаимодействием слабой кислоты и сильного основания, pH вычисляются следующим образом.

Для слабого основания согласно уравнению (52) имеем:

$$K_p = \frac{[\text{Кисл.}] [\text{OH}^-]}{[\text{Осн.}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_p [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{осн}} = \frac{[\text{К}_{\text{кисл}}] [\text{OH}^-]}{[\text{Осн.}]} \quad (61)$$

Если $K_{\text{осн}}$ мала, то $[\text{Осн.}] \approx C_{\text{осн}}$, а $[\text{Кисл.}] = [\text{OH}^-]$; тогда уравнение (61) после преобразования даст

$$[\text{OH}^-]^2 = K_{\text{осн}} C_{\text{осн}} \quad \text{и} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{осн}} C_{\text{осн}}}$$

Учитывая, что $[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$, получим:

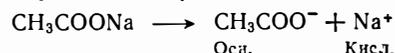
$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \sqrt{K_{\text{осн}} C_{\text{осн}}} \quad \text{и} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{K_{\text{осн}} C_{\text{осн}}}}$$

С другой стороны, $K_{\text{осн}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл}}}$, следовательно

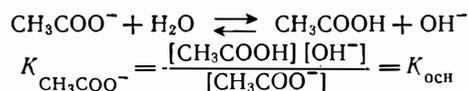
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^2 K_{\text{кисл}}}{K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{осн}}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{кисл}}}{C_{\text{осн}}}}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} pK_{\text{кисл}} - \frac{1}{2} pC_{\text{осн}} \quad (62)$$

Например, ацетат натрия диссоциирован полностью:



Na^+ — весьма слабая кислота и не оказывает влияния на pH раствора. Следовательно, учитывая влияние только основания CH_3COO^- , имеем:



Если $K_{\text{осн}}$ мала, то $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_{\text{сол}}$, а $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$. Тогда получим:

$$[\text{OH}^-]^2 = K_{\text{CH}_3\text{COO}^-} C_{\text{сол}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COO}^-} C_{\text{сол}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COO}^-} C_{\text{сол}}}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{K_{\text{осн}} C_{\text{сол}}}}$$

Но $K_{\text{осн}} = (K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{кисл}})$, следовательно

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^2 K_{\text{кисл}}}{K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{сол}}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{кисл}}}{C_{\text{сол}}}}$$

и

$$pH = \frac{1}{2} pK_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} pK_{\text{кисл}} - \frac{1}{2} pC_{\text{сол}} \quad (63)$$

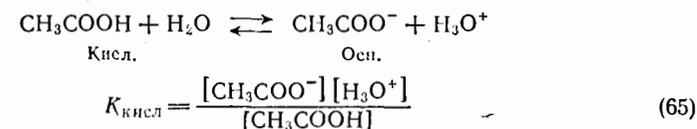
Уравнение (63) подобно уравнению (62) с той только разницей, что вместо $C_{\text{осн}}$ здесь $C_{\text{сол}}$.

Если в растворе присутствует смесь слабой кислоты и соли этой же кислоты, образованной взаимодействием с сильным основанием, то возникает буферная смесь. pH такого раствора согласно классическим представлениям определяется по уравнению:

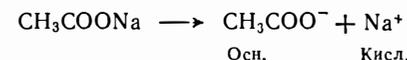
$$pH = pK_{\text{НАп}} + pC_{\text{кисл}} - pC_{\text{сол}} \quad (64)$$

Тот же результат получается при вычислениях по кислотно-основной теории Бренстеда.

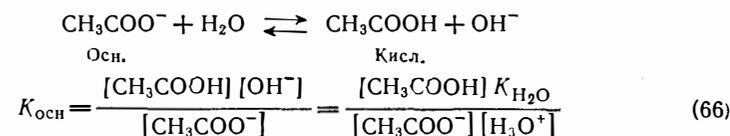
Рассмотрим, например, расчет pH раствора, содержащего смесь CH_3COOH и CH_3COONa :



Соль CH_3COONa полностью диссоциирована:



Na^+ — весьма слабая кислота и не влияет на pH раствора, следовательно



Из уравнения (65)

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

Из уравнения (66)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{CH}_3\text{COOH}]}{K_{\text{осн}} [\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Поскольку рассматривается один и тот же раствор, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ из уравнения (65) должна быть равна $[\text{H}_3\text{O}^+]$ из уравнения (66):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{кисл}} \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{CH}_3\text{COOH}]}{K_{\text{осн}} [\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (67)$$

Но $(K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{осн}}) = K_{\text{кисл}}$. Подставив это значение в уравнение (67), получим:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{кисл}} \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (68)$$

Кислота CH_3COOH — слабая кислота и диссоциирована незначительно, поэтому можно пренебречь той концентрацией CH_3COO^- -ионов, которая получается за счет диссоциации кислоты. Основание CH_3COO^- также слабое, поэтому можно пренебречь той концентрацией молекул CH_3COOH , которые получаются за счет взаимодействия CH_3COO^- с водой. Следовательно, можно предположить, что

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_{\text{кисл}}, \quad \text{а} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_{\text{сол}}$$

Подставляя эти значения в уравнение (68), находим:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{кисл}} \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{сол}}}$$

и

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} + \text{p}C_{\text{кисл}} - \text{p}C_{\text{сол}} \quad (69)$$

Как видим, это уравнение тождественно уравнению (64), полученному согласно классическим представлениям о буферных растворах.

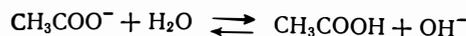
Таким образом, теория Бренстеда позволяет рассматривать кислоты, основания, соли и процессы их взаимодействия между собой и с молекулами воды (т. е. процесс гидролиза) с одной общей точки зрения.

Пример 1. Расчет $K_{\text{гидр}}$, h и pH растворов солей, образованных взаимодействием слабых одноосновных кислот и сильных одноосновных оснований.

1) для 0,1 M раствора ацетата натрия CH_3COONa :

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5} \quad (\text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \approx 4,76)$$

Уравнение гидролиза



Согласно уравнению (3) и (4) имеем:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5}} \approx 5,7 \cdot 10^{-10}$$

Так как $K_{\text{гидр}}$ мала, то степень гидролиза 0,1 M раствора соли CH_3COONa можно вычислить по уравнению (6):

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C_{\text{CH}_3\text{COONa}}}} = \sqrt{\frac{5,7 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}}} \approx 7,6 \cdot 10^{-5}, \quad \text{или} \quad 0,0076\%$$

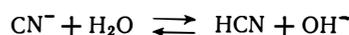
pH этого раствора согласно уравнению (8) будет:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} - \frac{1}{2} \text{p}C_{\text{CH}_3\text{COONa}} \approx 7,00 + 2,38 - 0,50 \approx 8,88$$

2) Для 0,1 M раствора цианида калия KCN:

$$K_{\text{HCN}} = 6,20 \cdot 10^{-10} \quad (\text{p}K_{\text{HCN}} = 9,21)$$

Уравнение гидролиза:



Хотя в данном случае $K_{\text{HCN}} \ll K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, все же, как мы убедимся при расчете, $K_{\text{гидр}}$ и h достаточно малы, и потому могут быть использованы уравнения (3), (6) и (8):

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-10}} \approx 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C_{\text{KCN}}}} = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} \approx 1,3 \cdot 10^{-2} \approx 0,013, \quad \text{или} \quad 1,3\%$$

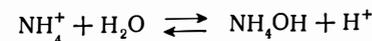
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HCN}} - \frac{1}{2} \text{p}C_{\text{KCN}} \approx 7,00 + 4,60 - 0,50 = 11,10$$

Пример 2. Расчет $K_{\text{гидр}}$, h и pH растворов солей, образованных взаимодействием одноосновных сильных кислот и одноосновных слабых оснований.

Для 0,1 M раствора хлорида аммония NH_4Cl :

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad (\text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} \approx 4,75)$$

Уравнение гидролиза:



Согласно уравнениям (12), (13) и (14) имеем:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} \approx 5,6 \cdot 10^{-10}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}} = \sqrt{\frac{5,6 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}}} \approx 7,4 \cdot 10^{-5}, \quad \text{или} \quad 0,0074\%$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} + \frac{1}{2} \text{p}C_{\text{NH}_4\text{Cl}} \approx 7,00 - 2,38 + 0,50 = 5,12$$

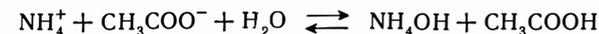
Пример 3. Расчет $K_{\text{гидр}}$, h и pH растворов солей, образованных взаимодействием одноосновных слабых кислот и одноосновных слабых оснований.

1) Для 0,1 M раствора ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5} \quad (\text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \approx 4,76)$$

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad (\text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} \approx 4,75)$$

Уравнение гидролиза:



Согласно уравнениям (16), (19) и (21) имеем:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}K_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}} \approx 3,2 \cdot 10^{-5}$$

$$h = \sqrt{K_{\text{гидр}}} = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-5}} \approx 5,7 \cdot 10^{-3}, \quad \text{или} \quad 0,57\%$$

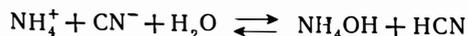
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} \approx 7 + 2,38 - 2,38 \approx 7,00$$

2) Для 0,1 M раствора цианида аммония NH_4CN :

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad (\text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} \approx 4,75)$$

$$K_{\text{HCN}} = 6,20 \cdot 10^{-10} \quad (\text{p}K_{\text{HCN}} \approx 9,21)$$

Уравнение гидролиза:



Используя уравнение (16), (18) и (21), можно вычислить приближенно $K_{\text{гидр}}$, h и pH этого раствора:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{HCN}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}K_{\text{HCN}}} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 6,20 \cdot 10^{-10}} \approx 0,912$$

$$h = \frac{\sqrt{K_{\text{гидр}}}}{1 + \sqrt{K_{\text{гидр}}}} \approx \frac{\sqrt{0,912}}{1 + \sqrt{0,912}} \approx 0,488 \text{ или } 48,80\%$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HCN}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} \approx 7,00 + 4,60 - 2,38 \approx 9,22$$

В этом случае, поскольку $\text{p}K_{\text{HCN}} \gg \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}}$, казалось бы, полученные значения h и pH весьма приближительны. Однако точный расчет по приведенным ниже уравнениям (согласно электронейтральности растворов электролитов) доказывает обратное, и именно поэтому можно использовать уравнения (18) и (21) для вычисления h и pH.

Так, согласно уравнению гидролиза соли NH_4CN в растворе присутствуют молекулы NH_4OH , HCN , H_2O и ионы NH_4^+ , CN^- , H^+ и OH^- (из воды).

Исходя из электронейтральности растворов (см. стр. 249) имеем:

$$[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CN}^-]$$

или, что то же самое

$$[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{CN}^-] - [\text{NH}_4^+]$$

Это уравнение показывает, что только тогда, когда $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, т. е. когда константы ионизации слабых кислоты и основания равны друг другу ($K_{\text{кисл}} = K_{\text{осн}}$), равны и концентрации катиона и аниона, а также основания и кислоты: $[\text{An}^-] = [\text{B}^+]$ и $[\text{HAn}] = [\text{BOH}]$. В этом случае $h_{\text{An}^-} = h_{\text{B}^+}$ (см. пример гидролиза соли $\text{CH}_3\text{COONH}_4$). Так как предварительный расчет для $[\text{H}^+]$ по приближенной формуле (21) дал $[\text{H}^+] = 10^{-9,22}$, а $[\text{OH}^-] = 10^{-4,78}$, абсолютная разность между этими числами — величина весьма малая:

$$[\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = 10^{-4,78} - 10^{-9,22} = [\text{NH}_4^+] - [\text{CN}^-]$$

Поэтому и абсолютная разность между концентрациями негидролизованых катиона и аниона соли ($[\text{NH}_4^+] - [\text{CN}^-]$) практически также должна быть величиной малой. Отсюда следует, что концентрации продуктов гидролиза примерно равны, т. е. $[\text{NH}_4\text{OH}] \approx [\text{HCN}]$ и $h_{\text{NH}_4^+} \approx h_{\text{CN}^-}$ (хотя $[\text{NH}_4^+]$ в действительности все же должна быть больше, чем $[\text{CN}^-]$, а $[\text{NH}_4\text{OH}] < [\text{HCN}]$; поэтому NH_4^+ -ионы несколько менее гидролизованы, чем CN^- -ионы, т. е. $h_{\text{NH}_4^+} < h_{\text{CN}^-}$).

Наконец, так как в первом приближении степень гидролиза этой соли достигает $\sim 50\%$, согласно теории буферных растворов раствор соли NH_4CN обладает максимальной буферной емкостью, и небольшое изменение соотношения $[\text{NH}_4\text{OH}]/[\text{NH}_4^+]$ или $[\text{HCN}]/[\text{CN}^-]$ практически не окажет влияния на значение pH раствора. Поэтому значение pH раствора, рассчитанное по упрощенному уравнению, недалеко от истинной его величины и нет необходимости использовать уравнение (43).

Все сказанное подтверждает состоятельность применения упрощенных уравнений для расчета $K_{\text{гидр}}$, h и pH растворов подобных солей.

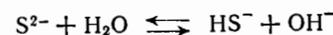
Пример 4. Расчет $K_{\text{гидр}}$, h и pH растворов средних солей, образованных взаимодействием многоосновных слабых кислот и одноосновных сильных оснований.

1) Для 0,1 M раствора сульфида натрия Na_2S

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = 8,9 \cdot 10^{-8} \quad (\text{p}K_{\text{H}_2\text{S}} \approx 7,05)$$

$$K_{\text{HS}^-} = 1,3 \cdot 10^{-13} \quad (\text{p}K_{\text{HS}^-} \approx 12,89)$$

Уравнение гидролиза:



Хотя HS^- -ионы способны также гидролизаться, однако, как это будет видно в дальнейшем, при рассмотрении гидролиза кислой соли NaHS , степень гидролиза HS^- -ионов незначительна, и пренебрегая этим процессом, константу гидролиза можно выразить уравнением (3):

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HS}^-}} = \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-13}} \approx 7,7 \cdot 10^{-2} \approx 0,077$$

Учитывая сравнительно большую величину $K_{\text{гидр}}$, степень гидролиза h этой соли следует вычислить по уравнению (9):

$$h = \frac{-K_{\text{H}_2\text{O}}}{2C_{\text{Na}_2\text{S}}K_{\text{HS}^-}} + \sqrt{\left(\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{2C_{\text{Na}_2\text{S}}K_{\text{HS}^-}}\right)^2 + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{Na}_2\text{S}}K_{\text{HS}^-}}} = \frac{-10^{-14}}{2 \cdot 10^{-1} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13}} + \sqrt{\left(\frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-1} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13}}\right)^2 + \frac{10^{-14}}{10^{-1} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13}}} \approx 0,573, \text{ или } 57,3\%$$

Поскольку 57,3% из 0,1 M соли Na_2S превращается в HS^- и столько же примерно образуется OH^- -ионов $[\text{OH}^-] = 0,1 \cdot 0,573 = 5,73 \cdot 10^{-2} \approx 10^{-1,24}$ и $\text{pOH} = 1,24$. Отсюда согласно уравнению (11) $\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pOH} = 14 - 1,24 = 12,76$

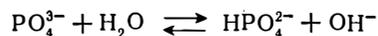
2) Для 0,1 M раствора трехзамещенного фосфата натрия Na_3PO_4 :

$$K_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,6 \cdot 10^{-3} \quad (\text{p}K_{\text{H}_3\text{PO}_4} \approx 2,12)$$

$$K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 6,2 \cdot 10^{-8} \quad (\text{p}K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \approx 7,21)$$

$$K_{\text{HPO}_4^{2-}} = 4,4 \cdot 10^{-13} \quad (\text{p}K_{\text{HPO}_4^{2-}} \approx 12,36)$$

Уравнение гидролиза:



Хотя HPO_4^{2-} -ионы гидролизуются дальше с образованием H_2PO_4^- и H_3PO_4 , но, пренебрегая второй и третьей ступенью гидролиза, в первом приближении можно рассчитать $K_{\text{гидр}}$, h и pH раствора этой соли по уравнениям (3), (9) и (10), (11):

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HPO}_4^{2-}}} = \frac{10^{-14}}{4,4 \cdot 10^{-13}} \approx 2,27 \cdot 10^{-2} \approx 0,023$$

$$h = \frac{-K_{\text{H}_2\text{O}}}{2C_{\text{Na}_3\text{PO}_4}K_{\text{HPO}_4^{2-}}} + \sqrt{\left(\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{2C_{\text{Na}_3\text{PO}_4}K_{\text{HPO}_4^{2-}}}\right)^2 + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{Na}_3\text{PO}_4}K_{\text{HPO}_4^{2-}}}} =$$

$$= \frac{-10^{-14}}{2 \cdot 10^{-1} \cdot 4,4 \cdot 10^{-13}} + \sqrt{\left(\frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-1} \cdot 4,4 \cdot 10^{-13}}\right)^2 + \frac{10^{-14}}{10^{-1} \cdot 4,4 \cdot 10^{-13}}} \approx$$

$$\approx 0,377, \text{ или } 37,7\%$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-1} \cdot 0,377 \approx 3,77 \cdot 10^{-2} \approx 10^{-1,42}$$

Отсюда $\text{pOH} \approx 1,42$ и $\text{pH} \approx \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pOH} \approx 14,00 - 1,42 \approx 12,58$.

Пример 5. Расчет $K_{\text{гидр}}$, h и pH растворов средних солей, образованных взаимодействием слабых многоосновных кислот и слабых одноосновных оснований.

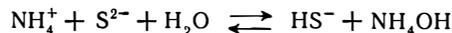
1) Для 0,1 M раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$:

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = 8,9 \cdot 10^{-8} \quad (\text{p}K_{\text{H}_2\text{S}} \approx 7,05)$$

$$K_{\text{HS}^-} = 1,3 \cdot 10^{-13} \quad (\text{p}K_{\text{HS}^-} \approx 12,89)$$

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad (\text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} \approx 4,75)$$

Первая ступень гидролиза соли $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ выражается уравнением:



Как было сказано (см. стр. 242) гидролиз HS^- протекает слабо и в первом приближении можно пренебречь этим процессом. Но в данном случае, учитывая большую разность между величинами $K_{\text{кисл}}$ и $K_{\text{осн}}$ ($1,3 \cdot 10^{-13}$ и $1,76 \cdot 10^{-5}$ соответственно), а также ступенчатый гидролиз S^{2-} , нельзя приравнять концентрации образовавшихся при гидролизе HS^- и NH_4OH . Здесь имеет место неравенство $[\text{HS}^-] \neq [\text{NH}_4\text{OH}]$ и поэтому следовало бы поступить так, как это указано на стр. 258.

Однако из-за большой сложности решения многостепенного уравнения можно пользоваться упрощенными расчетами для получения некоторого представления о значениях $K_{\text{гидр}}$, h и pH раствора сульфида аммония.

Расчет ведем по уравнениям (16), (29) и (30) и (32), используя наряду с ними уравнения (26), (27) и (28).

Константы гидролиза соли в указанных условиях выразятся:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HS}^-][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{S}^{2-}][\text{NH}_4^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HS}^-}K_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-13} \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}} \approx 10^{3,64} \approx 4365$$

Эта величина показывает, что соль $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в растворе практически полностью гидролизована. Тогда согласно уравнениям (26) и (28) имеем:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{C_{(\text{NH}_4)_2\text{S}}}{K_{\text{гидр}}} = \frac{10^{-1}}{10^{3,64}} \approx 10^{-4,64} \approx 2,3 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{HS}^-] \approx [\text{NH}_4\text{OH}] \approx C_{(\text{NH}_4)_2\text{S}} - [\text{S}^{2-}] \approx 10^{-1} - 10^{-4,64} \approx 0,099977$$

Подставляя эти значения в уравнения (29) и (30), получим:

$$h_{\text{S}^{2-}} = \frac{[\text{HS}^-]}{C_{(\text{NH}_4)_2\text{S}}} = \frac{0,099977}{0,1} \approx 0,99977, \text{ или } 99,98\%$$

$$h_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{2C_{(\text{NH}_4)_2\text{S}}} = \frac{0,099977}{0,2} \approx 0,499885, \text{ или } 49,985\%$$

Иначе говоря, S^{2-} -ионы практически полностью превращены в HS^- , а NH_4^+ на $\sim 50\%$ в NH_4OH ; значит, в растворе получается аммиачно-аммонийная буферная смесь с одинаковой концентрацией слабого основания и соли слабого основания, для которого $\text{pOH} \approx \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}}$. Отсюда pH 0,1 M раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ согласно уравнению (32) будет $\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} \approx 14 - 4,75 \approx 9,25$

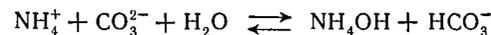
2) Для 0,1 M раствора карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7} \quad (\text{p}K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \approx 6,35)$$

$$K_{\text{HCO}_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11} \quad (\text{p}K_{\text{HCO}_3^-} \approx 10,32)$$

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad (\text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} \approx 4,75)$$

Так как и в данном случае вторая ступень гидролиза ионов CO_3^{2-} протекает слабо, гидролиз соли $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ можно изобразить в первом приближении так:



и вычислить $K_{\text{гидр}}$, h и pH этого раствора, пользуясь уравнениями (16), (29), (30) и (32) и наряду с ними уравнениями (33), (27) и (28):

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}K_{\text{HCO}_3^-}} \approx \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}} \approx 10^{1,07} \approx 11,84$$

Согласно уравнениям (33) и (28) имеем:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{-C_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}(2 + K_{\text{гидр}})}{2(K_{\text{гидр}} - 1)} + \sqrt{\left(\frac{C_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}(2 + K_{\text{гидр}})}{2(K_{\text{гидр}} - 1)}\right)^2 + \frac{C_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}^2}{K_{\text{гидр}} - 1}} =$$

$$= \frac{-10^{-1}(2 + 11,84)}{2(11,84 - 1)} + \sqrt{\left(\frac{10^{-1}(2 + 11,84)}{2(11,84 - 1)}\right)^2 + \frac{(10^{-1})^2}{(11,84 - 1)}} \approx$$

$$\approx 6,86 \cdot 10^{-3} \approx 0,00686$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] \approx [\text{HCO}_3^-] \approx C_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3} - [\text{CO}_3^{2-}] \approx 10^{-1} - 0,00686 \approx 0,09314$$

Отсюда

$$h_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}} \approx \frac{0,09314}{0,1} \approx 0,9314, \text{ или } \sim 93,14\%$$

$$h_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{2C_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}} \approx \frac{0,09314}{0,2} \approx 0,4657, \text{ или } \sim 46,57\%$$

Как и в предыдущем примере, для буферного раствора смеси NH_4OH и NH_4^+ можно вычислить pH, исходя из концентрации NH_4^+ [согласно уравнению (27)]:

$$[\text{NH}_4^+] = C_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3} + [\text{CO}_3^{2-}] \approx 0,1 + 0,00686 \approx 0,10686$$

или, что то же самое:

$$[\text{NH}_4^+] = 2C_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3} - [\text{NH}_4\text{OH}] \approx 0,2 - 0,09314 \approx 0,10686$$

Отсюда согласно уравнению (32) получим:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} - \text{p}[\text{NH}_4\text{OH}] + \text{p}[\text{NH}_4^+] \approx 14 - 4,75 + \bar{2},969 - \bar{1},029 \approx 9,19$$

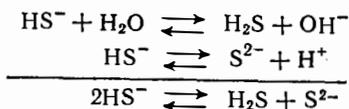
Пример 6. Расчет $K_{\text{гидр}}$, h и pH растворов кислых солей, образованных взаимодействием слабых многоосновных кислот и сильных одноосновных оснований.

1) Для 0,1 M раствора гидросульфида натрия NaHS :

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = 8,9 \cdot 10^{-8} \quad (\text{p}K_{\text{H}_2\text{S}} \approx 7,05);$$

$$K_{\text{HS}^-} = 1,3 \cdot 10^{-13} \quad (\text{p}K_{\text{HS}^-} \approx 12,89)$$

Гидросульфид-ионы (HS^-) гидролизуются и ионизируют по следующей схеме:



Пользуясь уравнениями (37), (39) и (40), находим $K_{\text{гидр}}$, h и pH раствора этой соли:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]^2} = \frac{K_{\text{HS}^-}}{K_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-13}}{8,9 \cdot 10^{-8}} \approx 10^{-5,84} \approx 1,4 \cdot 10^{-6}$$

$$h = 2\sqrt{K_{\text{гидр}}} = 2\sqrt{1,4 \cdot 10^{-6}} \approx 2,4 \cdot 10^{-3} \approx 0,0024, \text{ или } \sim 0,24\%$$

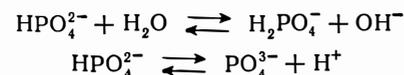
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{S}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HS}^-} \approx 3,525 + 6,445 \approx 9,97$$

2) Для 0,1 M раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 :

$$K_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,6 \cdot 10^{-3} \quad (\text{p}K_{\text{H}_3\text{PO}_4} \approx 2,12); \quad K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 6,2 \cdot 10^{-8} \quad (\text{p}K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \approx 7,21)$$

$$K_{\text{HPO}_4^{2-}} = 4,4 \cdot 10^{-13} \quad (\text{p}K_{\text{HPO}_4^{2-}} \approx 12,36)$$

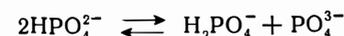
Первую степень гидролиза HPO_4^{2-} -ионов и их ионизацию можно выразить уравнениями:



Хотя H_2PO_4^- -ионы способны гидролизываться, но так как степень гидролиза HPO_4^{2-} -ионов, находящихся в большом количестве в растворе, мала, можно пренебречь процессом, выражаемым уравнением:



и написать уравнение гидролиза в первом приближении в следующем виде:



Следовательно, расчет $K_{\text{гидр}}$, h и pH раствора этой кислой соли приближенно можно осуществить, используя те же уравнения (37) и (39) и (40):

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]^2} \approx \frac{K_{\text{HPO}_4^{2-}}}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} \approx \frac{4,4 \cdot 10^{-13}}{6,2 \cdot 10^{-8}} \approx 10^{-5,15} \approx 7,1 \cdot 10^{-6}$$

$$h = 2\sqrt{K_{\text{гидр}}} \approx 2\sqrt{7,1 \cdot 10^{-6}} \approx 5,3 \cdot 10^{-3} \approx 0,0053, \text{ или } \sim 0,53\%$$

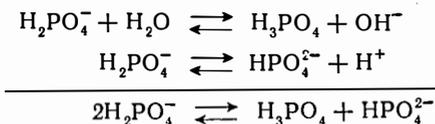
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HPO}_4^{2-}} \approx 3,61 + 6,18 \approx 9,79$$

3) Для 0,1 M раствора дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 :

$$K_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,6 \cdot 10^{-3} \quad (\text{p}K_{\text{H}_3\text{PO}_4} \approx 2,12); \quad K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

$$(\text{p}K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \approx 7,21); \quad K_{\text{HPO}_4^{2-}} = 4,4 \cdot 10^{-13} \quad (\text{p}K_{\text{HPO}_4^{2-}} \approx 12,36)$$

Так же как в примере 6 (2), имеем:



$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{K_{\text{H}_3\text{PO}_4}} \approx \frac{6,2 \cdot 10^{-8}}{7,6 \cdot 10^{-3}} \approx 10^{-5,09} \approx 8,1 \cdot 10^{-6}$$

$$h = 2\sqrt{K_{\text{гидр}}} = 2\sqrt{8,1 \cdot 10^{-6}} \approx 5,7 \cdot 10^{-3} \approx 0,0057, \text{ или } \sim 0,57\%$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_3\text{PO}_4} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \approx 1,06 + 3,61 \approx 4,67$$

Тот факт, что степень гидролиза соли NaH_2PO_4 получается несколько больше ($\sim 0,57\%$), чем степень гидролиза соли Na_2HPO_4 ($\sim 0,53\%$), казалось бы, противоречит представлениям о том, что соли более слабых кислот гидролизуются в воде сильнее. Это кажущееся несоответствие объясняется двумя

причинами: во-первых, при расчете мы пренебрегли ступенчатым процессом гидролиза; во-вторых, H_2PO_4^- сильнее ионизирован, чем HPO_4^{2-} . За счет ионизации H_2PO_4^- в растворе имеется большее количество H^+ , чем HPO_4^{2-} . Эти H^+ -ионы связывают OH^- -ионы в большем количестве и смещают гидролиз H_2PO_4^- сильнее, чем гидролиз HPO_4^{2-} .

Сказанное справедливо также и для расчета степени гидролиза солей Na_2SO_3 и NaHSO_3 , результат которого представлен в табл. 15. Если, исходя из pH растворов этих солей и констант ионизации соответствующих кислот вычислить концентрации SO_3^{2-} , HSO_3^- и H_2SO_3 и на основании этих данных рассчитать h , то убедимся, что полученные данные удовлетворительно совпадают с теми, которые представлены в табл. 15 (см. стр. 265).

Так pH 0,1 M раствора NaHSO_3 равен 4,49, а $[\text{H}^+] = 3,25 \cdot 10^{-5}$. Подставляя эти значения в выражения для обеих констант ионизации:

$$K_{\text{H}_2\text{SO}_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} \quad \text{и} \quad K_{\text{HSO}_3^-} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]}$$

и принимая $[\text{HSO}_3^-] \approx 0,1$, находим:

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = [\text{SO}_3^{2-}] = 1,9 \cdot 10^{-4}$$

Следовательно, за счет гидролиза образовано $[\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{SO}_3^{2-}] = 3,8 \cdot 10^{-4}$ M, и степень гидролиза 0,1 M раствора NaHSO_3 будет равна:

$$h = \frac{3,8 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{0,1} = 0,38\%$$

Это совпадает с расчетом, произведенным аналогично расчету в примере 6 (4).

Естественно, во всех этих случаях более точные результаты для h и pH можно получить, если использовать уравнение электронейтральности растворов. В частности, для раствора фосфатов:

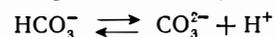
$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

4) Для 0,1 M раствора гидрокарбоната натрия NaHCO_3 :

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7} \quad (\text{p}K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \approx 6,35)$$

$$K_{\text{HCO}_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11} \quad (\text{p}K_{\text{HCO}_3^-} \approx 10,32)$$

Аналогично с предыдущими примерами имеем:



$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]^2} = \frac{K_{\text{HCO}_3^-}}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{4,8 \cdot 10^{-11}}{4,5 \cdot 10^{-7}} \approx 10^{-3,97} \approx 1,1 \cdot 10^{-4}$$

$$h = 2\sqrt{K_{\text{гидр}}} = 2\sqrt{1,1 \cdot 10^{-4}} \approx 2,1 \cdot 10^{-2} \approx 0,021, \text{ или } \sim 2,1\%$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{CO}_3} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HCO}_3^-} \approx 3,18 + 5,16 \approx 8,34$$

Пример 7. Расчет $K_{\text{гидр}}$, h и pH растворов кислых солей, образованных взаимодействием слабых многоосновных кислот и слабых одноосновных оснований.

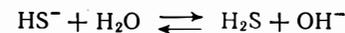
1) Для 0,1 M раствора гидросульфида аммония NH_4HS :

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = 8,9 \cdot 10^{-8} \quad (\text{p}K_{\text{H}_2\text{S}} \approx 7,05)$$

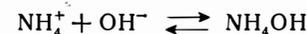
$$K_{\text{HS}^-} = 1,3 \cdot 10^{-13} \quad (\text{p}K_{\text{HS}^-} \approx 12,89)$$

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad (\text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} \approx 4,75)$$

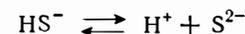
Гидролизу подвергаются HS^- -ионы согласно уравнению:



Образовавшиеся OH^- -ионы частично взаимодействуют с NH_4^+ -ионами:



С другой стороны HS^- -ионы ионизируют с образованием H^+ и S^{2-} :



В свою очередь, H^+ -ионы взаимодействуют с OH^- -ионами с образованием воды.

Таблица 15. Степень гидролиза и pH 0,1 M растворов некоторых солей (при 25 °C) *

Соль	Слабые электролиты, образующиеся при гидролизе		Степень гидролиза, %	pH раствора
	формула	константа ионизации		
CH_3COONa	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	0,0076	8,88
NH_4Cl	NH_4OH	$1,76 \cdot 10^{-5}$	0,0074	5,12
KCN	HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	1,3	11,10
NH_4CN	HCN и NH_4OH	см. выше	48,8	9,23
Na_2SO_3	HSO_3^-	$6,2 \cdot 10^{-8}$	0,13	10,10
NaHSO_3	H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	0,38	4,49
Na_2CO_3	HCO_3^-	$4,8 \cdot 10^{-11}$	4,46	11,65
NaHCO_3	H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	2,1	8,34
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	HCO_3^- и NH_4OH	см. выше	93,14	9,19
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	CH_3COOH и NH_4OH	см. выше	0,57	7,00
Na_3PO_4	HPO_4^{2-}	$4,4 \cdot 10^{-13}$	37,7	12,58
Na_2HPO_4	H_2PO_4^-	$6,2 \cdot 10^{-8}$	0,53	9,79
NaH_2PO_4	H_3PO_4	$7,6 \cdot 10^{-3}$	0,57	4,67
Na_2S	HS^-	$1,3 \cdot 10^{-13}$	57,3	12,76
NaHS	H_2S	$8,9 \cdot 10^{-8}$	0,24	9,97
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	HS^- и NH_4OH	см. выше	99,98	9,25
NH_4HS	H_2S и NH_4OH	см. выше	7,9	8,15
NaClO	HClO	$5 \cdot 10^{-8}$	0,14	10,15

* В табл. 15 значения некоторых констант ионизации округлены.

Для Na_2CO_3 и Na_2SO_3 данные рассчитаны так же, как для Na_2S [пример 4.1]. Данные для NaHSO_3 рассчитаны так же, как для NaHCO_3 [пример 6.4], а для NaClO так же, как для CH_3COONa [пример 1.1].

Такая схема гидролиза может быть обоснована тем, что при установлении равновесия в растворе должны присутствовать все ионы (H^+ , OH^- , NH_4^+ , HS^- , S^{2-}) и молекулы (NH_4OH , H_2S , H_2O), концентрации которых должны удовлетворять константам ионизации как кислоты, так и основания — K_{H_2S} , K_{HS^-} , K_{NH_4OH} а также константе ионного произведения воды K_{H_2O} .

Для правильного определения $K_{гидр}$, h и pH растворов этой соли следовало бы использовать уравнение электронейтральности растворов и решить многостепенное уравнение, что довольно сложно.

Однако поскольку степень гидролиза кислых солей вообще довольно мала, то и в данном случае можно пренебречь реакцией образования S^{2-} и вычислить $K_{гидр}$, h и pH раствора соли NH_4HS по уравнениям (16), (19) и (21), уподобляя эту кислотную соль средней соли, образованной взаимодействием слабой одноосновной кислоты и слабого одноосновного основания:

$$K_{гидр} = \frac{[NH_4^+][HS^-]}{[NH_4^+][HS^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4OH}K_{H_2S}} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 8,9 \cdot 10^{-8}} \approx \approx 10^{-2,2} \approx 6,3 \cdot 10^{-3} \approx 0,0063$$

$$h \approx \sqrt{K_{гидр}} \approx \sqrt{10^{-2,2}} \approx 10^{-1,1} \approx 7,9 \cdot 10^{-2} \approx 0,079, \text{ или } \sim 7,9\%$$

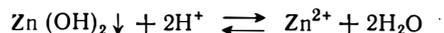
$$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O} + \frac{1}{2} pK_{H_2S} - \frac{1}{2} pK_{NH_4OH} \approx 7 + 3,53 - 2,38 \approx 8,15$$

§ 49. Амфотерность

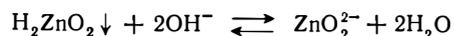
Гидроокиси типичных металлов, как известно, являются основаниями. Гидроокиси неметаллов и некоторых менее типичных металлов, например хрома и марганца (в высших степенях окисления), относятся к противоположному по своим химическим свойствам классу соединений — к кислотам. Однако встречаются и такие гидроокиси, которые совмещают эти противоположные друг другу свойства кислот и оснований; они называются *амфотерными*, а само явление — *амфотерностью*.

С амфотерностью мы не раз встретимся при изучении катионов III—V групп; она имеет большое значение при анализе.

Рассмотрим в качестве примера амфотерной гидроокиси гидроокись цинка. Основные свойства гидроокиси цинка проявляются в том, что при действии кислот $Zn(OH)_2$, как и другие основания, растворяется, образуя соответствующие соли, например:



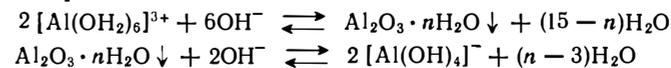
Но $Zn(OH)_2$ растворяется также и в щелочах с образованием цинкатов. В этой реакции гидроокись цинка ведет себя уже как кислота, что станет особенно ясным, если написать формулу ее так, как принято писать формулы кислот:



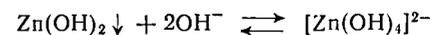
Рахим образом, $Zn(OH)_2$ совмещает в себе свойства кислоты и основания, т. е. является типичной амфотерной гидроокисью. По-

добно $Zn(OH)_2$, амфотерными свойствами обладают также $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $As(OH)_3$ и т. п.

Такое упрощенное представление о составе гидроокисей элементов, имеющих степень окисления больше трех, не соответствует действительности (см. стр. 233). Эти гидроокиси на самом деле представляют собой водные окиси типа $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, $TiO_2 \cdot xH_2O$ и т. д. Образование амфотерной гидроокиси из гидратированного иона и растворение этой гидроокиси в избытке щелочи можно показать на примере гидроокиси алюминия:

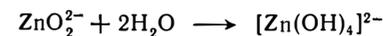


Растворение гидроокиси цинка в избытке щелочи идет по уравнению:

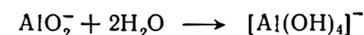


Этот процесс можно рассматривать как комплексобразование: при растворении амфотерных гидроокисей в щелочах происходит соединение их молекул и OH^- -ионов щелочи с образованием соответствующих комплексных ионов $[Al(OH)_4]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$ и т. д. Реально ионы ZnO_2^{2-} и AlO_2^- в растворах не существуют.

Заметим, что ионы $[Zn(OH)_4]^{2-}$ и $[Al(OH)_4]^-$ отличаются от ZnO_2^{2-} и AlO_2^- лишь содержанием воды и представляют собой, в сущности, гидраты ионов ZnO_2^{2-} и AlO_2^- . Так:



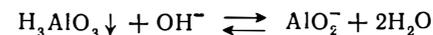
и



Поскольку гидратация ионов при написании формул здесь не учитывается, будем писать их в виде ZnO_2^{2-} , AlO_2^- и т. д. в соответствии с классической теорией амфотерности.

Точно так же для упрощения написания уравнений реакций в дальнейшем будем исходить из существования гидроокисей состава $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ и других.

В случае $Al(OH)_3$ и $Cr(OH)_3$ состав солей (алюминатов и хромитов), образующихся при действии щелочей, отвечает не этим гидратам, а получающимся из них при потере молекулы воды соединениям $NaAlO_2$ и $NaCrO_2$. Уравнение реакции взаимодействия $Al(OH)_3$ с $NaOH$ имеет вид



Так как амфотерные гидроокиси обладают и основными, и кислотными свойствами, а согласно теории электролитической диссоциации первые приписывают OH^- -ионам, а вторые — H^+ -ионам, следует допустить, что при ионизации амфотерных гидроокисей

одновременно образуются те и другие ионы. Например, в случае $Zn(OH)_2$ часть молекул ионизируют по уравнению*:



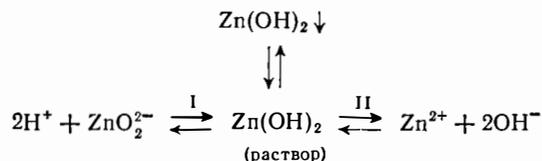
а другая часть по уравнению



или



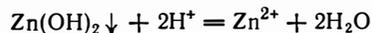
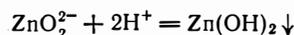
Таким образом, здесь имеется следующая цепь связанных друг с другом равновесий:



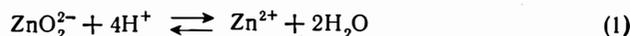
Исходя из такого допущения, легко объяснить способность $Zn(OH)_2$ растворяться в кислотах и щелочах. В самом деле, вводя со щелочью OH^- , связываем H^+ , образуемый $Zn(OH)_2$. Вследствие этого раствор становится ненасыщенным относительно $Zn(OH)_2$, что влечет за собой растворение осадка и накопление ZnO_2^{2-} , т. е. образование цинката.

С другой стороны, при действии кислот должно происходить подобное же связывание OH^- и растворение осадка с образованием катионов Zn^{2+} , т. е. соли цинка соответствующей кислоты**.

Следовательно, в кислых растворах ионы цинка присутствуют главным образом в виде катионов Zn^{2+} , а в щелочах — в виде анионов ZnO_2^{2-} (вернее, $[Zn(OH)_4]^{2-}$). Если нужно, например, превратить ионы ZnO_2^{2-} в катионы Zn^{2+} , необходимо раствор подкислить. При этом сначала будет выпадать осадок $Zn(OH)_2$, который далее растворится в избытке кислоты:



Суммируя, получим общее уравнение реакции:



* Для упрощения не пишем уравнений диссоциации $Zn(OH)_2$ обоих типов по ступеням, как это следовало бы делать при более детальном рассмотрении вопроса.

** Понятно, что прибавление H^+ -ионов смещает также равновесие (I) вправо, а прибавление OH^- -ионов равновесие (II) влево.

При действии на $Zn(OH)_2$ щелочей, связывающих H^+ -ионы, снова образуются (при избытке щелочи) анионы ZnO_2^{2-} ; значит, реакция (1) обратима и должна приводить к химическому равновесию. Отсюда следует, что при любых условиях в растворах солей цинка должны присутствовать и катионы Zn^{2+} , и анионы ZnO_2^{2-} , отношение между концентрациями которых определяется концентрацией ионов H^+ в растворе. Применяя к этому равновесию закон действия масс, можно написать:

$$\frac{[Zn^{2+}][H_2O]^2}{[ZnO_2^{2-}][H^+]^4} = K_1$$

Перенеся в правую часть уравнения величины $[H_2O]^2$ и $[H^+]^4$, получим:

$$\frac{[Zn^{2+}]}{[ZnO_2^{2-}]} = \frac{K_1}{[H_2O]^2} [H^+]^4$$

Так как $[H_2O]$ является практически постоянной величиной:

$$\frac{K_1}{[H_2O]^2} = K$$

Окончательно получим:

$$\frac{[Zn^{2+}]}{[ZnO_2^{2-}]} = K [H^+]^4 \quad (2)$$

Из уравнения (2) видно, что при увеличении концентрации H^+ концентрация Zn^{2+} должна весьма быстро возрастать, а концентрация ZnO_2^{2-} — уменьшаться. При подщелачивании раствора будут происходить обратные изменения.

Все сказанное о $Zn(OH)_2$ в полной мере приложимо и к другим амфотерным гидроокисям.

Поскольку согласно рассматриваемой теории каждая из амфотерных гидроокисей ионизирует по двум типам, следует различать константы ионизации их по кислотному ($K_{\text{кисл}}$) и по основному ($K_{\text{осн}}$) типам. Сравнивая величины обеих констант, можно установить, какие свойства — основные или кислотные — выражены у данной гидроокиси сильнее. Так, из сопоставления величин $K_{\text{кисл}}$ и $K_{\text{осн}}$ для первой ступени ионизации гидроокиси свинца

$$K_{\text{осн}} = \frac{[Pb(OH)^+][OH^-]}{[Pb(OH)_2]} \approx 1 \cdot 10^{-3}$$

и

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[HPbO_2^-][H^+]}{[H_2PbO_2]} \approx 1 \cdot 10^{-11}$$

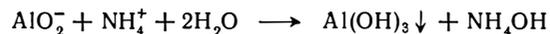
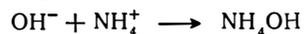
видно, что основные свойства $Pb(OH)_2$ выражены гораздо сильнее, чем кислотные. В случае $As(OH)_3$ $K_{\text{кисл}} = 5,1 \cdot 10^{-10}$, а $K_{\text{осн}} \approx 1 \cdot 10^{-14}$, т. е. кислотные свойства выражены сильнее.

Примером амфотерных электролитов, у которых кислотные и основные свойства выражены одинаково сильно, может служить вода, а также гидроокись галлия $Ga(OH)_3$, значения $K_{\text{кисл}}$ и $K_{\text{осн}}$ которой почти одинаковы ($5 \cdot 10^{-11}$ и $1 \cdot 10^{-11}$).

Малорастворимые гидроокиси выпадают в осадок при определенной концентрации OH^- , т. е. при известном рН раствора, зависящем от величины произведения растворимости гидроокиси и от концентрации ионов металла. Так, в § 32 было показано, что осаждение $Mg(OH)_2$ при концентрации Mg^{2+} , равной $1 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л, начинается при рН 10,4 и становится практически полным при рН 12,42. Если дальше увеличивать рН, то осаждение Mg^{2+} станет еще более полным. Никаких нежелательных явлений (кроме возрастания солевого эффекта) прибавление избытка щелочи не вызывает. Наоборот, в случае амфотерных гидроокисей избыток щелочи, как мы видели выше, растворяет осадок. Поэтому область значений рН, при которых происходит осаждение амфотерной гидроокиси, ограничена. Например, практически полное осаждение $Al(OH)_3$ достигается при рН ≈ 5 , а при рН ≈ 10 осадок начинает растворяться с образованием AlO_2^- . Значит, при отделении Al^{3+} в виде гидроокиси нужно поддерживать рН раствора в пределах 5—10. Всякий реагент, который создает рН, лежащий в этих пределах, будет, очевидно, осаждать гидроокись алюминия. Например, осаждение $Al(OH)_3$ из кислых растворов может быть достигнуто действием $(NH_4)_2S$, так как анионы S^{2-} , связывая H^+ , создают нужное значение рН раствора (равное $\sim 9,2$). То же наблюдается при осаждении и другими солями слабых кислот: Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$, KCN и т. п.

С другой стороны, если нужно получить гидроокись алюминия из сильнощелочного раствора (рН > 10) следует понизить величину рН, связывая OH^- . Подобное связывание OH^- может быть достигнуто действием не только H^+ , но и NH_4^+ или других катионов слабых оснований. Поэтому, если к раствору алюмината прибавить избыток NH_4Cl , образующий со щелочью аммонийную буферную смесь (с рН ≈ 9), произойдет осаждение $Al(OH)_3$.

Реакция может быть представлена уравнениями:



Как видно из уравнений, сущность реакции сводится к нарушению равновесия гидролиза алюмината вследствие связывания OH^- -ионов NH_4^+ -ионами.

С позиций теории электролитической диссоциации, основные, кислотные или амфотерные свойства гидроокисей определяются типом их диссоциации. Так, если данная гидроокись диссоциирует с образованием OH^- , она является основанием; если же при диссоциации образуются H^+ -ионы, гидроокись представляет собой кислоту. Если при диссоциации получаются и те и другие ионы, данная гидроокись амфотерна. Чем же объясняется различие типа диссоциации для разных гидроокисей?

Ответ на этот вопрос дает теория Косселя, согласно которой молекулы гидроокисей упрощенно рассматриваются как состоящие из ионов, взаимное притяжение которых описывается по закону Кулона. Если заряды ионов обозначить через e_1 и e_2 их радиусы через r_1 и r_2 (рис. 44), то действующая между ними сила притяжения равна (в пустоте):

$$f = \frac{e_1 e_2}{(r_1 + r_2)^2}$$

Чем меньше величина этой силы, тем менее прочной должна быть связь между ионами и тем легче будет происходить разрыв ее при растворении вещества в воде. Отсюда ясно, что в молекуле $NaOH$ (схема строения которой по Косселю изображена на рис. 45) наименее прочной должна быть связь между Na^+ и O^{2-} , так как радиус Na^+ гораздо больше радиуса H^+ (протона). По месту этой наименее прочной связи и происходит распад молекулы (с образованием ионов Na^+ и OH^-), наблюдаемый при диссоциации $NaOH$ в растворе.

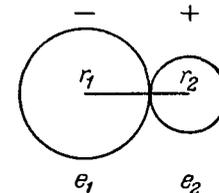


Рис. 44. Схема строения молекулы, образованной двумя ионами.

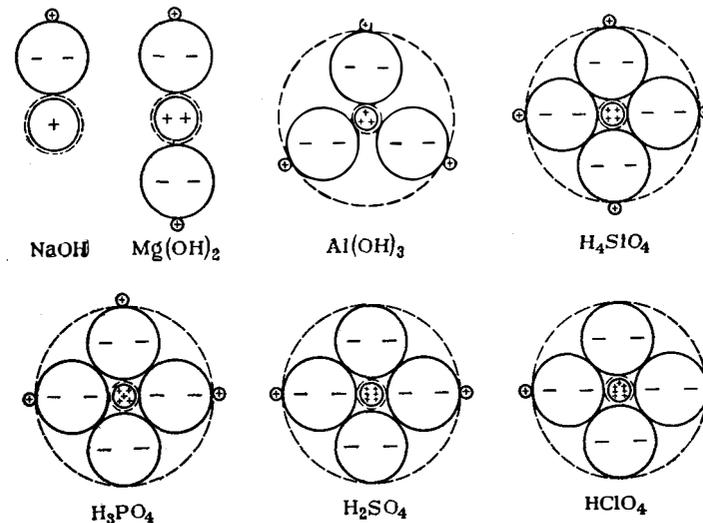


Рис. 45. Схема строения молекул гидроокисей и кислот и типы диссоциации их (по Косселю).

Переходя к гидроокиси магния, необходимо прежде всего отметить, что Mg^{2+} имеет не один, а два положительных заряда. Кроме того, и радиус Mg^{2+} ($0,78 \cdot 10^{-8}$ см) меньше, чем радиус Na^+ ($0,98 \cdot 10^{-8}$ см). Все это делает прочность связи между ионами кислорода и металла в молекуле $Mg(OH)_2$ большей, чем в молекуле $NaOH$, а связь между H^+ и O^{2-} в молекуле гидроокиси магния

должна быть слабее, чем в молекуле гидроокиси натрия. Действительно, H^+ -ионы не только притягиваются O^{2-} -ионами, но и отталкиваются от одноименно заряженных ионов металла. В то время как сила притяжения H^+ и O^{2-} в обоих случаях остается одинаковой, сила отталкивания для $Mg(OH)_2$ должна быть больше вследствие большего заряда и меньшего радиуса Mg^{2+} по сравнению с Na^+ . Однако отрыв OH^- происходит у гидроокиси магния все же легче, чем отрыв H^+ , поэтому она и является основанием, хотя и значительно более слабым, чем $NaOH$.

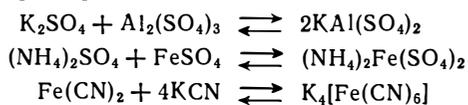
Так как при переходе к следующим элементам того же горизонтального ряда периодической системы элементов Д. И. Менделеева (Al, Si, P, S и Cl) количество отдаваемых электронов постепенно увеличивается (от 3 у алюминия до 7 у хлора), а радиусы уменьшаются, направление изменений сохраняется: отщепление OH^- гидроокисью каждого следующего элемента становится все более трудным, а отщепление H^+ все более легким. Так, работа, необходимая для отрыва того и другого иона от молекулы $Al(OH)_3$ приблизительно одинакова, этим и объясняются амфотерные свойства $Al(OH)_3$.

От молекулы $Si(OH)_4$ уже легче оторвать H^+ , чем OH^- ; следовательно, это соединение представляет собой кислоту, хотя и очень слабую. Отрыв H^+ от гидроокисей тех элементов, которые следуют за кремнием, еще легче и поэтому диссоциация их по кислотному типу усиливается.

§ 50. Комплексные соединения

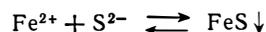
Наряду с солями обычного типа, такими, как $Al_2(SO_4)_3, FeSO_4, Fe(CN)_2$ и другими, при изучении реакций катионов третьей и следующих аналитических групп мы встретимся с более сложными по составу соединениями. Таковы алюмо-калиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, хромово-калиевые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, соль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ и т. п.

Молекулы этих веществ образуются в результате соединения между собой электрически нейтральных молекул более простых по составу солей, например:



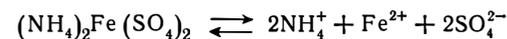
Подобные соединения относят к так называемым *соединениям высшего порядка*. Для анализа важно, как именно происходит ионизация таких соединений. Рассмотрим это на конкретных примерах.

Растворяют в воде немного соли Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, в полученном растворе действием $(NH_4)_2S$ по образованию осадка FeS черного цвета можно обнаружить Fe^{2+} -ионы:

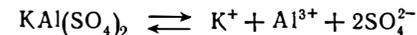


Эта реакция показывает, что в растворе соли Мора присутствуют Fe^{2+} . Точно так же удаются и реакции на NH_4^+ с $NaOH$ (выделение NH_3 при нагревании) и на SO_4^{2-} с $BaCl_2$ (выпадение осадка $BaSO_4$).

Отсюда можно заключить, что диссоциация соли Мора протекает по уравнению:

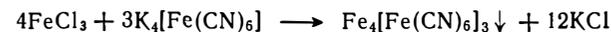


Аналогично происходит и диссоциация алюмо-калиевых квасцов:

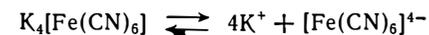


Следовательно, в растворах эти соли диссоциируют с образованием всех тех ионов, которые содержались в соответствующих простых солях, т. е. ведут себя как смеси простых солей.

Однако не всегда соединения высшего порядка диссоциируют так, как описано выше. Например, гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ в растворе при действии $NaHC_4H_4O_6$ дает характерный белый кристаллический осадок $KHC_4H_4O_6$, свидетельствующий о присутствии в растворе K^+ . При действии на другую порцию раствора $(NH_4)_2S$ осадок FeS не образуется. Точно так же не удаются и реакции на CN^- . В то же время $K_4[Fe(CN)_6]$ дает ряд других реакций, которые не свойственны ни Fe^{2+} , ни CN^- , взятым в отдельности. Например, при действии $FeCl_3$ выпадает красивый темно-синий осадок «берлинской лазури» $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$:



Все эти факты свидетельствуют о том, что в растворе $K_4[Fe(CN)_6]$ нет * ни Fe^{2+} , ни CN^- , но присутствуют сложные, или, как говорят, комплексные ионы $[Fe(CN)_6]^{4-}$, имеющие свои собственные реакции, отличные от реакций послуживших для их образования ионов Fe^{2+} и CN^- . Следовательно, диссоциация $K_4[Fe(CN)_6]$ протекает по уравнению:



Это подтверждается также изучением электролиза данной соли, при котором железо в виде комплексного аниона $[Fe(CN)_6]^{4-}$ перемещается не к катоду, а к аноду.

Чтобы отразить указанные свойства, формулу соли пишут в виде $K_4[Fe(CN)_6]$, т. е. заключают группу атомов, образующих комплекс, в квадратные скобки.

Соли, подобные $K_4[Fe(CN)_6]$, относятся к классу комплексных соединений **; ионы или молекулы, образующие комплексный ион, не могут быть обнаружены аналитическими реакциями, характерными для этих ионов.

* Правильнее было бы сказать: *почти нет* ионов Fe^{2+} и CN^- , потому что, как будет показано ниже, и комплексные ионы распадаются на составляющие простые ионы, только степень их ионизации обычно весьма мала.

** Точное определение понятия «комплексное соединение» довольно сложно, поэтому в учебнике не рассматривается.

Такие соединения, как квасцы, часто называют двойными солями, но в сущности «двойные соли» являются комплексными соединениями с чрезвычайно малой прочностью.

Комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ представляет собой соединение положительного иона Fe^{2+} с шестью отрицательными ионами CN^- ; в других случаях вместо отрицательных ионов в состав комплексов могут входить нейтральные молекулы NH_3 , H_2O и некоторых других веществ.

Например, при введении в раствор AgNO_3 аммиака происходит реакция:



Образование комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ подтверждается тем, что некоторые реакции на Ag^+ перестают удаваться. Так, если на раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ подействовать каким-либо хлоридом, то осадок AgCl не выпадает. Также не образуется осадков Ag_3PO_4 и AgBrO_3 при действии Na_2HPO_4 или KBrO_3 и т. д.

§ 51. Строение комплексных соединений

Согласно *координационной теории* Вернера (1893 г.) центральное положение в молекулах комплексных соединений обычно занимает положительный ион, называемый *центральным ионом* или *комплексобразователем*. С ним координированы, т. е. связаны, так называемые *лиганды*, представляющие собой отрицательные ионы или нейтральные молекулы, находящиеся в непосредственной близости от него. Комплексобразователь вместе с лигандами составляет *внутреннюю координационную сферу соединения*. Кроме внутренней сферы в большинстве случаев имеется также *внешняя координационная сфера*, состоящая из отрицательных или положительных ионов.

Ионы внешней сферы связаны с комплексным ионом *ионогенно*, т. е. при растворении вещества в воде они отщепляются в виде свободных ионов. Наоборот, связь между комплексобразователем и лигандами имеет *неионогенный* характер, и вся внутренняя координационная сфера находится в водных растворах в виде комплексного иона. Так, в случае $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ комплексобразователем является Fe^{2+} , лигандами — CN^- . Во внешней координационной сфере находятся K^+ -ионы. Группа $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ является внутренней сферой комплекса.

Заряды комплексных ионов равняются алгебраической сумме зарядов комплексобразователя и лигандов. Так, заряд иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ равен $(+2) + (-6) = -4$.

Здесь уместно будет прежде всего сформулировать такие понятия, как «заряд иона», «степень окисления» и «валентность» эле-

мента. Выше было показано, что в растворах ионы могут быть простыми, т. е. состоять только из одного вида атомов (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , I^- и т. д.) и сложными, т. е. состоять из более чем одного вида атомов. К сложным ионам относятся комплексные ионы, а также анионы кислородсодержащих кислот: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , MnO_4^- , CrO_4^{2-} и т. д. Эти анионы в конечном итоге являются комплексными ионами.

В простых ионах обычно заряд его, а также степень окисления и валентность элемента совпадают. В сложных ионах это не обязательно.

Заряд простого иона показывает, какое число электронов потерял или приобрел атом элемента, образуя данный ион. Например, ионы K^+ , Na^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ имеют заряд $1+$, так как атомы соответствующих элементов потеряли по одному электрону, образуя эти ионы. Ионы Cl^- , Br^- , I^- имеют заряд $1-$, так как атомы соответствующих элементов приобрели по одному электрону, образуя эти ионы.

Сложные ионы имеют также определенный заряд. Так, ионы SO_4^{2-} , SO_3^{2-} и S^{2-} все имеют в растворе заряд $2-$. Но степень окисления серы, входящей в состав этих ионов, различна. В ионе SO_4^{2-} степень окисления серы равна $6+$, в ионе SO_3^{2-} она равна $4+$, а в ионе S^{2-} степень окисления серы равна $2-$, что совпадает с зарядом иона S^{2-} . Точно так же степень окисления железа будет равна $2+$ в простом ионе Fe^{2+} и в сложном ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. В первом случае степень окисления железа совпадает с зарядом простого иона Fe^{2+} и с валентностью железа. Для сложного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ степень окисления железа $2+$; заряд сложного иона $4-$, а валентность железа в данном комплексном соединении равна шести, так как железо координационно связано с шестью группами CN^- , каждая из которых имеет заряд $1-$. Таким образом, валентностью данного элемента в комплексном соединении называют всю сумму связей, которой обладает в данном соединении центральный атом — комплексобразователь.

Если лигандами являются нейтральные молекулы, их присутствие не может, очевидно, отразиться на заряде комплекса. Поэтому его заряд равен в таких случаях заряду комплексобразователя; например, заряд иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ такой же, как и у иона Ag^+ .

О заряде комплекса можно судить также по составу внешней координационной сферы. Найдя же заряд комплекса, легко определить и степень окисления комплексобразователя, если она неизвестна. Так, в комплексном соединении $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ во внешней сфере находятся три однозарядных положительных иона Na^+ , а поскольку вся молекула электронейтральна, заряд комплекса $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ должен равняться $3-$. Ионы NO_2^- , являющиеся

лигандами, несут в общей сложности 6 отрицательных зарядов, значит, комплексообразователь должен иметь заряд, равный $3+$.

Таким образом, степень окисления кобальта в ионе гексанитрокобальтата будет равна $3+$, тогда как валентность его в этом ионе равна шести.

Общее число лигандов, координированных с данным комплексообразователем в комплекс, называется *координационным числом* комплексообразователя. У большинства комплексообразователей (Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{4+} и т. д.) координационное число равно 6. Координационное число 4 наблюдается у ионов Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+} и др. Существуют также комплексы, в которых комплексообразователь может иметь и другие координационные числа, например 2, 3, 8 и т. д.

Координационное число играет в химии комплексных соединений не менее важную роль, чем степень окисления элемента. Знание координационных чисел дает возможность писать формулы различных комплексных соединений. Например, зная, что координационное число Cd^{2+} равно 4, можно заключить, что состав комплексных аммиачных соединений его должен соответствовать формулам $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ и т. д.

Точно так же комплексные цианистые соединения кадмия имеют формулы $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ и т. п., так как соответствующий комплексный ион, содержащий в своем составе положительный двухзарядный ион Cd^{2+} и четыре отрицательных однозарядных иона CN^- , должен быть анионом с двумя отрицательными зарядами.

При известных условиях характерное для данного комплексообразователя максимальное координационное число может не достигаться, причем образуются так называемые *координационно ненасыщенные* соединения.

Как показали исследования*, большое значение имеют концентрационные условия. Например, при реакции между солями железа(III) и роданидами (солями HSCN) комплекс $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, отвечающий максимальному координационному числу Fe^{3+} , образуется лишь при очень большом избытке SCN^- . При меньших концентрациях SCN^- получаются другие комплексы железа с меньшими координационными числами вплоть до $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^{2+}$.

Лигандами в большинстве случаев служат однозарядные отрицательные ионы, а также молекулы, подобные NH_3 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (этиловый спирт) и другие, способные занимать лишь одно координационное место в комплексе. Известны, однако лиганды, которые могут занимать сразу два и больше места.

Такие лиганды называются бидентатными, тридентатными, тетрадентатными и т. д., в зависимости от того, сколько мест во вну-

* Бабко А. К. ЖОХ, 18, 816 (1948); ДАН СССР, 52, 37 (1946).

тренней сфере комплексного соединения данный лиганд может занять.

Способность к образованию комплексов всего сильнее проявляют элементы, расположенные в средней части больших периодов периодической системы элементов Д. И. Менделеева, особенно элементы III, IV и V аналитических групп. Именно катионы металлов этих групп чаще всего играют роль комплексообразователей и дают большое число различных комплексных соединений.

С позиций электронной теории строения материи образование комплексных соединений, не укладывающееся в рамки обычных представлений о валентности, может быть истолковано как результат проявления сил электростатического притяжения, действующих между лигандами и ионом-комплексообразователем.

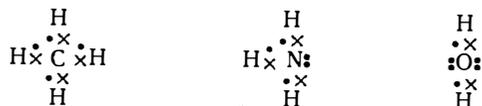
При этом нужно иметь в виду, что силы электростатического притяжения между противоположными зарядами действуют во всех случаях независимо от того, равны или не равны по величине эти заряды. Например, Fe^{2+} -ион, притягивая 2 CN^- -иона, образует с ними электронейтральную молекулу $\text{Fe}(\text{CN})_2$; но и после образования молекулы входящий в состав ее Fe^{2+} -ион сохраняет способность притягивать противоположно заряженные отрицательные ионы. Следовательно, если в растворе содержится *избыток* CN^- , то ион Fe^{2+} притягивает больше двух анионов. Понятно, однако, что удержать он сможет лишь ограниченное число анионов, так как ограничено число мест, которые могут занять ионы CN^- в достаточной близости от иона Fe^{2+} .

С другой стороны, притягиваясь к иону Fe^{2+} , ионы CN^- отталкиваются друг от друга вследствие наличия у них зарядов одинакового знака. Чем больше указанных ионов присоединяется к иону Fe^{2+} , тем больше становится величина этих отталкивающих сил. В конце концов она превысит силы притяжения между ионами Fe^{2+} и CN^- и присоединение дополнительных ионов CN^- станет невозможным. В данном случае это произойдет лишь после того, как к иону Fe^{2+} присоединится 6 ионов CN^- , т. е. после образования комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Теоретическое объяснение валентности и сродства ионов при образовании ими сложных химических соединений на основе электростатических представлений дал немецкий ученый Коссель в 1915—1916 гг. В те же годы американский исследователь Льюис разработал теорию ковалентных связей особенно важную для объяснения образования комплексных соединений, в которых лигандами являются нейтральные молекулы.

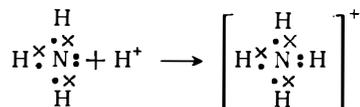
Если лигандами являются нейтральные молекулы такие, как NH_3 , H_2O и т. п., причину их соединения с комплексообразователем можно объяснить тем, что эти молекулы — диполи, вследствие чего они должны ориентироваться по отношению к центральному иону и притягиваться им.

Образование подобных комплексов объясняют также возникновением особого типа ковалентной связи между ионами комплексообразователя и лигандами. Ковалентная связь осуществляется за счет электронных пар, общих для обоих соединяющихся атомов, например:

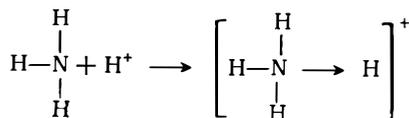


В приведенных схемах электроны, отданные на образование подобных пар атомами водорода, обозначены крестиками, отданные другими указанными в примерах атомами — точками. Из этих схем видно, что каждая электронная пара возникает при участии обоих соединяющихся атомов.

Образование общих электронных пар может, однако, происходить и иначе — за счет только одного из атомов. Например, молекула аммиака, в которой имеется пара «свободных» (т. е. принадлежащих только атому азота) электронов, может соединиться с ионом H^+ путем обобществления этой свободной пары. Образующийся ион аммония, также как и другие аммиакаты, можно рассматривать как комплексный ион. Образование иона аммония можно представить следующей схемой:

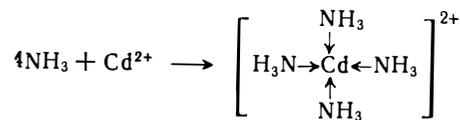


или



Подобная связь, осуществляемая за счет электронной пары, принадлежавшей первоначально одному из соединяющихся атомов и как бы отдаваемой им в общее владение с другим атомом, называется координационной или донорно-акцепторной связью. При этом атом, отдающий электронную пару, называется донором, а атом, получающий ее, — акцептором. Координационную связь схематически изображают в виде стрелки (\rightarrow), направленной от донора к акцептору или пунктирной линией.

За счет возникновения координационных связей может быть объяснено образование и других комплексов, например:



Так же можно истолковать образование различных кристаллогидратов, которые по своим свойствам должны быть причислены к типичным комплексным соединениям, например * $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и т. д.

Известно весьма много комплексных соединений; изучение их имеет большое научное и практическое значение, на что указывал в свое время еще Д. И. Менделеев.

Особенно большое значение для изучения комплексных соединений имеют работы Л. А. Чугаева (см. § 6), который не только сам выполнил ряд классических исследований, но и создал советскую школу химиков, плодотворно работающих в этой области.

Обе приведенные теории (Косселя и Льюиса) не могут в полной мере объяснить существование и строение комплексных соединений. Следующим этапом развития теории координационных соединений явились теория молекулярных орбиталей, которая как бы развивает и углубляет теорию ковалентных связей, и теория строения кристаллического поля, которая основывается на электрохимических представлениях. И, наконец, в последнее время создана теория, объединяющая теорию молекулярных орбиталей и теорию кристаллического поля. Это — теория поля лигандов.

Вопрос о строении комплексных соединений и характере связи в них является предметом изучения неорганической и общей химии и в настоящем учебнике не может быть рассмотрен достаточно подробно **.

§ 52. Устойчивость комплексов

Резкой границы между комплексными соединениями и двойными солями провести нельзя (см. § 50). Экспериментально доказано, что в более концентрированных растворах двойных солей на-

* Поскольку в кристаллогидратах связь между комплексообразователем и молекулами воды осуществляется посредством атомов кислорода, воду здесь принято изображать в виде OH_2 .

** Для более углубленного изучения химии комплексных соединений следует обратиться к руководствам Гринберг А. А. «Введение в химию комплексных соединений». М., «Химия», 1966; Грей Г. Электроны и химическая связь. М., «Мир», 1967; Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Т. I. М., «Мир», 1969; Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М., «Химия», 1971.



Лев Александрович Чугаев

ряду с простыми ионами имеются также и комплексные, например ионы $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ в растворе соли Мора и т. п. С другой стороны, и комплексные ионы не лишены способности ионизировать на соответствующие простые ионы (или ионы и молекулы), в чем нетрудно убедиться на следующих опытах.

Прибавляя к раствору AgNO_3 раствор NH_4OH до появления запаха. Образуется комплексная аммиачная соль серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ вследствие чего из полученного раствора не выпадают осадки AgBrO_3 и AgCl при действии KBrO_3 и KCl . Однако, если на отдельные порции раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ подействовать такими реагентами на ион серебра, как KBr , KI и H_2S , образующими с Ag^+ осадки AgBr (желтоватого цвета), AgI (желтого цвета) и Ag_2S (черного цвета), окажется, что эти реакции удаются также и с раствором $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$.

Таким образом, в двух первых реакциях $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ проявляет типичные свойства комплексных соединений, в трех последних реакциях эта соль ведет себя подобно двойным солям.

Очевидно, факты эти свидетельствуют о том, что в растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ наряду с комплексными ионами $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ находятся также и катионы Ag^+ . Концентрация их, однако, настолько мала, что лишь при действии соответствующих реагентов могут быть достигнуты величины произведений растворимости наиболее малорастворимых солей — AgBr , AgI и Ag_2S , но не достигаются величины произведений растворимости более растворимых солей — AgBrO_3 и AgCl . Следовательно, диссоциация рассматриваемой соли протекает по стадиям:

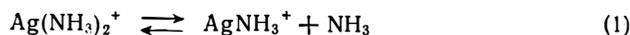
первая стадия



На этой стадии данное соединение ионизирует как сильный электролит, т. е. практически полностью.

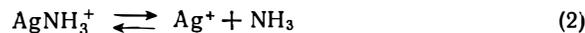
Далее, комплексный ион ионизирует по ступеням:

первая ступень



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

вторая ступень



$$K_{[\text{AgNH}_3]^+} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{AgNH}_3^+]}$$

Диссоциация комплекса идет лишь в незначительной степени и может быть охарактеризована величиной общей константы иони-

зации данного комплекса, которая является произведением констант ионизации по отдельным ступеням. Так, в данном примере

$$K_{\text{нест}} = K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} K_{[\text{AgNH}_3]^+} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

Чем больше величина этой константы, тем сильнее комплекс ионизирует, тем менее он устойчив. Эта константа называется *константой нестойкости* или *константой распада комплекса*.

Обратная величина константы нестойкости называется *константой образования комплекса* или *константой устойчивости*. Между ними существует следующее соотношение:

$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}}$$

У разных комплексов константы нестойкости имеют различные значения*.

Например, константа нестойкости комплекса $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$ равна $1,5 \cdot 10^{-9}$, а комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ равна $1,4 \cdot 10^{-20}$. Таким образом, комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ является наименее устойчивым, а комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ наиболее устойчивым из указанных трех комплексных ионов серебра.

Зная константы нестойкости различных комплексов, можно теоретически вычислить концентрацию соответствующих простых ионов в растворах комплексных солей.

Пример. Найти концентрацию Ag^+ в 0,01 М растворах: а) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$; б) $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

Решение. Обозначив искомого концентрацию Ag^+ через x , из уравнения ионизации комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ находим:

$$[\text{NH}_3] = 2x; \quad [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,01 - x \approx 0,01$$

поскольку степень ионизации комплекса незначительна. Следовательно, можно написать:

$$K_{\text{нест}} = \frac{x(2x)^2}{0,01} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

откуда

$$x = [\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{5,8 \cdot 10^{-10}}{4}} = 5,25 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}$$

Аналогично проводят вычисление и для комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$:

$$K_{\text{нест}} = \frac{x(2x)^2}{0,01} = 1,4 \cdot 10^{-20}$$

$$x = [\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{1,4 \cdot 10^{-22}}{4}} = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ г-ион/л}$$

* См. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959; Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., «Химия», 1971.

Приведенный пример вычисления показывает, что при одинаковых молярных концентрациях растворы комплексных солей содержат соответствующие простые ионы в тем большей концентрации, чем больше константа нестойкости комплекса. Так, комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ с большей константой нестойкости ($5,8 \cdot 10^{-8}$) содержится в $0,01 \text{ M}$ растворе приблизительно в 16 600 раз больше Ag^+ , чем комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ с значительно меньшей величиной $K_{\text{нест}}$ ($1,4 \cdot 10^{-20}$). Эта разница концентраций Ag^+ должна, конечно, сказаться при реакциях. Нужно ожидать, что с уменьшением концентрации Ag^+ будет удаваться тем меньшее число реакций осаждения с данным ионом, чем для большего числа малорастворимых солей серебра произведение растворимости окажется недостижимым. Эти теоретические соображения в полной мере оправдываются на опыте.

Избыток комплексообразующего реагента имеет огромное значение при растворении малорастворимых соединений. Например, в зависимости от концентрации в растворе $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ могут образовываться комплексные ионы различного состава и различной устойчивости: для иона $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ $K_{\text{нест}} = 1,5 \cdot 10^{-9}$; для иона $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ $K_{\text{нест}} = 3,5 \cdot 10^{-14}$; для иона $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ $K_{\text{нест}} = 9,3 \cdot 10^{-15}$.

Проведем сравнительный расчет, какая концентрация BrO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- и S^{2-} нужна для того, чтобы образовались осадки AgBrO_3 , AgCl , AgBr , AgI и Ag_2S из чистого раствора соли серебра и из растворов некоторых комплексных ионов его, содержащих избыток соответствующего лиганда.

Предположим, в растворе соли серебра $[\text{Ag}^+] = 10^{-2} \text{ г-ион/л}$.

Используя произведения растворимости соответствующих соединений, получим:

$$[\text{BrO}_3^-] > \frac{5,5 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}} \approx 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{Cl}^-] > \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{10^{-2}} \approx 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{Br}^-] > \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{10^{-2}} \approx 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{I}^-] > \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{10^{-2}} \approx 8,3 \cdot 10^{-15} \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{S}^{2-}] > \frac{6,3 \cdot 10^{-50}}{(10^{-2})^2} \approx 6,3 \cdot 10^{-46} \text{ г-ион/л}$$

Таким образом, достаточно присутствия в растворе иона S^{2-} в концентрации $> 6,3 \cdot 10^{-46} \text{ г-ион/л}$, чтобы из раствора соли серебра, в котором $[\text{Ag}^+] = 10^{-2} \text{ г-ион/л}$, образовался осадок Ag_2S .

Если проводить подобный расчет для комплексного соединения серебра, который содержит определенное количество соответствующего

щего лиганда, надо из константы нестойкости комплексного иона рассчитать концентрацию Ag^+ и затем, используя произведение растворимости соответствующего малорастворимого соединения, узнать, какова должна быть в растворе минимальная концентрация осаждающего иона. Например, для комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

Предположим, что равновесные концентрации $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и NH_3 равны 10^{-2} г-ион/л , тогда $[\text{Ag}^+] = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/л}$.

Отсюда находим, что для образования осадков концентрации осаждающих ионов соответственно должны быть:

$$[\text{BrO}_3^-] > \frac{5,5 \cdot 10^{-5}}{5,8 \cdot 10^{-6}} \approx 9,5 \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{Cl}^-] > \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{5,8 \cdot 10^{-6}} \approx 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{Br}^-] > \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{5,8 \cdot 10^{-6}} \approx 9,1 \cdot 10^{-8} \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{I}^-] > \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{5,8 \cdot 10^{-6}} \approx 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{S}^{2-}] > \frac{6,3 \cdot 10^{-50}}{(5,8 \cdot 10^{-6})^2} \approx 1,8 \cdot 10^{-39} \text{ г-ион/л}$$

Константа нестойкости комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ равна:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = 1,4 \cdot 10^{-20}$$

Полагая, что концентрации этого комплексного соединения и лиганда в растворе равны 10^{-2} г-ион/л , находим:

$$[\text{Ag}^+] = 1,4 \cdot 10^{-18} \text{ г-ион/л}$$

Тогда для осаждения соответствующих малорастворимых соединений концентрации осаждающих ионов должны быть равны:

$$[\text{BrO}_3^-] > \frac{5,5 \cdot 10^{-5}}{1,4 \cdot 10^{-18}} \approx 3,9 \cdot 10^{13} \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{Cl}^-] > \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1,4 \cdot 10^{-18}} \approx 1,3 \cdot 10^8 \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{Br}^-] > \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{1,4 \cdot 10^{-18}} \approx 3,8 \cdot 10^5 \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{I}^-] > \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{1,4 \cdot 10^{-18}} \approx 5,9 \cdot 10^1 \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{S}^{2-}] > \frac{6,3 \cdot 10^{-50}}{(1,4 \cdot 10^{-18})^2} \approx 3,2 \cdot 10^{-14} \text{ г-ион/л}$$

Для тиосульфатных комплексов серебра необходимая концентрация осаждающего иона будет изменяться в зависимости от того, какого состава комплексный ион имеется в растворе.

Например, если в растворе комплексный ион $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ и лиганд $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ содержатся в концентрации 10^{-2} г-ион/л, из значения константы нестойкости этого комплексного иона

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-]} = 1,5 \cdot 10^{-9}$$

находим:

$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{нест}} = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ г-ион/л}$$

Тогда концентрации осаждающих ионов должны быть соответственно:

$$[\text{BrO}_3^-] > \frac{5,5 \cdot 10^{-5}}{1,5 \cdot 10^{-9}} \approx 3,7 \cdot 10^4 \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{Cl}^-] > \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1,5 \cdot 10^{-9}} \approx 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{Br}^-] > \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{1,5 \cdot 10^{-9}} \approx 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{I}^-] > \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{1,5 \cdot 10^{-9}} \approx 5,5 \cdot 10^{-8} \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{S}^{2-}] > \frac{6,3 \cdot 10^{-50}}{(1,5 \cdot 10^{-9})^2} \approx 2,8 \cdot 10^{-32} \text{ г-ион/л}$$

Для раствора комплексного иона $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ при тех же условиях, используя константу нестойкости этого иона ($K_{\text{нест}} = 9,3 \cdot 10^{-15}$) и подставляя соответствующие числовые значения, находим:

$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{нест}} \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^3} = 9,3 \cdot 10^{-11} \text{ г-ион/л}$$

Тогда концентрации осаждающих ионов должны быть равны:

$$[\text{BrO}_3^-] > \frac{5,5 \cdot 10^{-5}}{9,3 \cdot 10^{-11}} \approx 5,9 \cdot 10^5 \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{Cl}^-] > \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{9,3 \cdot 10^{-11}} \approx 1,9 \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{Br}^-] > \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{9,3 \cdot 10^{-11}} \approx 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{I}^-] > \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{9,3 \cdot 10^{-11}} \approx 8,9 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{S}^{2-}] > \frac{6,3 \cdot 10^{-50}}{(9,3 \cdot 10^{-11})^2} \approx 7,3 \cdot 10^{-30} \text{ г-ион/л}$$

Результаты этих расчетов, сопоставленные в табл. 16, показывают, что из растворов указанных комплексных соединений в присутствии даже небольшого избытка лиганда (10^{-2} г-моль/л) ионы бромата практически не могут выделять осадка AgBrO_3 . Для этого потребовалась бы весьма большая концентрация ионов BrO_3^- .

Таблица 16. Минимальная концентрация иона реагента, необходимая для образования осадка из 0,01 М растворов комплексных соединений серебра в присутствии 0,01 г-ион избытка лиганда

Реагент (ион, образующий осадок с ионом серебра)	Ион серебра				Образующий осадок с ионом реагента
	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $K_{\text{нест}} = 1,4 \cdot 10^{-20}$	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ $K_{\text{нест}} = 9,3 \cdot 10^{-15}$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ $K_{\text{нест}} = 5,8 \cdot 10^{-8}$	Ag^+ 0,01 М раствор простой соли	
BrO_3^-	$\geq 3,9 \cdot 10^{13}$	$\geq 5,9 \cdot 10^5$	$\geq 9,5$	$\geq 5,5 \cdot 10^{-3}$	AgBrO_3 ПР = $5,5 \cdot 10^{-5}$
Cl^-	$\geq 1,3 \cdot 10^8$	$\geq 1,9$	$\geq 3,1 \cdot 10^{-5}$	$\geq 1,8 \cdot 10^{-8}$	AgCl ПР = $1,78 \cdot 10^{-10}$
Br^-	$\geq 3,8 \cdot 10^5$	$\geq 5,7 \cdot 10^{-3}$	$\geq 9,1 \cdot 10^{-8}$	$\geq 5,3 \cdot 10^{-11}$	AgBr ПР = $5,3 \cdot 10^{-13}$
I^-	$\geq 5,9 \cdot 10^1$	$\geq 8,9 \cdot 10^{-7}$	$\geq 1,4 \cdot 10^{-11}$	$\geq 8,3 \cdot 10^{-15}$	AgI ПР = $8,3 \cdot 10^{-17}$
S^{2-}	$\geq 3,2 \cdot 10^{-14}$	$\geq 7,3 \cdot 10^{-30}$	$\geq 1,9 \cdot 10^{-39}$	$\geq 6,3 \cdot 10^{-46}$	Ag_2S ПР = $6,3 \cdot 10^{-50}$

Для Cl^- , Br^- и I^- минимальная концентрация, необходимая для выпадения осадков AgCl , AgBr или AgI из раствора данного комплекса, уменьшается в соответствии с уменьшением величины ПР этих соединений.

Для образования осадка Ag_2S нужна настолько ничтожная концентрация S^{2-} , что из растворов всех рассмотренных комплексных соединений серебра этот сульфид выпадает. Иначе говоря, практически любой избыток лиганда не может перевести в раствор сульфид серебра Ag_2S . Осадки же AgI , AgBr и тем более AgCl сравнительно легко растворяются при действии тиосульфата натрия соответствующей концентрации.

Из всего сказанного видно, что поведение комплексных солей при реакциях осаждения определяется главным образом соотношением между константами нестойкости комплекса и произведения

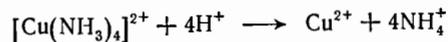
растворимости осаждаемого соединения. Чем больше $K_{\text{нест}}$ и меньше произведение растворимости, тем больше оснований ожидать, что осадок будет образовываться, и наоборот*.

На течение реакций осаждения сильно влияет присутствие в растворе избытка ионов (или неионизированных молекул), входящих в качестве лигандов в состав данного комплекса. Так, если к раствору комплексной соли $\text{Na}[\text{AgS}_2\text{O}_3]$ прибавить $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, то введенные с ним одноименные ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ понизят степень ионизации комплекса, а следовательно, и концентрацию Ag^+ в растворе. Подсчет показывает, что именно вследствие наличия небольшого избытка** $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ раствор не дает осадка при действии KBr . Наоборот, не будь этого избытка, осадок AgBr должен был бы образоваться.

В рассмотренных выше реакциях осаждения происходило разрушение комплексов вследствие связывания комплексобразователя и возникновения малорастворимых веществ. Подобное же разрушение комплексов может являться также результатом образования каких-либо еще более прочных комплексов. Например, при действии KCN на раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ произойдет реакция:



Комплексы могут разрушаться в результате связывания соответствующих лигандов. Так, если на раствор комплексной соли меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, имеющей темно-синюю окраску, действовать какой-либо кислотой, например H_2SO_4 , то окраска изменится в бледно-голубую. Переход окраски зависит от того, что вызывающие темно-синюю окраску ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ разрушаются при взаимодействии молекул NH_3 с ионами водорода. Это приводит к образованию более устойчивых комплексных ионов NH_4^+ , появляющаяся бледно-голубая окраска раствора обусловлена наличием Cu^{2+} -ионов:



Подкисление раствора может вызвать разрушение комплексов, лигандами которых являются анионы очень слабых кислот, вследствие образования молекул соответствующей малоионизированной кислоты. Это наблюдается, например, в случае комплексов, образованных катионами тяжелых металлов, с некоторыми органиче-

* Конечно, это положение справедливо только, если постоянны концентрации реагента и комплексного соединения, т. е. постоянны условия проведения опыта.

** Избыток $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ вводится при получении $\text{Na}[\text{AgS}_2\text{O}_3]$.

скими соединениями кислотного характера (например, фенолами, диметилглиоксимом, красителями типа ализарина и т. п.).

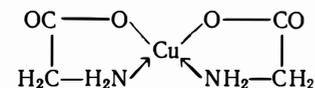
Из сказанного следует, что принципиального различия между двойными и комплексными солями не существует. Оба данных типа соединений представляют собой лишь крайние случаи соединений высшего порядка, между которыми в действительности имеются все переходы от практически полной ионизации до практически полного отсутствия ее.

§ 53. Внутрикислотные соединения. Поликислоты и полисульфиды

Комплексные соединения, образуемые различными катионами с органическими реагентами, относятся обычно к типу так называемых внутрикислотных (хелатные) солей и имеют большое значение для аналитической химии.

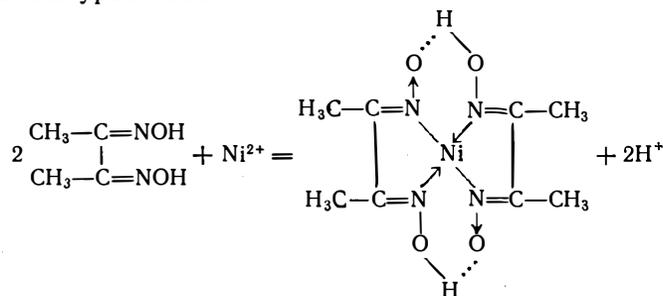
Впервые органические соединения в неорганическом анализе были применены М. А. Ильинским, предложившим в 1884 г. α -нитрозо- β -нафтол для обнаружения кобальта. Однако широкое распространение органические соединения получили лишь после исследований П. А. Чугаева. В 1905 г. им был предложен органический реагент диметилглиоксим, являющийся и сейчас лучшим реагентом на Ni^{2+} .

Солеобразующие свойства органических соединений зависят от присутствия в их молекулах определенных атомных групп, обладающих кислотными свойствами. Таковыми группами являются: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $=\text{NOH}$, $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и др. Атомы водорода, входящие в них, могут при известных условиях замещаться ионом металла. Если же наряду с одной из подобных групп в молекуле органического соединения присутствует другая группа, играющая роль лиганда для данного катиона, то катион, замещая атом водорода в кислотной группе, может образовывать координационную связь с группой лиганда. Получающиеся при этом соли называются внутрикислотными. Простейшим примером внутрикислотной соли может служить гликоколят меди, т. е. медная соль аминокислотной кислоты (гликоколя $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$), содержащей кроме кислотной группы $-\text{COOH}$ еще группу $-\text{NH}_2$, способную к координации с Cu^{2+} -ионом. Строение гликоколята меди отвечает формуле:



Здесь Cu^{2+} -ион обладает всеми свойствами иона с полностью замещенными координационными местами. Подобной внутрикислотной солью является соединение Ni^{2+} с диметилглиоксимом.

Реакция образования диметилглиоксимата никеля может быть представлена уравнением:

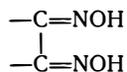


Таким образом, наряду с замещением двух атомов водорода в кислотных группах $=\text{NOH}$ двух молекул диметилглиоксима, Ni^{2+} -ион соединяется также координационной связью с атомами азота еще двух указанных групп.

Из приведенных примеров видно, что молекулы внутрикомплексных солей имеют циклическое (кольцеобразное) строение*. Внутрикомплексные соединения важны для анализа, потому что обычно они малорастворимы в воде, имеют яркую окраску и весьма слабо ионизируют.

Очень существенно то, что при образовании внутрикомплексных солей часто весьма резко проявляются индивидуальные свойства катионов, остающиеся невыявленными при обычном солеобразовании. Это обстоятельство способствует специфичности действия органических реагентов.

Опыт показывает, что характерные, окрашенные в большинстве случаев в красный цвет, осадки с Ni^{2+} дает не только диметилглиоксим, но и другие органические соединения (диоксими), молекула которых содержит группу



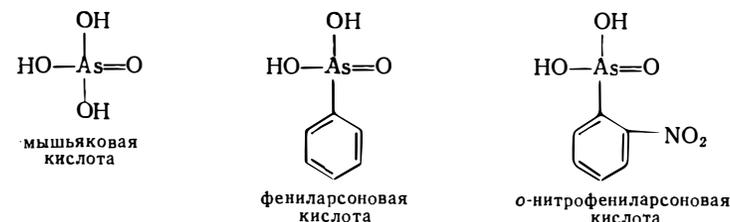
Эта группа является специфической для Ni^{2+} . Существуют подобные же специфические группы и для многих других ионов.

На аналитические свойства реагентов, содержащих данную специфическую группу, оказывают известное влияние также и те радикалы, с которыми она связана. Поэтому, меняя эти радикалы, удается иногда значительно улучшить свойства реагентов в сторону повышения чувствительности или специфичности.

* Комплексные соединения, имеющие циклическую структуру, называют хелатами (или клешневидными соединениями). Частным случаем их являются внутрикомплексные соединения. Наиболее устойчивы внутрикомплексные соединения с пяти- и шестичленными кольцами.

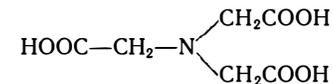
При огромном количестве органических соединений и возможности самыми разнообразными способами изменять строение и состав их молекул, путем введения тех или иных групп, оказывается возможным создание новых специфических и весьма чувствительных реагентов на различные ионы.

Поясним это следующим примером, заимствованным из работ В. И. Кузнецова и И. П. Алимарина. Мышьяковая кислота осаждает в кислой среде большинство металлов в степени окисления 3+ и 4+. Если одну из гидроксильных групп этой кислоты заместить остатком бензола (т. е. фенолом $-\text{C}_6\text{H}_5$), получим феноларсоновую кислоту, обладающую большей избирательной способностью. Она осаждает в присутствии минеральных кислот только ионы циркония, гафния, олова (IV), ниобия, тантала и титана (неполно). Если в молекуле феноларсоновой кислоты заместить нитрогруппой ($-\text{NO}_2$) атом водорода бензольного ядра, находящийся в ортоположении*, то получим о-нитрофеноларсоновую кислоту, представляющую собой весьма специфический реагент на Sn^{IV} (осаждает в присутствии соляной и винной кислот только этот элемент);

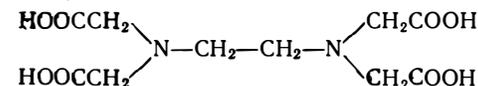


В аналитической химии широко применяются реагенты, дающие возможность обнаруживать многие катионы дробным путем, а также реагенты, образующие комплексные соединения с большинством катионов, т. е. имеющие как бы универсальный характер. К таким универсальным осадителям, осаждающим при различных значениях pH все катионы, кроме катионов щелочных металлов, относится, например, о-оксихинолин $\text{C}_9\text{H}_8\text{NOH}$.

Широкое применение получили также органические вещества, образующие с большинством катионов прочные растворимые комплексы. Эти вещества получили общее название комплексонов. Комплексоны представляют собой многоосновные органические кислоты (или их соли), содержащие аминогруппы (аминокислоты). Например:



и этилендиаминтетрауксусная кислота:



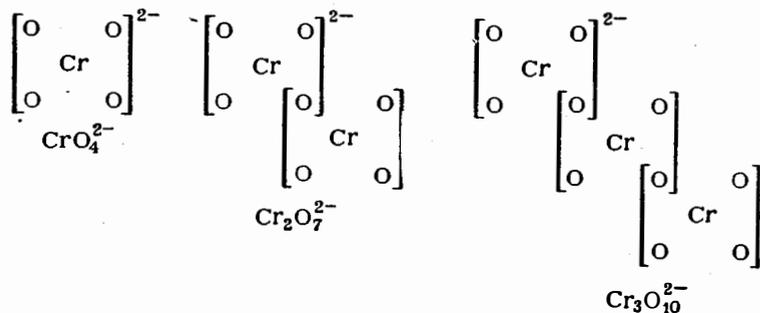
Двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), или комплексон III (трилон Б), образует растворимые комплексы со всеми двух-, трех- и четырехзарядными катионами при различных значениях pH раствора. Это

* Т. е. у атома С, смежного с тем, который соединен с остатком мышьяковой кислоты.

свойство может быть использовано для разделения катионов и для аналитической «маскировки».

Особенно большое применение комплексоны получили в настоящее время в количественном анализе*.

Особый тип комплексных соединений представляют собой поликислоты. Они являются кислородными кислотами, в которых часть или все атомы кислорода заменены анионами кислот**. Например, в ионе CrO_4^{2-} (который сам является комплексным ионом) можно заменить атомы кислорода теми же ионами CrO_4^{2-} и получить, таким образом, различные полихромовые кислоты:



Такие кислоты, в которых кислород заменен анионами той же кислоты, называются *изополикислотами*.

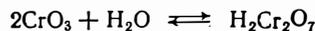
В некоторых случаях кислород аниона заменяется анионами других кислот. Например, фосфорная кислота H_3PO_4 способна давать аммонийную соль состава $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Как видно, кислород фосфорной кислоты замещается сложными анионами молибденовой кислоты. Аналогичное соединение дает и мышьяковая кислота: $(\text{NH}_4)_3[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

В отличие от изополикислот эти соединения называются *гетерополикислотами****. В состав гетерополикислот в качестве комплексообразователей часто входят Si и B, а в качестве лигандов — анионы вольфрамовой, ванадиевой и других кислот.

Полисульфиды, например $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ или $\text{NH}_4\text{—S—S—NH}_4$, представляют собой аналоги перекисей и тоже являются окислителями. В отличие от кислородных цепей цепи, образованные серой, не-

* См. Пржибил. Комплексоны в химическом анализе. М., Издатинлит, 1960; Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. Комплексоны. М., «Химия», 1970.

** Поликислоты можно себе представить и как соединения нескольких молекул кислотного ангидрида с водой, например:



*** «Изо» означает одинаковый, однородный; «гетеро» — неодинаковый, неоднородный.

сколько более устойчивы. Возможно существование полисульфидов до Me_2S_9 . Их можно себе представить как комплексные соединения $\text{Me}_2[\text{S} \dots \text{S}_n]$.

§ 54. Значение комплексных соединений для анализа

В результате образования комплексов многие реакции ионов, входящих в состав комплексных соединений, перестают удаваться. Это обстоятельство необходимо учитывать при анализе, так как иначе он может дать неверные результаты.

Так, органические соединения, в молекуле которых содержится группа $>\text{CHOH}$, например различные сахара, винная и лимонная кислоты, глицерин и т. п., образуют комплексы со многими катионами, которые вследствие этого перестают осаждаться OH^- -ионами и некоторыми другими реагентами, применяемыми при анализе. Поэтому прежде чем приступить к анализу, необходимо удалить органические вещества из анализируемого объекта, тем более, что они могут оказаться защитными коллоидами, препятствующими коагуляции некоторых осадков.

Образование комплексов может, однако, не только быть помехой при анализе, но и чрезвычайно облегчить его. Приведем примеры.

1. Присутствие в растворе Fe^{3+} нередко мешает обнаружению ряда других ионов (Co^{2+} , Ti^{IV} и т. п.). В этих случаях вместо того, чтобы удалять Fe^{3+} в виде какого-либо малорастворимого соединения, например $\text{Fe}(\text{OH})_3$, удобнее при обнаружении соответствующего иона связать Fe^{3+} в прочный комплекс прибавлением винной или лимонной кислоты. Таким способом будет достигнуто сильное понижение концентрации Fe^{3+} в растворе, и он уже не помешает обнаружению интересующих нас ионов.

Вместо винной или лимонной кислоты можно прибавлять фосфорную кислоту или фторид аммония, с которыми Fe^{3+} образует комплексы $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ и $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

2. При систематическом ходе анализа катионов IV группы Cu^{2+} и Cd^{2+} после отделения других катионов оказываются в растворе. Самой характерной реакцией Cd^{2+} -иона, заключающейся в образовании ярко-желтого осадка CdS при действии H_2S , мешает Cu^{2+} , так как Cu^{2+} образует с H_2S черный осадок CuS . Поэтому Cu^{2+} необходимо из раствора удалить. Это может быть достигнуто, например, восстановлением Cu^{2+} до металлической меди металлами Al, Zn или Fe, которые в кислой среде Cr^{2+} не восстанавливают. Гораздо проще, однако, связать ионы Cu^{2+} и Cd^{2+} в растворимые комплексные* цианиды $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ и $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ прибавлением

* При образовании комплекса $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ ион Cu^{2+} восстанавливается до Cu^+ . Уравнения реакций см. в § 72, п. 7.

к раствору KCN. При этом концентрация ионов меди в растворе настолько понижается, что произведение растворимости сульфида меди уже не может быть достигнуто. Наоборот, менее устойчивый ион $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ дает достаточно Cd^{2+} -ионов для того, чтобы при действии H_2S выпал осадок CdS .

Таким образом, не специфическая реакция на Cd^{2+} с H_2S становится достаточно специфической, если проводить ее в присутствии KCN.

3. Еще большего упрощения в ходе анализа катионов IV группы можно достигнуть, прибавляя к раствору, содержащему катионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} и Pb^{2+} , глицерин $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, с которым все эти катионы, за исключением Cd^{2+} , образуют комплексы, не разлагаемые щелочами. Если после прибавления глицерина подействовать на раствор едким натром, то Cd^{2+} будет осажден в виде $\text{Cd}(\text{OH})_2$, а остальные катионы могут быть обнаружены характерными реакциями в отдельных порциях раствора, поскольку находящиеся в растворе глицериновые комплексы создают достаточные для течения этих реакций концентрации соответствующих простых ионов (или могут в случае необходимости быть разрушены прибавлением кислоты).

Рассмотренный прием связывания мешающих ионов (Fe^{3+} , Cu^{2+} и т. п.) в достаточно прочные комплексы, так называемая «маскировка», часто применяется в анализе и имеет большое практическое значение, так как позволяет обнаруживать многие ионы дробным путем там, где иначе это было бы невозможно.

Еще в большей мере значение комплексных соединений для анализа обусловлено тем обстоятельством, что реакции образования комплексных соединений являются нередко весьма чувствительными и специфическими на отдельные ионы. Часто сами комплексные ионы являются чувствительными и специфическими реагентами.

Так, ион Fe^{3+} можно обнаружить по образованию синего осадка «берлинской лазури» $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ при действии реагента $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или по образованию красных растворимых комплексов различного состава при действии роданид-иона.

Ион Cu^{2+} можно обнаружить по образованию бурого осадка $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или по образованию синего аммиачного растворимого комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Ион Co^{2+} легко обнаружить по образованию растворимого роданидного комплекса или нерастворимого комплексного соединения $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ синего цвета.

Ион Ni^{2+} , как уже указывалось выше, дает очень характерное розовое соединение с диметилглиоксимом.

Таких примеров можно привести множество. Почти на все катионы имеются чувствительные реагенты, которые дают комплексные соединения, обладающие характерными свойствами.

Говоря о значении комплексных соединений в анализе, необходимо отметить также влияние комплексообразования на кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений, входящих в комплекс.

Если анион какой-либо слабой кислоты связывается в комплекс, то связь его с H^+ ослабляется и получается более сильная кислота, чем исходная. Так, кислотные свойства щавелевой кислоты значительно усиливаются в присутствии Mg^{2+} , связывающего анионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в комплекс. Кислотные свойства борной кислоты H_3BO_3 также усиливаются в присутствии глицерина, маннита или глюкозы и т. д.

Если к раствору соли алюминия прибавить какой-либо фторид, то образуется настолько прочный комплекс $[\text{AlF}_6]^{3-}$, что образование гидроокиси алюминия становится невозможным. Соответственно этому степень гидролиза соли алюминия уменьшается. Подобных примеров можно было бы привести много.

Окислительно-восстановительные свойства соединений также изменяются в результате комплексообразования. Обычно химическая активность окислителей (или восстановителей) при этом уменьшается вследствие понижения концентрации их в растворе. Так, Fe^{3+} теряет способность окислять I^- до I_2 при добавлении какого-либо фторида вследствие образования комплекса $[\text{FeF}_6]^{3-}$. Точно так же восстановительная способность щавелевой кислоты настолько понижается в присутствии избытка молибденовой кислоты, образующей со щавелевой кислотой комплекс, что перманганат калия ее не окисляет.

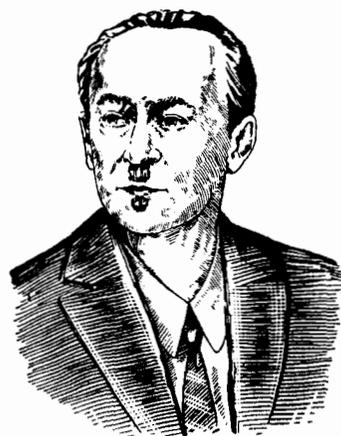
Известны, однако, случаи повышения окислительной способности соединений в результате комплексообразования, чем иногда пользуются в анализе. Например, Mo^{VI} , входящий в состав молибденовой кислоты $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и нормальных молибдатов, не окисляет органический реагент бензидин $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$, но после образования комплексной фосфорномолибденовой кислоты бензидин легко окисляется.

Напомним, наконец, что образование комплексов может быть использовано еще и для перевода некоторых малорастворимых соединений в раствор (см. § 34)*.

§ 55. Реакции окисления — восстановления

Как известно, под окислением первоначально понимали процессы присоединения к веществу кислорода или отнятия от него

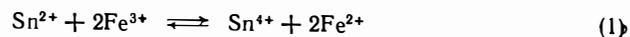
* Более подробно о значении и применении комплексных соединений в анализе см. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев, Изд.-во АН УССР, 1955.



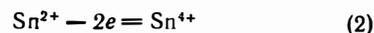
Лев Владимирович Писаржевский

процессы, при которых наблюдается переход электронов от одних атомов или ионов к другим.

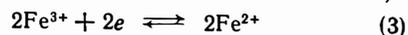
Такова, например, реакция:



Сущность происходящих здесь изменений заключается в том, что Sn^{2+} -ионы теряют два электрона, превращаясь в Sn^{4+} -ионы. Схематически это можно представить уравнением:



Потерянные ионами Sn^{2+} электроны переходят к двум ионам Fe^{3+} , уменьшая их заряд (и степень окисления железа):



Опытом можно доказать, что при рассматриваемой реакции действительно происходит переход электронов. Поместив 0,1 M растворы FeCl_3 и SnCl_2 , подкисленные HCl для повышения электропроводности и подавления гидролиза этих солей, в отдельные стаканы 1 и 2 (рис. 46), соединяют эти стаканы так называемым «электролитическим ключом», т. е. U-образной трубкой 3, заполненной раствором KCl , через которую ионы могли бы диффундировать из одного стакана в другой. В каждый из растворов погружают платиновые электроды и со-

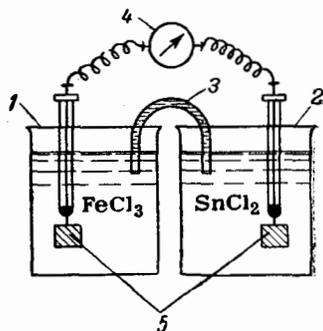


Рис. 46. Гальванический элемент:

1, 2 — стаканы; 3 — «электролитический ключ»; 4 — вольтметр; 5 — платиновые электроды.

водорода, а под восстановлением — обратные процессы. Однако существует немало реакций, в которых ни кислород, ни водород, не участвуют и которые тем не менее должны быть отнесены к окислительно-восстановительным процессам. Понятия «окисление» и «восстановление» получили вполне четкое определение благодаря современной электронной теории строения материи. Впервые применил эту теорию в области химических явлений Л. В. Писаржевский, сформулировавший современные воззрения на окислительно-восстановительные процессы в 1913 г.

С точки зрения электронной теории под реакциями окисления — восстановления понимают все химические

единяют их между собой медной проволокой (проводником первого рода), включив в цепь чувствительный вольтметр 4. Отклонение стрелки вольтметра покажет, что во внешней цепи полученного гальванического элемента возник электрический ток, и позволит установить направление его. В данном случае электроны перемещаются от сосуда 2 с раствором SnCl_2 к сосуду 1 с раствором FeCl_3 . Если через некоторое время испытать эти растворы соответствующими реагентами, то окажется, что в растворе SnCl_2 появились Sn^{4+} -ионы, а в растворе FeCl_3 — Fe^{2+} -ионы.

Это свидетельствует о том, что действительно в сосудах 2 и 1 происходят процессы, изображенные выше уравнениями (2) и (3), и наблюдается переход электронов от Sn^{2+} к Fe^{3+} . Если эти уравнения почленно суммировать, получим общее уравнение реакции (1), происходящей в гальваническом элементе.

Ионы Cl^- при работе гальванического элемента не претерпевают изменений, а лишь перемещаются из сосуда 1 в сосуд 2 через трубку 3, осуществляя перенос тока во внутренней цепи.

Электрический ток возникает и при других окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в гальваническом элементе.

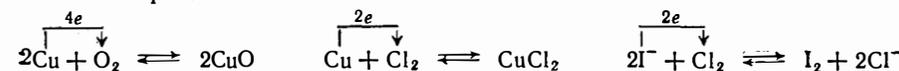
Каждый из таких элементов обладает определенной электродвижущей силой (э. д. с.), которая является мерой стремления участвующих в реакции веществ к перераспределению электронов.

Поскольку кислород является типичным элементом, атомы которого стремятся присоединять электроны, атомы или молекулы, взаимодействующие с кислородом (т. е. окисляющиеся) отдают ему свои электроны.

Исходя из этого, под окислением понимают все те химические процессы, которые сопровождаются потерей соответствующими атомами, молекулами или ионами электронов. Восстановление как процесс, обратный окислению, характеризуется присоединением электронов.

В рассмотренной выше реакции Sn^{2+} -ионы окислялись до Sn^{4+} , а Fe^{3+} -ионы восстанавливались до Fe^{2+} .

Приведем еще несколько примеров окислительно-восстановительных процессов*:



Потеря электронов окисляющимися атомами, входящими в состав ионов или молекул, влечет за собой возрастание их положительных зарядов. В приведенных примерах атомы меди, окисляясь, превращаются в ионы меди (II); ионы олова (II), потеряв еще два электрона, переходят в ионы олова (IV); ионы I^- , потеряв один электрон, переходят в электронейтральный иод I_2 и т. д.

* Стрелками показан переход электронов при реакции.

В отличие от этого при восстановлении — процессе, обратном окислению, происходит приобретение электронов, приводящее к уменьшению степени окисления элемента в атомах, ионах или молекулах. Например, при последовательном восстановлении серы в SO_4^{2-} -ионах могут образовываться SO_3^{2-} -ионы, свободная сера S и S^{2-} -ионы, как это уже указывалось раньше (см. стр. 275).

В растворах не существуют простые положительные ионы, имеющие заряд больше $3+$. Эти ионы либо гидратируются, образуя аквакомплексы, либо дают комплексы с анионами тех кислот, которые присутствуют в растворе (например, $[\text{SnCl}_5]^-$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ и др.). Но для упрощения написания окислительно-восстановительных реакций эти ионы изображаются как простые ионы (например, Sn^{4+}). Нужно однако, помнить, что это не соответствует действительному состоянию иона в растворе.

Поскольку электроны при реакциях не остаются свободными, а лишь переходят от одних атомов, молекул или ионов к другим, окисление одних веществ всегда сопровождается восстановлением других. Один без другого эти процессы немислимы.

То вещество, которое вызывает окисление какого-либо другого вещества, само восстанавливаясь при этом, называется *окислителем*. Наоборот, вещество, окисляющееся при реакции и тем самым вызывающее восстановление другого вещества, называется *восстановителем*.

Из всего сказанного выше ясно, что в реакциях окисления — восстановления роль *окислителя* заключается в *присоединении электронов, отнимаемых им у окисляемого вещества*. Наоборот, *восстановитель, т. е. окисляющееся вещество, отдает их*.

Так как электроны не остаются свободными, *число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, полученных окислителем*. Это обстоятельство может быть использовано для нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. О числе потерянных или присоединенных электронов судят по изменению степени окисления соответствующих элементов при реакции. Степень окисления их можно обычно установить, исходя из следующих положений.

1. Водород и металлы при окислительно-восстановительных реакциях почти всегда теряют электроны. Степень окисления водорода обычно равна единице, и ион его имеет один положительный заряд.

2. Кислород обычно приобретает два электрона, т. е. степень восстановления его равна двум (исключения из этого правила встречаются крайне редко).

3. Остальные элементы могут иметь как положительные, так и отрицательные заряды в зависимости от того, какие ионы данный элемент образует.

4. Сумма зарядов элементарных частиц, составляющих молекулу, равна нулю, т. е. молекула электронейтральна. Заряд атомов элементов также равен нулю.

В качестве примера найдем степень окисления азота в молекуле HNO_3 . Степень окисления одного атома водорода равна единице, т. е. им потерян один электрон; степень восстановления каждого атома кислорода равна двум; значит тремя атомами кислорода приобретено шесть электронов.

Поскольку молекулы электронейтральны, одним атомом азота должно быть отдано пять электронов.

5. Разность между количествами потерянных и приобретенных электронов различными видами атомов в сложном ионе определяют его валентность и число зарядов.

Например, в сложном ионе SO_4^{2-} одним атомом серы потеряно 6 электронов, а каждым атомом кислорода приобретено 2 электрона, следовательно, четырьмя его атомами — 8 электронов. Разность составляет 2 электрона, отсюда сульфат-ион двухвалентен с двумя отрицательными зарядами. Аналогично можно рассчитать валентность и заряд $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и т. д.

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций следует пользоваться полными электронно-ионными схемами. Преимущество этих схем в том, что они показывают не только изменение степени окисления участвующих в реакции атомов элементов, но и изменение состава участвующих в реакции ионов или молекул. Выше указывалось, что всякий окислительно-восстановительный процесс может служить источником электрического тока, если этот процесс будет протекать в гальваническом элементе. Для этого необходимо, чтобы восстановитель и окислитель были отделены друг от друга, т. е. находились в различных сосудах, но могли обмениваться электронами. В одном сосуде происходит реакция окисления восстановителя, в другом — реакция восстановления окислителя (получающего отданные восстановителем электроны через электрод). Если написать отдельно уравнения реакций, протекающих в обоих сосудах, и уравнив число отдаваемых и получаемых электронов, суммировать уравнения почленно, то получится общее уравнение окислительно-восстановительного процесса, протекающего при работе гальванического элемента.

Именно так и выводят уравнения реакций окисления — восстановления при электронно-ионном методе.

Рассмотрим несколько примеров.

1. Выведем электронно-ионное уравнение для реакции окисления железа (II) азотной кислотой, т. е. нитрат-ионом.

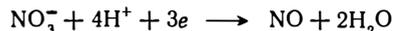
Ион Fe^{2+} , окисляясь до иона Fe^{3+} , отдает один электрон:



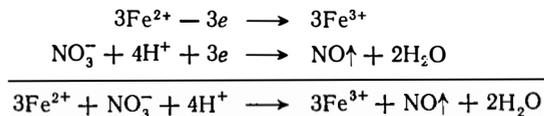
Ион NO_3^- , являющийся окислителем, в умеренно кислой среде восстанавливается до NO , т. е. принимает три электрона:



Однако это уравнение составлено неправильно, так как в левой части его на два атома кислорода больше, чем в правой. Чтобы связать эти атомы кислорода, нужны четыре иона водорода:



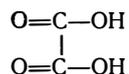
Для того чтобы уравнять число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем, умножим уравнение (4) на 3. Суммируя эти уравнения почленно, получим:



По числу атомов кислорода в левой и правой части уравнения видно, что оно составлено правильно. Кроме того, оно получено непосредственно в виде ионного уравнения. Это является преимуществом электронно-ионного метода, поскольку ионные уравнения более правильно отражают процессы, реально протекающие в растворах.

Особенно удобен этот метод в тех случаях, когда обычный способ вычисления степени окисления элементов привел бы к неправильным результатам. С такими случаями мы встречаемся при реакциях, в которых участвует перекись водорода или другие перекисные соединения, например персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, а также при реакциях с органическими веществами, в которых имеются связанные между собой атомы углерода (например, в щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

2. Рассмотрим реакцию окисления оксалат-ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ионами MnO_4^- в кислой среде. Структурная формула щавелевой кислоты:

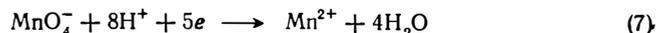


Углерод в ней имеет степень окисления четыре. Щавелевая кислота окисляется MnO_4^- до CO_2 , т. е. степень окисления углерода при этом остается прежней. Отдача электронов происходит за счет разрыва ковалентной связи между атомами углерода. Эти электроны отдает ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:



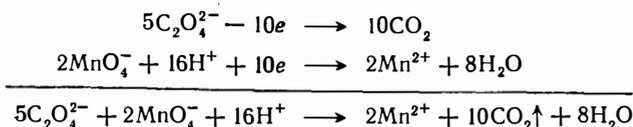
Ион MnO_4^- восстанавливается в кислой среде до Mn^{2+} , т. е. получает 5 электронов.

Для связывания кислорода, входящего в состав перманганат-иона, требуются 8 ионов водорода. Следовательно



Чтобы уравнять число отдаваемых ионами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и принимаемых ионами MnO_4^- электронов, умножаем уравнение (6) на 5, а уравнение (7) на 2, после

чего складываем их почленно:



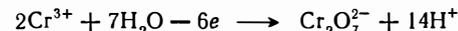
Для проверки правильности подсчитаем число атомов кислорода в левой и в правой части полученного ионного уравнения: $20 + 8 = 20 + 8$. Уравнение составлено правильно.

3. Выведем уравнение реакции окисления Cr^{3+} до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ персульфат-ионом $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Когда окислитель содержит в своем составе кислород (как, например, NO_3^- и MnO_4^-), для связывания этого кислорода необходимы ионы водорода. Поэтому, как правило, реакции с участием таких окислителей проходят в кислой среде.

В данном примере обратный случай: в результате окисления простого Cr^{3+} -иона происходит образование кислородсодержащего $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -иона. Этот кислород может быть получен из молекул воды. Поэтому в левой части уравнения приходится брать столько молекул воды, сколько атомов кислорода требуется для образования данного кислородсодержащего иона.

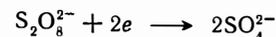
Процесс окисления (ионов Cr^{3+}) можно записать:



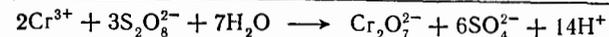
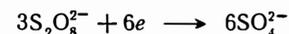
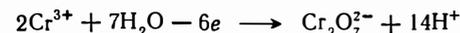
Окислителем является анион надсерной кислоты*.

Атомы серы в ней имеют степень окисления шесть.

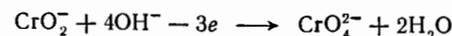
Продуктом восстановления надсерной кислоты является SO_4^{2-} , в котором атомы серы имеют также степень окисления шесть. Поэтому электроны, которые производят восстановительное действие, получают за счет разрыва координационной связи между атомами кислорода перекисной группы:



Итак, каждый Cr^{3+} -ион отдает 3 электрона, каждый $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -ион получает 2 электрона. Отсюда

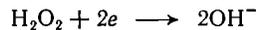


4. Составим уравнение реакции окисления CrO_2^- до CrO_4^{2-} действием H_2O_2 в щелочной среде. Для восстановителя, т. е. CrO_2^- , имеем:

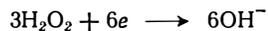
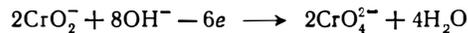


* Все надкислоты являются перекисными соединениями и содержат перекисную группу $-\text{O}-\text{O}-$.

Окислителем является перекись водорода Н—О—О—Н. При ее восстановлении происходит разрыв перекисной связи. При этом молекула H₂O₂ принимает 2 электрона:

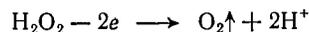


Для уравнивания числа электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем, умножаем первое уравнение на 2, а второе на 3:



5. В рассмотренном выше примере окислителем служила H₂O₂, что обычно характерно для нее в щелочной среде.

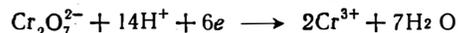
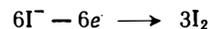
Однако по отношению к некоторым наиболее сильным окислителям, таким, как KMnO₄, K₂Cr₂O₇, MnO(OH)₂, в кислой среде перекись водорода ведет себя как восстановитель, окисляясь до кислорода:



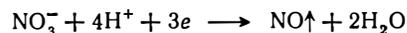
В качестве примера выведем реакцию восстановления MnO₄⁻ до Mn²⁺ действием H₂O₂ в кислой среде:



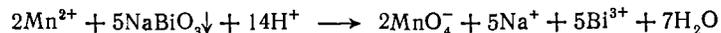
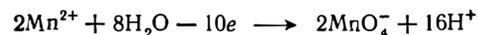
7. Окисление I⁻-ионов Cr₂O₇²⁻-ионами в кислой среде:



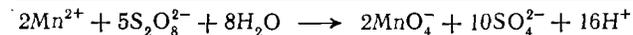
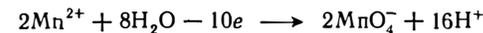
8. Растворение FeS в разбавленном растворе HNO₃:



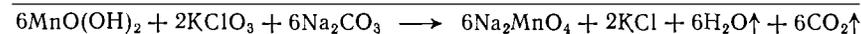
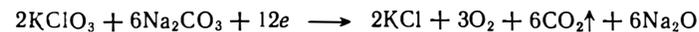
9. Окисление Mn²⁺ до MnO₄⁻ действием NaBiO₃:



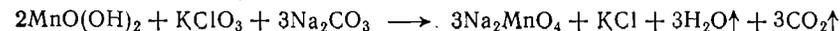
10. Окисление Mn²⁺ до MnO₄⁻ действием S₂O₈²⁻:



12. Окисление Mn^{IV} до Mn^{VI} путем сплавления с содой и хлоратом калия. Поскольку ведется сплавление твердых веществ (реакция идет в твердой фазе), нельзя написать ионное уравнение реакции. Для того чтобы подсчитать число электронов, переходящих от восстановителя к окислителю, составим схему:



Сократив все коэффициенты на 2, окончательно получим:

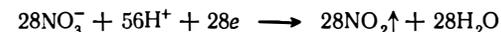


13. Окисление As₂S₃ действием концентрированной азотной кислоты.

Это более сложный случай окислительно-восстановительной реакции, так как в молекуле As₂S₃ подвергаются окислению оба элемента.

Мышьяк имеет здесь степень окисления 3+, а переходит в мышьяковую кислоту, где он имеет степень окисления 5+. Таким образом два атома мышьяка теряют четыре электрона.

Сера в As₂S₃ имеет степень восстановления 2-. В результате реакции получается серная кислота, в которой степень окисления серы 6+. Таким образом, каждый атом серы теряет 8 электронов, а три атома теряют 24 электрона. Всего при окислении концентрированной азотной кислотой каждая молекула As₂S₃ теряет 28 электронов. Такое же количество электронов должен, следовательно, приобрести окислитель, т. е. азотная кислота. Концентрированная азотная кислота в отличие от разбавленной восстанавливается до NO₂. Учитывая все это, составляем следующие равенства:



Просуммировав эти равенства, окончательно получим:



Задачи и вопросы

Указание. В приведенных задачах осаждение следует считать практически полным, когда концентрация осаждаемых ионов понижается до 10⁻⁶-ион/л. В момент осаждения данного малорастворимого соединения сначала образуется более растворимая его форма. Поэтому следует брать величину ПР более растворимой формы. После «старения» малорастворимое соединение переходит в свою менее растворимую модификацию. Поэтому при решении задач на растворение осадков следует брать величину ПР, соответствующую менее растворимой форме данного соединения.

Величины ПР для различных форм малорастворимых соединений приводятся в табл. 13 (см. стр. 215).

Следует также иметь в виду, что в насыщенных водных растворах при комнатной температуре концентрацию сероводорода можно принимать равной его растворимости, т. е. 10^{-4} М.

1. Образуется ли осадок CdS, если через 0,001 М раствор CdCl₂, подкисленный HCl до концентрации 0,5 н., пропускать H₂S?

Ответ: осадок образуется.

2. При каких значениях pH раствора может быть достигнуто полное осаждение сульфида железа(II) сероводородом?

Ответ: при pH $\geq 4,81$.

3. При каких значениях pH Fe²⁺-ионы не осаждаются из 0,1 М растворов соответствующих солей сероводородом?

Ответ: при pH $\leq 2,3$.

4. При каких значениях pH предупреждается осаждение ZnS сероводородом из 0,01 М раствора соли цинка?

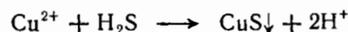
Ответ: при pH $\leq 1,46$.

5. Сколько процентов цинка будет осаждено при пропускании H₂S через 0,1 М раствор ZnCl₂ в присутствии формиатной буферной смеси, поддерживающей в растворе pH 2,0?

Ответ: 99,98%.

6. При комнатной температуре насыщают сероводородом 0,1 М раствор CuCl₂, содержащий также HCl в концентрации 0,5 н. Учитывая образование H⁺ при реакции, вычислить концентрацию Cu²⁺-ионов, оставшихся неосажденными.

Указание. Согласно уравнению реакции



осаждение 0,1 г-ион Cu²⁺ сопровождается образованием 0,2 г-ион H⁺. Следовательно, концентрация H⁺ по окончании осаждения будет равна 0,5 + 0,2 = 0,7 г-ион/л. Исходя из этой величины [H⁺], вычисляем далее величину [S²⁻] при равновесии и отвечающую ей концентрацию Cu²⁺.

Ответ: [Cu²⁺] = $2,6 \cdot 10^{-15}$ г-ион/л.

7. Какова будет концентрация Fe²⁺ в растворе после окончания осаждения сульфидом аммония, если избыток его равен 0,01 М и pH раствора поддерживается равным 9,25? Вычисление провести: а) без учета второй степени гидролиза (NH₄)₂S; б) с учетом ее. Полученные результаты сравнить.

Указание. Вычисление с учетом второй степени гидролиза может быть проведено так. Прежде всего по величине pH находят величину [H⁺], после чего, подставив ее в уравнения

$$\frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13} \quad \text{и} \quad \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_1K_2 = 1,2 \cdot 10^{-20}$$

выражают величины [HS⁻] и [H₂S] через величину [S²⁻].

Так как на основании закона сохранения вещества имеем:

$$[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] = 10^{-2},$$

то, подставив в это уравнение найденные выражения [HS⁻] и [H₂S], легко вычислить концентрацию S²⁻. Далее обычным способом вычисляют искомую концентрацию Fe²⁺.

Ответ: в обоих случаях получается величина, приблизительно равна $2,21 \cdot 10^{-12}$ г-ион/л.

8. Решить ту же задачу для осаждения Zn²⁺ сульфидом аммония при pH = 9,25.

Ответ: [Zn²⁺] $\approx 1 \cdot 10^{-16}$ г-ион/л.

9. Каковы были бы концентрации Mn²⁺ и Zn²⁺ после осаждения их сульфидом аммония (при избытке его в 0,1 М), если бы осаждение проводилось при pH 5?

Ответ: [Mn²⁺] ≈ 20 г-ион/л; [Zn²⁺] = $2 \cdot 10^{-11}$ г-ион/л.

10. Чему равна концентрация S²⁻ в насыщенном водном растворе H₂S (при комнатной температуре)? Во сколько раз она изменится, если раствор подкислить до pH 0,5?

Указание. При ответе на первый вопрос следует исходить из уравнения для K₂ сероводорода; поскольку вторая степень диссоциации идет в ничтожно малой степени, концентрации H⁺ и HS⁻ можно принять практически равными.

Ответ: [S²⁻] = $1,3 \cdot 10^{-13}$ г-ион/л; уменьшится в ~ 10 млн. раз.

11. Насыщают (при 20 °С) двуокисью углерода; а) чистую воду; б) 0,1 н. раствор HCl. Принимая концентрацию насыщенного раствора CO₂ при этой температуре равной $3,8 \cdot 10^{-2}$ М, вычислите концентрацию CO₃²⁻ в растворе в обоих случаях. Как влияет на указанную концентрацию присутствие HCl?

Ответ: а) $4,8 \cdot 10^{-11}$; б) $8,2 \cdot 10^{-17}$; понижает \sim в 600 000 раз.

12. Вычислите, будут ли выпадать осадки CaCO₃ (ПР = $4,8 \cdot 10^{-9}$) и PbCO₃ (ПР = $1,0 \cdot 10^{-13}$) при пропускании через 0,2 н. растворы ацетатов соответствующих металлов газообразного CO₂ (см. предыдущую задачу).

Ответ: CaCO₃ не будет, а PbCO₃ будет (частично) осаждаться.

13. Объясните на основании правила произведения растворимости: а) причину невыпадения осадка KHC₄H₄O₆ от действия H₂C₄H₄O₆ в присутствии HCl и неполноты осаждения его при отсутствии HCl; б) причину влияния прибавленного CH₃COONa на полноту осаждения указанной соли.

14. Объясните: а) почему ZnS растворяется в H₂SO₄, но нерастворим в CH₃COOH? б) почему в отличие от сульфида цинка сульфиды марганца и железа(II) растворимы в обеих кислотах? в) почему сульфид висмута нерастворим не только в уксусной, но и в разбавленной серной или соляной кислоте? г) почему Bi₂S₃, не растворяясь в указанных выше кислотах, растворяется при нагревании с HNO₃? д) почему HgS нерастворим также и в азотной кислоте?

15. Объясните: а) почему фосфаты алюминия и железа(III) нерастворимы в CH₃COOH, тогда как большинство других малорастворимых в воде фосфатов в ней растворяются? б) почему гидроокись железа(II) растворима как в кислотах, так и в солях аммония, а гидроокись железа(III) растворима только в кислотах, но нерастворима в солях аммония?

16. Произведение растворимости наименее растворимой модификации сульфида никеля равно $2 \cdot 10^{-26}$. Вычислите растворимость указанной модификации NiS в 0,1 н. растворе HCl.

17. В каких случаях и почему раствор соли имеет: а) нейтральную, б) кислотную и в) щелочную реакцию?

18. Перечислить продукты гидролиза солей в зависимости от степени окисления входящих в их состав катиона и аниона. В частности, рассмотреть гидролиз солей следующих типов: Me^IAp^I-, Me₂^IAp^I-, Me₃^IAp^I-, Me^{II}Ap^I- и Me^{III}Ap^I-, иллюстрировать гидролиз их соответствующими уравнениями реакций.

19. Почему гидролиз Na₂SO₃ нельзя изображать суммарным уравнением: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_3$

20. Почему при действии на раствор AlCl₃ карбонатом натрия выпадает осадок Al(OH)₃? Уравнение реакции? Почему в отличие от Al³⁺-иона Mn²⁺-ион осаждается Na₂CO₃ в виде карбоната, а не гидроокиси?

* ПР_{MnS} (телесн) = $2,5 \cdot 10^{-10}$.

** ПР_{ZnS} β = $2,5 \cdot 10^{-22}$.

21. Какими способами можно усилить гидролиз? подавить гидролиз?

22. Вычислить величину констант гидролиза Na_2SO_3 и NaHSO_3 .

Ответ: $K_{\text{Na}_2\text{SO}_3} \approx 1,6 \cdot 10^{-7}$; $K_{\text{NaHSO}_3} \approx 3,7 \cdot 10^{-6}$.

23. Вычислить степень гидролиза (h) Na_2SO_3 и NaHSO_3 в 1 M растворе.

Ответ: $h_{\text{Na}_2\text{SO}_3} \approx 0,13\%$; $h_{\text{NaHSO}_3} \approx 0,38\%$.

24. Одной из характерных реакций на Fe^{3+} является действие роданида аммония NH_4SCN , приводящее к образованию роданида железа * $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, придающего раствору кроваво-красную окраску. Появится ли эта окраска, если подействовать роданидом аммония: а) на раствор соли $(\text{NH}_4)_2\text{FeSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; б) на раствор комплексной соли железа $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?

25. Раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ реагирует с солями железа(II) по уравнению:



Написать ионное уравнение реакции.

26. Чему равны: а) валентность комплексных ионов; б) координационные числа комплексообразователей и их заряды в следующих соединениях: $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$?

27. Проследить за изменением: а) валентности комплексов; б) числа ионов во внешней координационной сфере в ряду соединений: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$; $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Как должна изменяться электропроводность растворов одинаковой молярной концентрации в указанном ряду соединений?

28. Два соединения, имеющие одну эмпирическую формулу $\text{PtCl}_2\text{Br}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, различно реагируют при действии раствора AgNO_3 . Одно из них дает при действии AgNO_3 осадок AgCl , а другое — осадок AgBr . Объяснить указанное различие и написать для каждого из этих соединений координационную формулу.

29. При действии каких реагентов обнаружится различие между двумя изомерами, отвечающими эмпирической формуле $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$?

30. Вычислить концентрацию Ag^+ (в *г-ион/л*) в 0,1 M растворах следующих комплексных солей: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, $\text{Na}[\text{AgS}_2\text{O}_3]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

Ответ: $1,1 \cdot 10^{-3}$, $1,2 \cdot 10^{-3}$, $7,05 \cdot 10^{-8}$ *г-ион/л*.

31. Принимая во внимание результаты, полученные при решении предыдущей задачи, показать, будут ли выпадать осадки AgBrO_3 (ПР = $5,5 \cdot 10^{-5}$) и AgI (ПР = $8,3 \cdot 10^{-17}$) при действии на 0,2 M раствор $\text{Na}[\text{AgS}_2\text{O}_3]$ равными объемами 0,2 M растворов KBrO_3 и KI .

32. Образуется ли осадок AgI при смешении 0,2 M раствора $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ с равным объемом 0,2 M раствора KI ? Согласуется ли полученный вывод с данными опыта (см. табл. 16 на стр. 285, а также задачу 33)?

33. Для получения $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ действуют избытком KCN на раствор AgNO_3 . При этом происходят реакции:



Таким образом, раствор $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ всегда содержит некоторый избыток KCN . Вычислите, какова должна быть концентрация KCN в указанном растворе, чтобы осадок AgI в условиях предыдущей задачи не мог образоваться.

Ответ: $1,3 \cdot 10^{-3}$ M или больше.

34. Если раствор комплексного аммиаката кадмия $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ обработать KCN , он превратится в комплексный цианид кадмия. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной формах и объяснить причину течения этой реакции.

* А также железородановых комплексов другого состава (см. стр. 330).

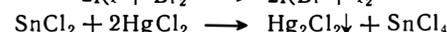
35. Ион Cd^{2+} при действии щелочей образует белый осадок $\text{Cd}(\text{OH})_2$, а при действии H_2S — желтый осадок CdS . Если, однако, к раствору соли кадмия сначала прибавить избыток KCN , а затем подействовать указанными реагентами, то осадок образуется только при действии H_2S , но не щелочей. Объяснить это.

36. Почему, несмотря на очень малую концентрацию Ag^+ в растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, при действии H_2S образуется большое количество осадка Ag_2S ?

37. Как, не прибегая к осаждению, устранить мешающее действие Fe^{3+} при обнаружении других катионов?

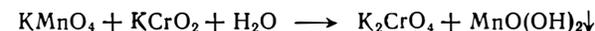
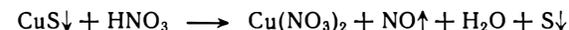
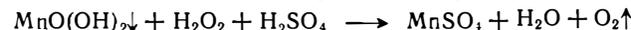
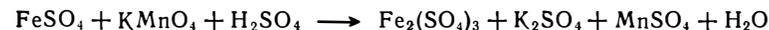
38. При количественном определении никеля в сталях навеску стали растворяют в HCl , а после окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} азотной кислотой прибавляют к раствору винную (или лимонную) кислоту. После этого слегка подщелачивают раствор аммиаком и осаждают Ni^{2+} диметилглиоксимом. Какую роль при осаждении Ni^{2+} играет прибавление винной (или лимонной) кислоты?

39. Составить ионные уравнения следующих реакций и указать, какие ионы или атомы окисляются и какие восстанавливаются:

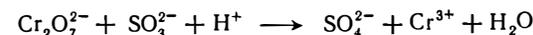


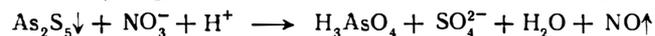
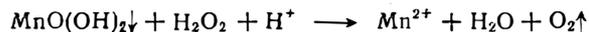
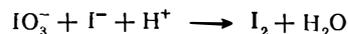
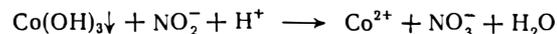
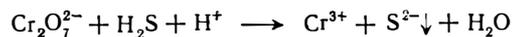
Какие изменения претерпевает заряд атомов элементов, входящих в состав молекул указанных веществ?

40. Подобрать коэффициенты следующих окислительно-восстановительных реакций и указать, какие вещества являются окислителями и какие — восстановителями:



41. Пользуясь электронно-ионным методом, написать следующие схемы в виде ионных уравнений реакции:





РЕАКЦИИ И ХОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ III ГРУППЫ

§ 56. Общая характеристика III группы

К III аналитической группе катионов относятся ионы металлов Al, Cr, Ti, Fe, Mn, Zn, Ni, Co и некоторые другие катионы менее распространенных элементов.

От I и II групп катионов эта группа отличается нерастворимостью соответствующих сульфидов в воде, которые, однако, легко растворяются в разбавленных кислотах, что отличает III группу от IV и V групп.

Вследствие растворимости в кислотах сульфиды катионов III группы не могут осаждаться сероводородом из подкисленных растворов соответствующих солей. В неподкисленном растворе сероводород тоже либо вовсе не осаждает сульфидов катионов III группы, либо осаждение их оказывается неполным (ZnS). Отделение катионов III аналитической группы проводят действием H_2S при $\text{pH} \geq 8,7$, например, в присутствии аммонийной буферной смеси с $\text{pH} 8-9$ или *действием сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, являющегося групповым реагентом III группы**.

Сульфид аммония осаждает в надлежащих условиях (см. § 57) большинство катионов III группы в виде сульфидов: Fe_2S_3 , FeS, MnS, ZnS, NiS и CoS. Ионы Al^{3+} , Cr^{3+} и Ti^{IV} , у которых менее растворимыми являются гидроокиси**, в виде гидроокисей и осаждаются при действии $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Кроме Al^{3+} , Cr^{3+} и Ti^{IV} в виде гидроокисей осаждаются также и многие другие катионы III группы, не рассматриваемые в настоящем учебнике (например, Be^{2+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Zr^{IV} и др.).

Катионы III аналитической группы, осаждаемые в виде сульфидов, располагаются в периодической системе элементов в средней

* Подробное теоретическое обоснование всех этих важных для анализа факторов дано в §43 и 44.

** Как уже указывалось, гидроокиси этих металлов точнее называть гидратами окисей, состав которых передается формулами $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и т. д. В ряде случаев именно формулы гидратов окисей и приведены (например, в табл. 17, 18, 19).

части четвертого большого периода, т. е. эти катионы соответствуют элементам, у которых происходит достройка третьего электронного слоя от 8 до 18 электронов. Вследствие этого данные катионы имеют, как правило, незаконченные внешние электронные слои (см. табл. 3, стр. 29). Исключение составляет Zn^{2+} , имеющий законченный 18-электронный слой, но он по своим свойствам (по способности осаждаться сероводородом) является переходным между катионами III и IV аналитических групп.

Катионы III аналитической группы, осаждаемые групповым реагентом в виде гидроокисей, располагаются, за исключением Cr^{3+} и Be^{2+} , в III—V группах периодической системы Д. И. Менделеева в малых или в первой половине больших периодов. Они имеют, подобно катионам двух первых групп, законченные 8-электронные внешние слои (кроме Cr^{3+}).

С положением элементов, образующих катионы III аналитической группы в периодической системе, связан ряд особенностей, имеющих большое значение для анализа и отличающих эту группу от I и II аналитических групп. Остановимся на следующих.

Заряд ионов. В изученных ранее группах рассматривались катионы элементов I и II групп периодической системы, образующие по одному солеобразующему окислу и потому присутствующие в растворах всегда в виде ионов одного определенного заряда. Катионы III аналитической группы образованы элементами, относящимися к самым различным (II, III, IV, VI, VII и VIII) группам периодической системы*. Из них постоянный заряд имеют только элементы низших (II и III) групп ее, именно цинк с законченным 18-электронным слоем и алюминий с законченным 8-электронным слоем. Они образуют катионы Zn^{2+} и Al^{3+} . Элементы высших групп периодической системы титан (IV группа), хром (VI группа), марганец (VII группа), железо, кобальт и никель (VIII группа), имеющие недостроенные 18-электронные слои, существуют в нескольких степенях окисления и могут, следовательно, присутствовать в растворах в виде ионов различного заряда.

Как известно, ионы разного заряда дают и различные реакции. Однако не все эти ионы достаточно устойчивы. Например, Mn^{3+} и Cr^{2+} весьма неустойчивы и в условиях анализа легко превращаются в Mn^{2+} и Cr^{3+} . Наоборот, оба катиона железа Fe^{2+} и Fe^{3+} достаточно устойчивы**. Мы будем изучать катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{IV} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} .

* Если принять во внимание и те катионы III группы, которые не рассматриваются здесь, то окажется, что к этой группе относятся ионы элементов всех групп периодической системы, за исключением первой и нулевой.

** Кобальт(III) может присутствовать в растворах только в виде комплексных ионов. Никель(III) образует лишь окись Ni_2O_3 и отвечающий ей гидрат $\text{Ni}(\text{OH})_3$.

Химический характер окислов и их гидратов. К I и II аналитическим группам относятся катионы щелочных и щелочноземельных металлов, т. е. элементов с наиболее резко выраженными металлическими свойствами. Они проявились, например, в том, что гидроксиды катионов I и II групп принадлежат, за исключением гидроксидов магния, к наиболее сильным и легко растворимым в воде основаниям.

Однако с переходом к правее расположенным группам периодической системы металлические свойства входящих в них элементов постепенно ослабевают, а неметаллические — усиливаются, достигая максимума у элементов VII группы во второй половине больших периодов. В соответствии с этим гидроксиды элементов III аналитической группы представляют собой либо слабые и мало растворимые в воде основания, либо проявляют амфотерные свойства, либо даже являются определенно выраженными кислотами. Кислотный характер сильнее всего выражен у элементов VI и VII групп периодической системы элементов в их высших степенях окисления.

Элемент VI группы — хром — образует окислы CrO , Cr_2O_3 и CrO_3 . Первый из них — CrO — основная окись, ей соответствует $\text{Cr}(\text{OH})_2$ — слабое основание, образующее соли только с кислотами. Окись хрома Cr_2O_3 имеет уже амфотерный характер, поскольку образует соли не только с кислотами, но и с основаниями (например CrCl_3 , KCrO_2 и др.). Что же касается CrO_3 , то она представляет собой кислотную окись (хромовый ангидрид), которой соответствуют кислоты хромовая H_2CrO_4 и двуххромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Из сказанного следует, что хром(III) может присутствовать в растворе либо в виде катионов Cr^{3+} , либо в виде анионов CrO_2^- , причем первые преобладают в кислой среде, а вторые — в щелочной (см. § 49). Хром(VI) присутствует в растворах в виде анионов CrO_4^{2-} (щелочная среда) или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (кислая среда).

Элемент IV группы — титан образует окислы Ti_2O_3 и TiO_2 . Первый из них является основным окислом и образует соли с кислотами, например TiCl_3 , $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$; эти соли окрашены в фиолетовый цвет. Они являются энергичными восстановителями. Окись титана TiO_2 амфотерна, ей отвечают такие соли, как $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, TiCl_4 , в растворах которых титан присутствует в виде гидратированных комплексных ионов: $[\text{TiCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$, $[\text{TiCl}_6]^{2-}$, $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{HSO}_4]^+$ и др.

В дальнейшем при написании характерных реакций на титан мы будем изображать его ион в виде Ti^{4+} . Но надо иметь в виду, что в зависимости от условий среды эти реакции имеют весьма сложный механизм. Существуют также соли Na_2TiO_3 , K_2TiO_3 и другие, в которых титан образует анионы TiO_3^{2-} . Отвечающая этим солям кислота H_2TiO_3 называется метатитановой.

Из окислов марганца (VII группа) MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 и Mn_2O_7 первые два являются основными, а последние три — кислотными. Кислотным окислам отвечают кислоты $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (или H_2MnO_3) — марганцоватистая*, H_2MnO_4 — марганцовистая и HMnO_4 — марганцовая. Из ионов, образуемых марганцем, здесь рассматриваются катион Mn^{2+} и анион MnO_4^- (перманганат-ион). Хотя MnO_4^- равно как и анионы CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ обнаруживают при анализе раствора на анионы, важнейшие реакции их будут рассмотрены совместно с реакциями катионов Mn^{2+} и Cr^{3+} , с которыми они тесно связаны.

Гидроксиды элементов VIII группы периодической системы — железа, кобальта и никеля представляют собой слабые основания.

Гидроксиды алюминия и цинка амфотерны; это их свойство используется при анализе для отделения от большинства других катионов III группы.

Гидролиз солей. Основные свойства гидроксидов, образуемых катионами III группы, выражены слабо, поэтому отвечающие им соли должны более или менее значительно подвергаться гидролизу. При этом гидролиз солей сильных кислот сказывается в том, что *растворы таких солей имеют более или менее сильноокислую реакцию* ($\text{pH} < 7$). О порядке значений pH растворов различных солей можно составить приблизительное представление по данным табл. 10 (см. стр. 166). Например, осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из 0,01 M раствора FeCl_3 начинается при pH 2,2, поэтому можно заключить, что pH этого раствора должен быть меньше 2,2.

При больших концентрациях кислотность раствора солей железа(III) должна быть еще больше. Так, pH 1 M раствора FeCl_3 или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ не может превышать значения 1,5, при котором в данном случае начинается осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Подобно солям железа(III), довольно сильноокислую реакцию должны иметь также соли алюминия и хрома(III), поскольку осаждение $\text{Al}(\text{OH})_3$ из 0,01 M растворов солей начинается при pH 4,0, а $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — при pH 4,25.

Еще более кислую реакцию имеют растворы солей титана(IV), поскольку осаждение водной окиси титана из 0,01 n. раствора начинается при $\text{pH} \sim 1,4$. Растворы солей кобальта, никеля, марганца и цинка должны иметь в отличие от растворов солей указанных выше катионов лишь очень слабоокислую реакцию. Все эти заключения, основанные на вычислении pH начала осаждения гидроксидов, несмотря на приблизительность их, за редкими исключениями, довольно хорошо подтверждаются на опыте.

Иногда для подавления гидролиза, который может приводить к выпадению осадков основных солей или гидроксидов при хранении растворов, к ним прибавляют те или иные кислоты. Например,

* Точнее, $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

растворы солей Ti^{IV} , Fe^{3+} и Fe^{2+} , а также раствор $AlCl_3$ всегда подкисляют. Поэтому рН таких растворов оказывается обычно меньшим или равным единице.

Вследствие резких различий в величинах рН растворов разных солей определение рН исследуемого раствора может иногда служить важным ориентировочным признаком, указывающим на возможность присутствия (или отсутствия) тех или иных ионов в растворе.

Гидролиз солей очень слабых кислот, например H_2S , H_2CO_3 , HCN и других заходит иногда (в случае солей Al^{3+} , Cr^{3+} и Ti^{IV}) настолько далеко, что соответствующая соль вовсе не может существовать в водном растворе. Поэтому, если при действии какого-либо реагента в растворе оказываются ионы, образующие подобную полностью гидролизующуюся соль, то в результате получается соответствующая гидроокись.

Окислительно-восстановительные свойства. При изучении катионов I и II аналитических групп мы встречались исключительно с реакциями обмена. Окислительно-восстановительные реакции при обнаружении катионов этих групп не используются, потому что степень окисления их постоянна. В III аналитической группе рассматриваются элементы высших групп периодической системы, обладающие переменной степенью окисления. Поэтому при анализе III группы широко используются реакции окисления — восстановления. Особенно большое значение они имеют для обнаружения и отделения марганца, хрома и железа.

Очевидно, что окислителями будут те ионы (или соединения), в которых соответствующий элемент имеет высшую степень окисления. Таковы MnO_4^- , CrO_4^{2-} (или $Cr_2O_7^{2-}$), Fe^{3+} и т. п., поскольку они способны, принимая электроны, восстанавливаться до ионов (или соединений) с низкой степенью окисления элемента, т. е. Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} . Эти последние являются восстановителями, способными окисляться. Вещества или ионы, в которых данный элемент имеет промежуточную степень окисления, в одних реакциях являются окислителями, а в других — восстановителями. Например, соединения марганца (IV) — $MnO_2 \cdot xH_2O$ или $MnO(OH)_2$ — могут и окислять такие вещества, как нитриты или H_2O_2 , восстанавливаясь при этом до Mn^{2+} , и окисляться при действии PbO_2 и некоторых других окислителей до иона MnO_4^- , отвечающего марганцу (VII).

Способность к комплексообразованию. Способность образовывать комплексы проявляют главным образом элементы, расположенные в средней части больших периодов периодической системы Д. И. Менделеева. Отсюда ясно, что процессы комплексообразования должны играть важную роль в анализе катионов III аналитической группы. При систематическом ходе анализа катионов III группы используется способность катионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} к образо-

ванию комплексных аммиаков $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ с избытком аммиака. Реакция проводится в присутствии NH_4Cl , прибавляемого для того, чтобы не было превышено произведение растворимости гидроокиси марганца и чтобы Mn^{2+} вместе с указанными комплексами остался в растворе. В этих условиях Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и Ti^{IV} осаждаются в виде гидроокисей, поскольку величины их произведений растворимости оказываются превышенными при том рН (~ 9), который создается в смеси $NH_4OH + NH_4Cl$ (см. табл. 10), и поскольку в условиях опыта эти катионы не образуют комплексных аммиаков.

Таким образом, действием смеси аммиака с аммонийной солью катионы третьей группы можно разделить на две подгруппы. Вместе аммиака можно действовать также органическим основанием — пиридином C_5H_5N , образующим с Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} комплексы состава $[Me(C_5H_5N)_2]^{2+}$, остающиеся в растворе. Присутствие пиридина создает в растворе рН 6,5, при котором (как видно из табл. 10) Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и Ti^{IV} полностью осаждаются в виде гидроокисей.

Большое значение имеет образование комплексных цианидов, роданидов и ртути-роданидов*, используемых при обнаружении ионов железа, цинка и кобальта, а также комплексов некоторых катионов III группы с органическими реагентами — диметилглиоксимом, α -нитрозо- β -нафтолом и т. д.

При изучении реакций катионов III группы мы встретимся также с применением комплексообразования для маскировки ионов, мешающих тем или иным реакциям.

§ 57. Действие группового реагента

Осаждение III группы катионов (см. § 43) можно вести либо сероводородом в слабощелочной среде, либо сульфидом аммония $(NH_4)_2S$, являющимся ее групповым реагентом. Как и всегда при осаждении солей слабых кислот, одним из важнейших условий является величина рН раствора. Вычисления показывают, что для достаточно полного осаждения всех катионов III группы сероводородом необходимо создать в растворе рН $\geq 8,7$ (см. § 43). Растворы солей катионов III группы имеют рН < 7 и, кроме того, H^+ -ионы накапливаются в результате реакции, например:



поэтому в раствор должна быть введена буферная смесь, поддерживающая, несмотря на это накопление, практически постоянный рН (не меньше 8,7). Из обычно применяемых при анализе смесей

* Таковы, например, комплексные соли состава $Co[Hg(SCN)_4]$ и $Zn[Hg(SCN)_4]$.

в данном случае вполне пригодной является только аммонийная буферная смесь с рН 8—9 (в зависимости от соотношения концентраций NH_4OH и NH_4Cl).

На первый взгляд может показаться, что при осаждении катионов III группы сульфидом аммония незачем прибавлять буферную смесь, так как вследствие ~100%-ного гидролиза по первой ступени



сам раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ является аммонийной буферной смесью с рН 9,25 (см. табл. 10, стр. 166). Однако в действительности это не так. Аналогично осаждению катионов II группы (см. § 38) здесь приходится заботиться не только о введении в раствор буферной смеси с надлежащей величиной рН, но также и о том, чтобы эта величина поддерживалась практически постоянной, т. е. чтобы емкость буферной смеси оказалась достаточной. Действительно, невозможность ограничиться в данном случае прибавлением к раствору только $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ подтверждается следующими соображениями.

1. Растворы солей катионов III группы имеют вследствие гидролиза кислую реакцию; кроме того, в систематическом ходе анализа при осаждении катионов IV и V группы сероводородом в раствор вводят HCl .

На нейтрализацию этих кислот потребовалось бы добавлять слишком большие количества $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, а в воздух выделялся бы ядовитый сероводород:



2. В написанном выше уравнении не предусмотрен гидролиз $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, вследствие которого растворы его представляют собой в действительности смеси NH_4OH и NH_4HS . Учитывая данное обстоятельство, реакцию можно записать в виде ионного уравнения так:



Из него видно, что взаимодействие сульфида аммония с кислотами сопровождается потреблением NH_4OH и накоплением NH_4^+ .

То же происходит и при осаждении катионов III группы:



Следовательно, хотя раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и содержит одинаковые количества молекул NH_4OH и ионов NH_4^+ , в результате течения указанных реакций равенство концентраций их нарушается. Отношение концентраций становится меньше единицы, и величина рН раствора соответственно падает ниже значения 9,25, что следует из уравнения (см. § 22):

$$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Если данное понижение рН значительно, т. е. если буферная емкость раствора недостаточна, осаждение катионов III группы может оказаться неполным.

3. Надо отметить также, что растворы $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ часто содержат примесь полисульфидов, например $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, образующихся в результате окисления сульфида аммония кислородом воздуха. Полисульфиды при действии кислот выделяют серу:



Загрязнение серой осадка сульфидов тоже нежелательно.

Все изложенное выше показывает, что непосредственно действовать на кислый раствор сульфидом аммония, хотя он и имеет нужную величину рН, нецелесообразно. Необходимо сначала нейтрализовать кислоты аммиаком. А так как прибавление аммиака может вызвать осаждение Mg^{2+} , то прибавляют также достаточное количество NH_4Cl , чтобы рН раствора стал не больше 9,3*. Другими словами, приходится до прибавления $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ вводить в раствор аммонийную буферную смесь, повышающую буферную емкость раствора настолько, что накопление NH_4^+ , и потребление NH_4OH в процессе осаждения катионов III группы уже не сможет заметно изменить его рН.

Прибавление NH_4Cl полезно также и тем, что он является электролитом-коагулянтом, способствующим коагуляции коллоидных растворов сульфидов, к образованию которых многие из них, особенно NiS весьма склонны. Коагуляции способствует также нагревание раствора при осаждении.

При осаждении в подобных условиях (см. § 43) все катионы III группы, за исключением Al^{3+} , Cr^{3+} и Ti^{IV} , полностью выпадают в виде сульфидов. Ионы Al^{3+} , Cr^{3+} и Ti^{IV} осаждаются в виде гидроокисей, менее растворимых, чем соответствующие сульфиды. Поэтому произведения растворимости гидроокисей достигаются раньше, чем сульфидов, а значит, именно они (а не сульфиды) выпадают в осадок.

Выше указывалось, что осаждение катионов III группы ведут в слабощелочной среде при рН ~ 9. Следует заметить, что *сильнощелочную среду здесь создавать нельзя*, так как при этом: а) вместе с катионами III группы полностью осаждается Mg^{2+} ; б) получающиеся при реакции амфотерные гидроокиси алюминия и хрома (III) растворяются с образованием AlO_2^- и CrO_2^- , которые вместе с катионами II и I групп останутся в растворе.

Итак, *осаждение III группы катионов ее групповым реагентом $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ проводится в присутствии NH_4OH и NH_4Cl при рН ≈ 9.*

* Как видно из табл. 10 (см. стр. 166) при рН 9,4 из раствора начинает выделяться гидроокись магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, если $[\text{Mg}^{2+}] = 1 \text{ г-ион/л.}$

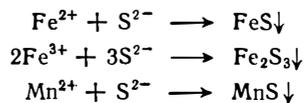
В осадок выпадают сульфиды всех катионов III группы, за исключением Al^{3+} , Cr^{3+} и Ti^{IV} , которые осаждаются в виде гидроокисей. Катионы II и I групп вместе с избытком $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и других соединений аммония остаются в растворе.

Надо иметь в виду, что раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ нередко содержит примесь SO_4^{2-} вследствие окисления S^{2-} кислородом воздуха. С другой стороны, раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, а также употребляемый для нейтрализации кислот аммиак могут содержать примесь CO_3^{2-} (в результате поглощения из воздуха CO_2). Оба этих аниона, как известно, осаждают катионы II группы. Кроме того, следует учитывать и соосаждение последних с гидроокисями трехзарядных катионов III группы. Поэтому при разделении катионов III и II групп бывают значительные потери катионов II группы, частично осаждающихся с катионами III группы. В особо неблагоприятных случаях катионы II группы могут даже быть потеряны полностью. Как поступать при этом, указано в описании хода анализа катионов II группы.

В заключение остановимся на отношении сульфидов катионов III группы к действию кислот. Так как значения их произведений растворимости достаточно велики, они (в отличие от сульфидов IV группы, имеющих меньшие произведения растворимости) легко растворяются в разбавленных кислотах. Исключение представляют лишь сульфиды никеля и кобальта, которые (на холоду) практически нерастворимы в разбавленных HCl и H_2SO_4 . Несмотря на это, Co^{2+} и Ni^{2+} не осаждаются H_2S в кислой среде (например, при $\text{pH} \leq 2$). Причина этого кажущегося противоречия заключается в существовании у NiS и CoS нескольких аллотропических видоизменений, обладающих различной растворимостью. В первый момент при осаждении образуются всегда наиболее растворимые $\text{NiS}\alpha$ и $\text{CoS}\alpha$, произведения растворимости которых равны соответственно $3,2 \cdot 10^{-19}$ и $4,0 \cdot 10^{-21}$. Согласно значениям произведений растворимости эти формы сульфидов хорошо растворяются в кислотах и не осаждаются H_2S в кислой среде. Однако при стоянии в соприкосновении с раствором они постепенно превращаются в другие формы: $\text{NiS}\gamma$ ($\text{PP} = 2 \cdot 10^{-26}$) и $\text{CoS}\beta$ ($\text{PP} = 2 \cdot 10^{-25}$), нерастворимые в HCl (см. табл. 13). Иногда этим пользуются для отделения Ni^{2+} и Co^{2+} от остальных катионов III группы.

Познакомимся с действием группового реагента на отдельные катионы III группы.

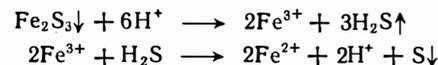
1. В конические пробирки берут по 2 капли растворов солей железа (II), железа (III), марганца, цинка, никеля и кобальта и прибавляют к ним по 2—3 капли растворов NH_4OH , NH_4Cl и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. При этом выпадают осадки соответствующих сульфидов:



Осадки FeS , Fe_2S_3 , CoS и NiS — черного цвета, MnS — телесного цвета* и ZnS — белого цвета. Все сульфиды III группы, кроме NiS и CoS , растворяются в разбавленных HCl и H_2SO_4 с выделением газообразного H_2S , например:



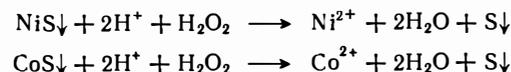
При растворении Fe_2S_3 ион Fe^{3+} восстанавливается выделяющимся сероводородом до Fe^{2+} , причем образуется белая муть серы:



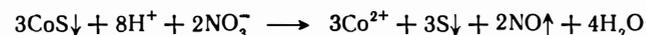
Суммируя оба уравнения, получим общее уравнение реакции:



Растворение NiS и CoS (см. выше) достигается, если действовать на них не только кислотой, но и окислителем, например перекисью водорода. Реакция идет при нагревании:

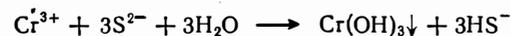


Так же действует и 6 н. азотная кислота при нагревании. Прибавление нескольких кристалликов KNO_2 или NaNO_2 каталитически ускоряет реакцию окисления:



Сульфиды CoS и NiS можно растворять также, нагревая их с царской водкой (смесь 1 объема концентрированной HNO_3 с 3 объемами концентрированной HCl). Конечно, при действии азотной кислоты и царской водки растворяются и все другие сульфиды (и гидроокиси) катионов III группы.

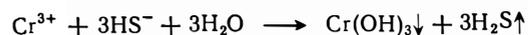
2. При действии раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на растворы солей алюминия, хрома и титана вместо сульфидов Al_2S_3 , Cr_2S_3 и TiS_2 выпадают осадки гидроокисей $\text{Al}(\text{OH})_3$ (белого цвета), $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (серовиолетового или серо-зеленого цвета) и $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (белого цвета). Для Cr^{3+} реакцию можно написать так:



Поскольку часть образующихся при этой реакции HS^- -ионов вследствие дальнейшего гидролиза превращается в H_2S ,

* В зависимости от условий осадений MnS может выпасть также в виде осадка зеленоватого цвета.

одновременно протекает частично и следующая реакция:



Аналогичные уравнения можно составить для Al^{3+} и Ti^{IV} .

Осадки $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Ti}(\text{OH})_4$, подобно сульфидам катионов III группы, растворимы в разбавленных кислотах.

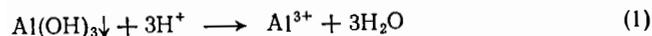
§ 58. Реакции Al^{3+} -ионов

В водных растворах Al^{3+} бесцветен.

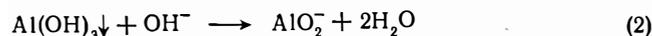
1. Едкие щелочи NaOH и KOH при осторожном прибавлении (по каплям) осаждают Al^{3+} в виде белого осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Помещают в пробирку 5—6 капель раствора соли алюминия и прибавляют 1 каплю 2 н. раствора NaOH. Часть жидкости вместе со взмученным в ней осадком переносят в другую пробирку и, прибавив несколько капель какой-либо кислоты, наблюдают растворение осадка:

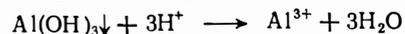
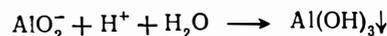


На остаток жидкости действуют несколькими каплями раствора NaOH или KOH и перемешивают. Осадок при этом растворяется с образованием алюмината:

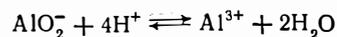


Таким образом, $\text{Al}(\text{OH})_3$ представляет собой типичную амфотерную гидроксид. В реакции (1) проявляются ее основные, а в реакции (2) — кислотные свойства.

Полное осаждение $\text{Al}(\text{OH})_3$ достигается при $\text{pH} \approx 5$ (см. § 48); дальнейшее прибавление щелочи ($\text{pH} > 10$) приводит к растворению $\text{Al}(\text{OH})_3$ с образованием AlO_2^- . Отсюда следует, что для получения из раствора алюмината осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ и далее катионов Al^{3+} нужно понижать величину pH раствора действием какой-либо кислоты. Чтобы убедиться в этом, прибавляют *по одной капле* к раствору алюмината, полученному в предыдущих опытах, разбавленный раствор HCl. Сначала будет выпадать осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$. При дальнейшем прибавлении кислоты (т. е. при уменьшении pH) осадок снова растворится:



Суммировав их, получим общее уравнение реакции, происходящей при превращении анионов AlO_2^- в катионы Al^{3+} :



Если нужно, чтобы реакция остановилась на стадии образования $\text{Al}(\text{OH})_3$, необходимо действовать таким реагентом, который понизил бы pH раствора, но не более чем до значения 5. Подходящим реагентом является NH_4Cl . Действительно, ионы NH_4^+ , связывая ионы OH^- , тем самым понижают величину pH раствора. Однако образующийся NH_4OH вместе с избытком NH_4Cl представляет собой аммонийную буферную смесь с $\text{pH} \approx 9$ (при равенстве концентраций обоих компонентов). Следовательно, осадок растворяться не будет и реакция остановится на стадии образования $\text{Al}(\text{OH})_3$:



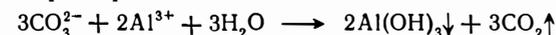
Этой реакцией нередко пользуются для обнаружения Al^{3+} в систематическом ходе анализа. Для проведения ее к нескольким каплям раствора алюмината (получение см. выше) прибавляют насыщенный раствор NH_4Cl (или немного твердой соли) и несколько минут нагревают. Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ выделяется в виде белых студенистых хлопьев, часто всплывающих.

Чтобы реакция была достаточно надежна, ее нужно вести при длительном нагревании (кипячении) раствора почти до полного удаления аммиака. Если избыток аммиака, который может образоваться при взаимодействии имеющейся в растворе щелочи с NH_4Cl , окажется так велик, что pH раствора станет больше 10, то осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ не выпадает. Поэтому надежнее осаждают гидроксид алюминия действием NH_4OH после предварительного превращения ионов AlO_2^- в катионы Al^{3+} прибавлением HCl до кислой реакции (см. п. 2).

2. Аммиак NH_4OH также осаждают Al^{3+} в виде $\text{Al}(\text{OH})_3$, который несколько растворим в избытке реагента*. (Проявление амфотерных свойств гидроксид алюминия.) Поскольку произведение растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$ весьма мало и Al^{3+} не образует комплексов с аммиаком, осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ нерастворим в солях аммония. Поэтому Al^{3+} осаждается из раствора и при действии смеси раствора аммиака с солью аммония.

Это ясно также и из того, что полное осаждение $\text{Al}(\text{OH})_3$ достигается уже при pH 5, тогда как смеси $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ имеют pH 8—10 в зависимости от соотношения концентраций обоих компонентов.

3. Соли слабых кислот и сильных оснований, например Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , KNO_2 осаждают Al^{3+} в виде $\text{Al}(\text{OH})_3$, так как растворы этих солей вследствие гидролиза содержат OH^- в достаточной концентрации. Например:



* Полное растворение происходит лишь при очень большом избытке концентрированного NH_4OH .

Напомним, что так же действует на Al^{3+} и групповой реагент $(NH_4)_2S$.

4. **Ацетат натрия CH_3COONa** дает с растворами солей алюминия белый хлопьевидный осадок.

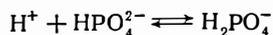
Точный состав этого соединения не установлен.

Для усиления гидролиза раствор следует сильно разбавить водой и кипятить*.

5. **Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4** осаждает Al^{3+} в виде белого осадка $AlPO_4$, растворимого в сильных кислотах, но практически нерастворимого в уксусной кислоте:

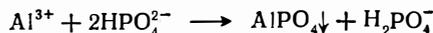


Ионы водорода связываются избытком добавленных HPO_4^{2-} -ионов с образованием $H_2PO_4^-$:



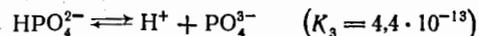
Следовательно, в растворе получается фосфатная буферная смесь ($NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$), поддерживающая $pH \sim 7$, что совершенно достаточно для полного осаждения $AlPO_4$.

После суммирования написанных выше уравнений, получим общее уравнение реакции:



Надо обратить внимание на то обстоятельство, что Al^{3+} осаждается при действии Na_2HPO_4 не в виде гидрофосфата $Al_2(HPO_4)_3$, а в виде фосфата $AlPO_4$.

Причина заключается в следующем. Применяемый реагент Na_2HPO_4 наряду с большим количеством HPO_4^{2-} содержит и PO_4^{3-} образующиеся по уравнению:

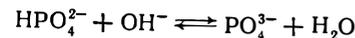


Несмотря на то, что концентрация PO_4^{3-} в растворе очень мала, вследствие значительно меньшей растворимости $AlPO_4$ по сравнению с растворимостью других фосфатов алюминия при реакции достигается величина произведения растворимости в первую очередь для данной соли, которая и выпадает в осадок. Но раз осаждение началось, удаление PO_4^{3-} из раствора будет сейчас же пополняться за счет дальнейшей диссоциации HPO_4^{2-} , так что практически все имевшиеся в растворе Al^{3+} -ионы перейдут в осадок в виде $AlPO_4$.

В отличие от Al^{3+} катионы II группы осаждаются тем же реагентом в виде гидрофосфатов $CaHPO_4$, $SrHPO_4$ и т. д., так как в первую очередь здесь достигаются произведения растворимости именно этих солей. Можно, однако, полу-

* Более эффективно действует добавление CH_3COONa в твердом состоянии.

чить и средние соли [например, $Ba_3(PO_4)_2$], если вести реакцию в присутствии щелочи, OH^- -ионы которой реагируют с HPO_4^{2-} :

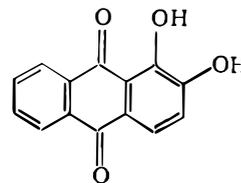


Вследствие этого концентрация PO_4^{3-} в растворе настолько повышается, а HPO_4^{2-} — настолько понижается, что в первую очередь достигаются значения произведений растворимости фосфатов [$Ba_3(PO_4)_2$ и т. д.].

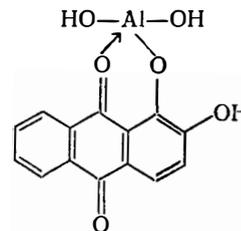
Все сказанное лишний раз иллюстрирует значение принципа дробного осаждения (см. § 33): всякий раз, когда при реакции может получиться несколько различных малорастворимых соединений, фактически образуется то из них, величина произведения растворимости которого достигается в первую очередь. Это же происходит и при действии на Al^{3+} солей слабых кислот (см. выше), на Ba^{2+} — раствора $K_2Cr_2O_7$ и т. д.

6. **Ализарин*** дает с гидроокисью алюминия малорастворимое соединение ярко-красного цвета, называемое «алюминиевым лаком».

Формула ализарина:



По-видимому, состав образующегося соединения отвечает формуле:



Ранее существовала другая точка зрения, предполагалось, что здесь образуется адсорбционное соединение переменного состава. С образованием подобных соединений мы уже встречались при изучении реакций на Mg^{2+} (см. § 28, п. 5).

Подобные окрашенные лаки дают с ализарином и другие катионы. Поэтому необходимо отделять их от Al^{3+} . При выполнении реакции капельным методом это достигается применением

* 1,2-Диокснтрахинон.

подстилки (см. § 10) из $K_4[Fe(CN)_6]$, с которым мешающие реакции катионы дают малорастворимые гексацианоферраты(II) и остаются, таким образом, в центре пятна. Ионы же Al^{3+} , не осаждаемые $K_4[Fe(CN)_6]$, диффундируют на периферию пятна, где и могут быть обнаружены действием ализарина в присутствии NH_4OH .

Техника выполнения реакции такова *. На полоску фильтровальной бумаги наносят каплю раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. В центр влажного пятна помещают каплю исследуемого раствора. Для этого прикасаются к бумаге кончиком капилляра, в котором *капиллярными силами* удерживается немного исследуемого раствора, и держат капилляр так несколько секунд **. Если в растворе кроме Al^{3+} присутствуют мешающие реакции катионы (например, Fe^{3+}), то в центре пятна появляется осадок малорастворимых гексацианоферратов(II). Чтобы вымыть из него адсорбированные Al^{3+} -ионы, полезно *таким же путем* нанести на осадок каплю воды.

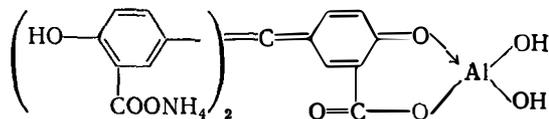
Обрабатывают пятно газообразным аммиаком, для чего помещают бумагу над отверстием склянки с концентрированным раствором аммиака.

Пятно по периферии обводят капилляром с раствором ализарина и снова обрабатывают газообразным аммиаком. При этом не должно оставаться желтого окрашивания, свойственного ализарину в кислой среде.

В присутствии Al^{3+} появляется розовое кольцо на фиолетовом фоне. Этот фон представляет собой окраску ализарина, принимаемую им в щелочной среде. Поскольку фон несколько затрудняет наблюдение розовой окраски, вызываемой Al^{3+} , бумагу осторожно высушивают, держа высоко над пламенем горелки. При этом аммиак улетучивается и фиолетовая окраска ализарина переходит в желтую, не мешающую наблюдению окраски алюминиевого лака. Реакция применяется для дробного открытия Al^{3+} в присутствии других катионов.

Эту реакцию можно проводить и в пробирке в слабоуксуснокислой среде. Для лучшей коагуляции розового осадка раствор следует нагреть.

7. **Алюминон** — аммонийная соль ауринтрикарбонной кислоты $C_{22}H_{11}O_9(NH_4)_3$, образует с $Al(OH)_3$ соединение красного цвета, которому приписывают следующее строение:



* При изучении реакции следует взять смесь растворов солей алюминия и железа(III).

** Успех опыта определяется правильным нанесением капель исследуемого раствора, реагента и воды. Техника выполнения капельных реакций описана в § 10.

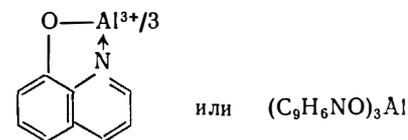
Для выполнения реакции к 2 каплям раствора соли алюминия, содержащего немного уксусной кислоты, прибавляют 1—2 капли 0,01%-ного раствора алюминона и нагревают на водяной бане. Затем прибавляют раствор NH_4OH (до появления запаха) и 2—3 капли раствора $(NH_4)_2CO_3$. Красные хлопья алюминиевого лака доказывают присутствие Al^{3+} . Реакция очень чувствительна. Следует иметь в виду, что кроме Al^{3+} лаки красного цвета с алюминоном образуют Fe^{3+} , Cr^{3+} и Ca^{2+} . В отличие от алюминиевого лака, лак, образованный хромом, разрушается действием NH_4OH , а образованный кальцием — действием $(NH_4)_2CO_3$. Ион Fe^{3+} должен быть предварительно полностью отделен (действием избытка щелочи, после чего раствор, содержащий ион AlO_2^- , подкисляют CH_3COOH).

8. **Морин** * при добавлении к нейтральным или уксуснокислым растворам солей алюминия дает красивую зеленую флуоресценцию.

Для выполнения реакции к 1—2 каплям раствора соли алюминия прибавляют несколько капель CH_3COOH и около 1 мл воды, после чего действуют 1 каплей раствора морина. Реакция весьма чувствительна. Флуоресценция, однако, плохо различима при электрическом освещении.

9. **8-Оксихинолин** выделяет из ацетатного буферного раствора соли алюминия при $pH \approx 5$ (отличие от магния) зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолята алюминия, растворимого в минеральных кислотах.

Составу осадка соответствует формула **:



10. **Реакция сухим путем.** Твердые соединения алюминия после обработки их очень разбавленным раствором $Co(NO_3)_2$ и прокаливании окрашиваются в синий цвет вследствие образования алюмината кобальта $Co(AlO_2)_2$, называемого «тенаровой синью», например:



Для выполнения реакции немного сухой соли алюминия помещают в ушко нихромовой проволоки, смачивают 1—2 каплями раствора соли кобальта и прокалывают в пламени газовой горелки.

* Морин представляет собой пигмент, содержащийся в коре желтого дерева. Составу его отвечает формула $C_{15}H_{10}O_7 \cdot 2H_2O$, а составу образуемого им соединения с алюминием — формула $(C_{15}H_9O_7)_3Al$.

** Способ написания данной формулы показывает, что на один трехзарядный катион Al^{3+} приходится три молекулы 8-оксихинолина.

§ 59. Реакции ионов хрома

Хром образует два ряда устойчивых солей хромовой (и двуххромовой) кислоты: соли хрома(III) и соли хрома(VI).

Растворы солей окиси хрома содержат хром в виде трехзарядного катиона Cr^{3+} .

При действии различных окислителей хром(III) переходит в Cr^{VI} , образуя анионы хромовой кислоты CrO_4^{2-} (хромат-ион) или двуххромовой кислоты $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (бихромат-ион).

Растворы солей хрома(III) имеют зеленую или фиолетовую окраску*, растворы хроматов — желтую, растворы бихроматов — оранжевую окраску.

Реакции Cr^{3+} -ионов

1. **Едкие щелочи NaOH и KOH** дают с Cr^{3+} осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ серо-фиолетового или серо-зеленого цвета, обладающий амфотерными свойствами. Уравнения реакций аналогичны уравнениям соответствующих реакций Al^{3+} .

Образующиеся при действии щелочей на $\text{Cr}(\text{OH})_3$ хромиты NaCrO_2 и KCrO_2 окрашены в ярко-зеленый цвет.

В отличие от алюминатов они необратимо разлагаются при кипячении (гидролиз) с образованием $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



2. **Аммиак NH_4OH и соли слабых кислот** [Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и др.] также осаждают Cr^{3+} в виде $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Поскольку полное осаждение $\text{Cr}(\text{OH})_3$ достигается при $\text{pH} \approx 6$ (см. табл. 10), оно происходит также и при действии амонийной буферной смеси ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$), создающей $\text{pH} \approx 8-10$ (ср. с реакциями Al^{3+}).

3. **Ацетат натрия CH_3COONa** (при нагревании) не осаждают Cr^{3+} (отличие от Al^{3+} и Fe^{3+}) вследствие образования комплексного катиона**. Однако в присутствии катионов Al^{3+} и Fe^{3+} частично осаждаются также и Cr^{3+} .

4. **Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4** дает с Cr^{3+} зеленоватый осадок CrPO_4 . Реакция идет также, как с Al^{3+} (см. § 58, п. 5). Осадок растворим в минеральных кислотах и щелочах.

5. **Окисление хрома (III) до хрома (VI)** может быть осуществлено действием различных окислителей, например H_2O_2 , Na_2O_2 , Cl_2 , и Br_2 , KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и т. п. В щелочной среде образуются

* Различная окраска растворов Cr^{III} зависит от наличия в этих растворах комплексных ионов различного состава: $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3+}$ (фиолетовый); $[\text{Cr}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2+}$ (светло-зеленый); $[\text{Cr}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]^+$ (темно-зеленый) и т. д.

** Состав его $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}]^+$.

CrO_4^{2-} -ионы. Окисление в кислой среде приводит к образованию $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов*.

Учитывая сказанное, рассмотрим оба случая окисления отдельно.

1) Окисление в щелочной среде проводят чаще всего действием перекиси водорода или перекиси натрия. Рассмотрим окисление перекисью водорода. В щелочной среде хром(III) находится в виде хромитов, например KCrO_2 , поэтому реакцию можно представить уравнением**:



К 2—3 каплям раствора соли хрома(III) прибавляют 4—5 капель 2 н. раствора NaOH , 2—3 капли 3%-ного раствора перекиси водорода и нагревают несколько минут до тех пор, пока зеленая окраска раствора не перейдет в желтую.

Раствор сохраняют для дальнейших опытов (обнаружение CrO_4^{2-}).

В описанном опыте перекись водорода можно заменить перекисью натрия (которая при взаимодействии с водой образует H_2O_2 и NaOH) или бромной (либо хлорной) водой.

При действии бромной воды реакция идет по уравнению:



2) Окисление в кислой среде может быть осуществлено действием KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и некоторых других наиболее сильных окислителей. Рассмотрим, например, действие персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ на $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Реакция протекает по уравнению:



Для выполнения реакции берут в пробирку 5—6 капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, прибавляют к нему по 1 капле 2н. растворов H_2SO_4 и соли серебра (катализатор, см. стр. 335), в полученную окислительную смесь вводят 2—3 капли раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (не CrCl_3 !)*** и нагревают. При этом происходит изменение окраски. Полученный раствор сохраняют для дальнейших опытов.

Аналогично персульфату действует на Cr^{3+} перманганат калия:



* Об условиях существования CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — см. стр. 191.

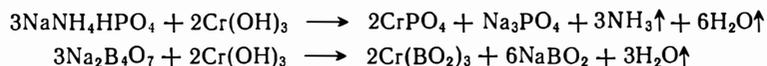
** Способ написания окислительно-восстановительных реакций приводится в § 55.

*** Ион Cl^- окисляется сильными окислителями до свободного хлора.

Реакция сопровождается образованием бурого осадка марганцевистой кислоты $MnO(OH)_2$ и идет при нагревании*. О применении ее для обнаружения Cr^{3+} в присутствии остальных катионов III группы см. ниже.

6. Реакция сухим путем (образование перлов). Получив одним из способов, описанных выше, осадок $Cr(OH)_3$, центрифугируют его. Центрифугат отбрасывают, а осадок переносят пипеткой на полоску фильтровальной бумаги. Накалив ушко платиновой (или нихромовой) проволочки докрасна, прикасаются им к твердому тетраборату натрия (буре) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ или (лучше) к гидрофосфату натрия и аммония $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$. Прилипшие кристаллики прокалывают в пламени горелки до тех пор, пока масса не перестанет вспучиваться. Проволочку вынимают из пламени и охлаждают полученное стеклышко (перл). После этого захватывают перлом немного осадка $Cr(OH)_3$ с бумаги и снова прокалывают. После охлаждения полученного перла рассматривают его в проходящем свете. В присутствии хрома он окрашивается в изумрудно-зеленый цвет.

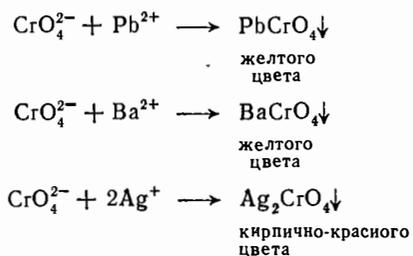
Окраска перла обусловлена образованием фосфата хрома $CrPO_4$ или метабората хрома $Cr(BO_2)_3$:



Для очистки платиновую проволочку накалывают докрасна и образовавшуюся раскаленную каплю стряхивают.

Реакции CrO_4^{2-} - и $Cr_2O_7^{2-}$ -ионов

1. Образование малорастворимых солей. Ион CrO_4^{2-} дает малорастворимые соли с Pb^{2+} , Ag^+ и Ba^{2+} , что может быть использовано для его обнаружения и отделения. Реакции идут по уравнениям:



* То обстоятельство, что здесь образуется $MnO(OH)_2$, а не соль марганца(II), как это обычно бывает при реакциях окисления перманганатом в кислой среде, объясняется тем, что реакцию проводят в слабокислой среде.

Реакцию следует выполнять в присутствии ацетатной буферной смеси.

2. Бензидин $C_{12}H_8(NH_2)_2$ * окисляется ионами хрома (VI) в присутствии уксусной кислоты с образованием продукта, окрашенного в синий цвет. Эта реакция обнаружения Cr^{3+} выполняется капельным методом после окисления Cr^{3+} до CrO_4^{2-} действием H_2O_2 (или Na_2O_2). Каплю полученного при реакции с H_2O_2 раствора наносят на полоску фильтровальной бумаги и действуют на нее каплей раствора ацетата бензидина. Пятно синее**. Реакция позволяет обнаружить 0,25 мкг хрома. Предельное разбавление 1 : 200 000.

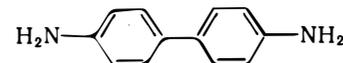
Рассматриваемую реакцию можно использовать для дробного обнаружения Cr^{3+} в присутствии всех других катионов.

Для этого реакцию надо проводить на часовом стекле (или на крышке тигля), поместив туда 3—5 капель исследуемого раствора, прибавив немного твердой перекиси натрия Na_2O_2 и хорошо перемешав смесь. При этом Cr^{3+} окисляется до CrO_4^{2-} .

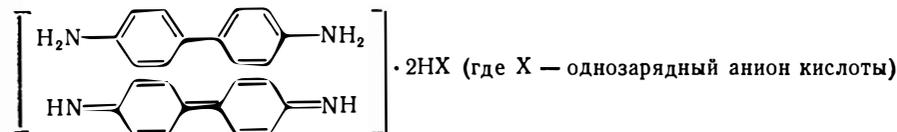
Разбавив реакцию смесь 2—3 каплями воды, вводят в нее оттянутый в капилляр кончик стеклянной трубки, в который под действием капиллярных сил войдет немного жидкости с осадком. Затем концом капилляра прикасаются к листку фильтровальной бумаги и оставляют его в таком положении до тех пор, пока вокруг осадка, задержанного в центре, не образуется водянистая зона шириной в несколько миллиметров. В ней находятся CrO_4^{2-} -ионы, а в осадке — различные гидроокиси, в том числе $Co(OH)_3$ и $MnO(OH)_2$. Полученное на бумаге влажное пятно обводят по периферии капилляром с раствором бензидина. Если в исследуемом растворе был хром, по краям пятна появится синее кольцо.

При выполнении реакции нужно следить, чтобы раствор бензидина не проник к центру пятна, так как иначе оно может посинеть и в отсутствие CrO_4^{2-} за счет имеющихся в осадке $Co(OH)_3$ и $MnO(OH)_2$, также окисляющих бензидин. Значит, реакция убедительна лишь при условии, если между синим кольцом и осадком имеется неокрашенная зона.

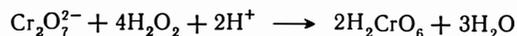
* Формула бензидина:



** Продукт окисления бензидина «бензидиновая синь» имеет строение



3. Образование надхромовой кислоты H_2CrO_6 . При действии H_2O_2 на подкисленный раствор хромата или бихромата получается надхромовая кислота * H_2CrO_6 , вследствие чего раствор окрашивается в интенсивно синий цвет:



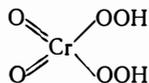
В водном растворе надхромовая кислота очень неустойчива. Она разлагается с образованием Cr^{3+} , и синяя окраска быстро переходит в зеленую. Если, однако, к раствору прибавить амилового спирта $C_5H_{11}OH$ или диэтилового эфира $(C_2H_5)_2O$, то надхромовая кислота переходит при взбалтывании в слой этих растворителей, что сильно повышает ее устойчивость.

Комбинируя описанную реакцию с какой-либо из изученных ранее реакций окисления Cr^{3+} до $Cr_2O_7^{2-}$, можно использовать ее для дробного открытия хрома в присутствии всех остальных катионов III группы. Всего надежнее пользоваться реакцией с $KMnO_4$ в кислой среде.

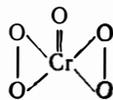
Подкисляют несколько капель анализируемого раствора азотной кислотой, прибавляют к нему избыток $KMnO_4$ и несколько минут нагревают на бане. Затем рассматривают окраску раствора. Она должна быть ярко-малиновой. Такая окраска свидетельствует о том, что взятого количества $KMnO_4$ хватило на окисление всех имеющихся в растворе восстановителей, в том числе Cr^{3+} . Если малиновой окраски нет, необходимо добавить еще $KMnO_4$ и снова нагреть. Добившись появления малиновой окраски, осадок $MnO(OH)_2$ центрифугируют и отбрасывают. Центрифугат хорошо охлаждают (иначе надхромовая кислота быстро разлагается) прибавляют к нему 8—10 капель амилового спирта (или диэтилового эфира) и несколько капель H_2O_2 . При этом избыток перманганата восстанавливается до Mn^{2+} , а $Cr_2O_7^{2-}$ -ионы образуют надхромовую кислоту, которая при взбалтывании переходит в слой амилового спирта, окрашивая его в синий цвет, что подтверждает наличие в исследуемом растворе хрома.

Выполняя реакцию, надо учесть, что в первую очередь окисляются перманганатом Fe^{2+} -ионы и только после того, как этот процесс закончится, начнется окисление Cr^{3+} . Следовательно, если $KMnO_4$ взято мало, надхромовая кислота может и не образоваться даже при наличии хрома. Нельзя слишком сильно подкислять раствор, так как перманганат при этом разлагается с выделением $MnO(OH)_2$ и кислорода.

* Структурная формула H_2CrO_6 :

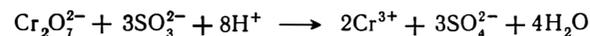


Некоторые авторы приписывают продукту реакции формулы H_5CrO_8 , H_7CrO_{10} или считают его перекисью хрома состава CrO_5 , т. е.



4. Восстановление Cr^{VI} до Cr^{III} может быть осуществлено действием различных восстановителей, например Na_2SO_3 , H_2S , этилового спирта C_2H_5OH , солей железа (II) и других веществ в кислой среде.

При выполнении реакции прибавляют к раствору $K_2Cr_2O_7$, подкисленному H_2SO_4 , несколько капель раствора Na_2SO_3 :

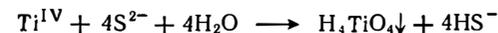


Смесь $K_2Cr_2O_7$ с концентрированной H_2SO_4 («хромовая смесь») обладает окислительными свойствами и широко применяется в химических лабораториях, в частности для мытья посуды с целью удаления жира с поверхности стекла.

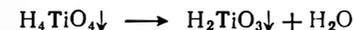
§ 60. Реакции Ti^{IV} -ионов *

Растворы солей титана (IV) бесцветны.

1. Сульфид аммония дает с ионом Ti^{IV} белый осадок ортотитановой кислоты H_4TiO_4 :

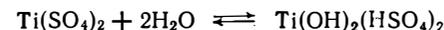


Осадок растворим в кислотах. При длительном кипячении он переходит в метатитановую кислоту H_2TiO_3 , малорастворимую в разбавленных кислотах:



2. Едкие щелочи и аммиак также образуют ортотитановую кислоту H_4TiO_4 .

3. Гидролиз солей титана (IV). H_4TiO_4 не только является кислотой, но и обладает основными свойствами, т. е. способна растворяться в кислотах. Однако основные свойства этого вещества выражены очень слабо. Поэтому соли титана (IV), образованные сильными кислотами, гидролизваны в значительной степени и имеют кислую реакцию:



Соли же слабых кислот совершенно не способны существовать в водном растворе.

Если подействовать на раствор, содержащий катионы Ti^{IV} , какой-либо солью слабой кислоты, то образуется белый осадок $TiO_2 \cdot nH_2O$.

Как указывалось выше, аналогично действуют и сульфид аммония.

* Как уже говорилось раньше (см. стр. 308) в растворах Ti^{IV} -ионы отсутствуют; Ti^{IV} образует в зависимости от среды различные сложные комплексные ионы. Однако для упрощения мы будем пользоваться этим чисто условным обозначением иона титана.

4. **Восстановление Ti^{IV} до Ti^{3+} .** Раствор соли титана (IV) подкисляют 1—2 каплями концентрированной HCl и, прибавив кусочек металлического цинка, оставляют; при этом происходит реакция:

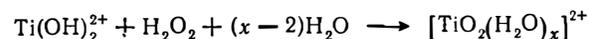


Реакция сопровождается появлением бледно-фиолетовой окраски, свойственной Ti^{3+} . Эта окраска заметна лишь после продолжительного взаимодействия раствора с цинком и при достаточной концентрации соли титана.

5. **Перекись водорода H_2O_2** в кислой среде вызывает появление оранжево-желтой окраски вследствие образования перекисного соединения титана:



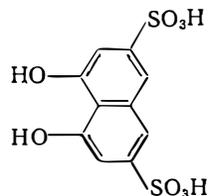
или



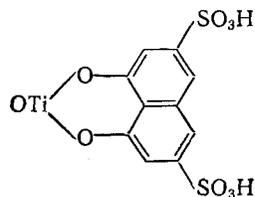
Это одна из наиболее характерных реакций Ti^{IV} .

6. **Хромотроповая кислота.** На фильтровальной бумаге или на капельной пластинке смешивают каплю испытуемого раствора с каплей раствора хромотроповой кислоты. При этом получается характерная красновато-бурая окраска.

Формула хромотроповой кислоты:



Предположительный состав образующегося соединения ее с титаном:



Так как Fe^{3+} дает с реагентом зеленую окраску, его необходимо предварительно восстановить до Fe^{2+} действием $SnCl_2$.

На фильтровальную бумагу помещают каплю $SnCl_2$, затем каплю испытуемого раствора. Сверху помещают еще каплю $SnCl_2$, после чего смачивают пятно раствором хромотроповой кислоты.

В присутствии Ti^{IV} получается бурое пятно или кольцо. Реакция позволяет обнаружить 2 мкг Ti^{IV} .

По Алимарину, чувствительность реакции значительно повышается, если вести ее в почти нейтральном растворе, например в присутствии буферной смеси $CH_3COOH + CH_3COONa$.

Вследствие нестойкости раствора хромотроповой кислоты лучше пользоваться фильтровальной бумагой, заранее пропитанной этим раствором и высушенной*. На листок такой бумаги наносят каплю испытуемого раствора. При наличии иона Ti^{IV} получается пятно характерного красновато-бурого цвета. Ион Fe^{3+} дает с хромотроповой кислотой зеленое окрашивание. Поэтому при наличии в растворе Fe^{3+} следует повторить опыт, нанося предварительно на листок бумаги, пропитанный раствором хромотроповой кислоты, каплю раствора $SnCl_2$ для восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} . Остальные катионы III группы реакции не мешают.

§ 61. Реакции ионов железа

Железо образует два ряда солей: соли железа (II) и (III). Растворы солей железа (III) содержат трехзарядные катионы Fe^{3+} , а растворы солей железа (II) — двухзарядные катионы Fe^{2+} . Так как реакции этих ионов совершенно различны, мы рассмотрим их отдельно.

Реакции Fe^{3+} -ионов

Растворы солей железа (III) имеют желтую или красно-бурю окраску**.

1. **Едкие щелочи NaOH и KOH и аммиак NH_4OH** дают с Fe^{3+} красно-бурый осадок $Fe(OH)_3$. В отличие от $Al(OH)_3$ и $Cr(OH)_3$ гидроксид железа практически не обладает амфотерными свойствами и потому нерастворим в избытке щелочи (*испытайте*). Так как полное осаждение $Fe(OH)_3$ достигается при $pH = 3,5$ (см. табл. 10), она, подобно $Al(OH)_3$ и $Cr(OH)_3$, осаждается также при действии аммиака и смесей его с аммонийными солями.

2. **Ацетат натрия CH_3COONa** дает с Fe^{3+} на холоду растворимое в воде комплексное соединение красного цвета $[Fe_3(CH_3COO)_6O]^{+}$ (аналогично Cr^{3+}). При нагревании это соединение выделяется в осадок (отличие от Cr^{3+})***. Алюминий в тех же условиях дает осадок основной соли белого цвета. Другие катионы III группы с CH_3COONa осадков не образуют.

* Фильтровальную бумагу пропитывают 10%-ным водным раствором хромотроповой кислоты, высушивают при комнатной температуре и хранят в банке с притертой пробкой.

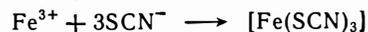
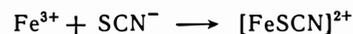
** Различная окраска растворов солей железа, хрома, никеля, кобальта зависит от того, какие именно комплексы существуют при данных условиях в растворе.

*** О поведении Cr^{3+} см. § 59, п. 3.

3. Карбонаты щелочных металлов и аммония образуют с Fe^{3+} бурый осадок основных солей, которые при нагревании превращаются в гидроокись.

4. Роданид* аммония NH_4SCN или калия KSCN дает с Fe^{3+} роданиды железа, окрашивающие раствор в кроваво-красный цвет**.

В зависимости от концентрации роданид-иона могут образоваться комплексы различного состава:



и т. д. до



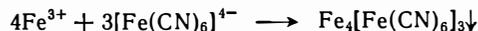
Поскольку реакция обратима, прибавление избытка реагента усиливает окраску. Это одна из важнейших и наиболее чувствительных реакций Fe^{3+} . Однако она не всегда надежна, так как ряд веществ, образующих комплексы с Fe^{3+} , мешает появлению окраски. К таким веществам относятся, например, фториды, так как F^- образует с Fe^{3+} малоионизирующий комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

При добавлении к раствору соли железа (III) 1—2 капли раствора NH_4SCN возникает красное окрашивание, если затем подействовать NH_4F или NaF окраска исчезает:



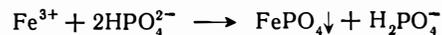
Так же действует прибавление фосфорной кислоты, солей щавелевой, винной, лимонной кислот и т. п.

5. Гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с Fe^{3+} темно-синий осадок «берлинской лазури»:



Течению этой важнейшей реакции Fe^{3+} благоприятствует умеренное подкисление раствора. Слишком сильное подкисление не рекомендуется: осадок при этом растворяется, как и при добавлении большого избытка реагента. Щелочи разлагают берлинскую лазурь с выделением $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

6. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует с Fe^{3+} бледно-желтый осадок FePO_4 :



растворимый в сильных кислотах, но *нерастворимый* в уксусной кислоте (*испытайте*).

* Соли роданистоводородной кислоты HSCN .

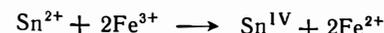
** См. Бабко А. А. Физикохимический анализ комплексных соединений в растворах, Киев, Изд. АН УССР, 1955. См. стр. 145.

7. Реакция окисления — восстановления. Поскольку Fe^{3+} способен восстанавливаться до Fe^{2+} , он является окислителем. Например, если в кислый раствор соли железа (III) пропускают сероводород, происходит окисление H_2S до серы, выпадающей в виде белой мути:



Напомним, что эта реакция идет и при растворении осадка Fe_2S_3 в кислотах (см. § 57).

Ион Fe^{3+} окисляет также Sn^{2+} до Sn^{IV} и ионы I^- до I_2 :



Течение последней реакции можно обнаружить по побурению подкисленного раствора KI после прибавления к нему соли железа (III). Если в ту же пробирку прибавить несколько капель бензола C_6H_6 (или хлороформа), в которых I_2 более растворим, чем в воде, и взболтать, большая часть I_2 перейдет в слой органического растворителя, окрашивая его в характерный для иода фиолетовый цвет (экстракция в органический растворитель).

Ион Fe^{3+} , однако, окислитель *слабый*. Поэтому он способен окислять только сравнительно сильные восстановители. Восстановители более слабые, как, например, Br^- , Cl^- и др. не окисляются*.

8. Обнаружение Fe^{III} методом растирания (Ф. М. Флавицкого).

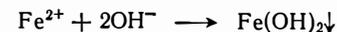
В маленькую фарфоровую чашку (или на фарфоровую пластинку) помещают несколько кристаллов твердого $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и растирают их узким концом фарфорового пестика с примерно равным количеством твердого роданида аммония NH_4SCN . Реакционная смесь приобретает при этом красно-бурю окраску вследствие образования $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ или комплексов другого состава (см. стр. 330).

Если анализируют не сухую соль, а раствор, то для обнаружения Fe^{3+} нужно выпарить досуха несколько капель его с 1—2 каплями 2 н. раствора H_2SO_4 и после охлаждения полученного сухого остатка проделать описанную выше реакцию.

Реакции Fe^{2+} -ионов

Растворы солей железа (II) окрашены в бледно-зеленый цвет. Разбавленные растворы бесцветны.

1. Едкие щелочи NaOH и KOH осаждают Fe^{2+} в виде $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



* Вопрос о «силе» различных окислителей и восстановителей будет подробнее рассмотрен в дальнейшем (см. § 67—70).

Если осаждение вести без доступа воздуха, то выпадают $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — осадок белого цвета. В обычных условиях в результате частичного окисления он имеет грязно-зеленую окраску. Быстрое изменение окраски осадка на воздухе удобно наблюдать, отфильтровав его. Конечный продукт окисления — $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Осадки $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ растворяются в кислотах, но не растворяются в щелочах.

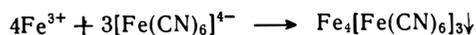
2. Аммиак NH_4OH также осаждает $\text{Fe}(\text{OH})_2$, но осаждение это не полное. В присутствии солей аммония $\text{Fe}(\text{OH})_2$ совсем не осаждается. Причина этого, как и в случае $\text{Mg}(\text{OH})_2$, заключается в сравнительно большой величине произведения растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($\text{ПР} = 1 \cdot 10^{-15}$), которое не достигается при концентрации OH^- , создаваемой аммонийной буферной смесью. Впрочем, при стоянии происходит постепенное выпадение продуктов окисления $\text{Fe}(\text{OH})_2$ кислородом воздуха.

3. Карбонаты щелочных металлов и аммония дают с Fe^{2+} белый осадок FeCO_3 , быстро бурящийся на воздухе вследствие окисления с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



4. Гексацианоферрат (III) калия * $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с Fe^{2+} синий осадок «турнбулевой сини».

По современным данным, состав этого осадка совпадает с составом «берлинской лазури». Реакция идет по уравнениям:



Различие в окраске «берлинской лазури» и «турнбулевой сини» объясняется тем, что составу осадка не полностью соответствует написанная выше формула. В частности, в состав соединения входят K^+ -ионы. Этот состав меняется в зависимости от условий осаждения. Осадок нерастворим в кислотах, но разлагается щелочами.

Рассмотренная реакция ** наиболее характерна для Fe^{2+} .

5. Диметилглиоксим (реактив Чугаева)*** с Fe^{2+} дает растворимые в воде внутрикомплексные соли красного цвета. Реакцию ведут в аммиачной среде в присутствии винной кислоты, прибав-

* Соль кислоты $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в которой железо имеет степень окисления 3+. Не смешивайте этот реагент с гексацианоферратом(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, применяемым для обнаружения Fe^{3+} .

** $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с Fe^{3+} осадка не дает, но раствор приобретает темно-бурю окраску. Ионы Fe^{2+} с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образуют белый осадок $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, который на воздухе синее вследствие окисления железа и превращения осадка в берлинскую лазурь.

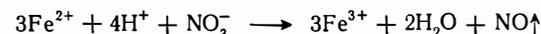
*** Структурная формула диметилглиоксима приведена на стр. 288.

ляемой для связывания в комплекс Fe^{3+} -ионов, которые дали бы с аммиаком осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Так как диметилглиоксим является важнейшим реагентом на Ni^{2+} , с которым он образует осадок розового цвета, присутствие Fe^{2+} мешает обнаружению Ni^{2+} . Применять рассматриваемую реакцию для обнаружения Fe^{2+} можно только при доказанном отсутствии Ni^{2+} (или после связывания его действием KCN в прочный комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$).

6. Окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} . Ион Fe^{3+} обладает свойствами слабого окислителя, а ион Fe^{2+} представляет собой довольно сильный восстановитель и способен окисляться при действии ряда окислителей, например H_2O_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде, HNO_3 и др. Остановимся подробнее на окислении азотной кислотой.

Реакция идет по уравнению:



Для выполнения реакции берут 2—3 капли раствора соли железа(II), прибавляют 2 капли 2н. раствора H_2SO_4 и 1—2 капли 6н. раствора HNO_3 . Нагревают до исчезновения бурой окраски, зависящей от образования нестойкого комплексного соединения $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$, которое при нагревании разлагается.

Та же реакция происходит при растворении в азотной кислоте сульфида железа(II):



Таким образом, после отделения катионов III группы от катионов II и I групп железо в растворе будет находиться в виде Fe^{3+} .

Для анализа это удобно, так как Fe^{3+} при реакциях отделения осаждается из раствора полнее, чем Fe^{2+} .

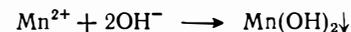
Окисление Fe^{2+} в щелочной среде может быть осуществлено, например, действием H_2O_2 :



§ 62. Реакции Mn^{2+} -ионов

Растворы солей марганца имеют бледно-розовый цвет. Разбавленные растворы бесцветны.

1. Едкие щелочи NaOH и KOH образуют с Mn^{2+} белый осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$, растворимый в кислотах, но нерастворимый в щелочах:



Осадок быстро бурет на воздухе вследствие окисления Mn^{2+} до марганца(IV), т. е. вследствие образования марганцоватистой кислоты $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (или H_2MnO_3). Если, кроме щелочи, подействовать на соль марганца(II) окислителем (перекисью водорода

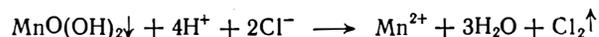
или бромной водой), то $\text{MnO}(\text{OH})_2$ образуется сразу, выпадая в виде темно-бурого осадка:



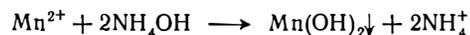
В отличие от $\text{Mn}(\text{OH})_2$ осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$ нерастворим в разбавленной H_2SO_4 . Если, однако, кроме H_2SO_4 прибавить 1—2 капли раствора H_2O_2 , то произойдет растворение (*испытайте*). В этих условиях (т. е. в кислой среде) H_2O_2 действует на Mn^{IV} как восстановитель, окисляясь до свободного кислорода:



Восстановление марганца (IV) до марганца (II) при растворении осадка $\text{MnO}(\text{OH})_2$ в H_2SO_4 может быть достигнуто также прибавлением раствора нитрита (NaNO_2 или KNO_2), окисляющегося в соответствующий нитрат (NaNO_3 или KNO_3). В отличие от серной кислоты соляная кислота растворяет $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (при нагревании), причем роль восстановителя играют Cl^- -ионы, окисляющиеся до Cl_2 :



2. Аммиак NH_4OH , подобно едким щелочам, осаждает Mn^{2+} . Осаждение, однако, не полное, так как $\text{PR}_{\text{Mn}(\text{OH})_2}$ сравнительно большое и при реакции накапливаются NH_4^+ -ионы:



Вследствие этого pH раствора становится меньше 10,83 (величины, необходимой для полного осаждения гидроокиси марганца). Если же к раствору добавить достаточно NH_4Cl , то pH раствора будет понижен настолько, что осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и вовсе не образуется. Напомним, что аналогичное явление наблюдалось для $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Отношение Mn^{2+} к действию смеси аммиака с аммонийной солью используют для отделения его от Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} и Ti^{IV} , которые осаждаются этой смесью практически полностью в виде $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Однако это отделение неполно, так как Mn^{2+} в аммиачной среде постепенно окисляется кислородом воздуха до марганца (IV), выпадающего в осадок в виде $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

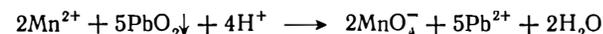
3. Карбонаты щелочных металлов и аммония образуют белый осадок MnCO_3 , растворимый в кислотах.

4. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 выделяет белый осадок $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, растворимый в минеральных кислотах и в *уксусной кислоте* (отличие от Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} и Ti^{IV}).

5. Окисление Mn^{2+} до MnO_4^- , имеющее большое значение для обнаружения Mn^{2+} , может быть осуществлено действием различных окислителей.

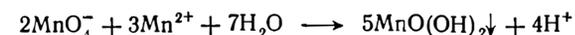
Рассмотрим следующие методы.

1) Окисление двуокисью свинца PbO_2 . Берут стеклянной лопаткой немного порошка PbO_2 (или Pb_3O_4) и помещают в пробирку, прибавив туда же 4—5 капель 6 н. раствора HNO_3 ; нагревают. Через 1—2 мин центрифугируют и, *не отделяя осадка*, рассматривают окраску раствора. Если она малиново-фиолетовая (цвет MnO_4^-), реактивы содержат марганец и для опыта не годятся. При отсутствии окраски прибавляют в ту же пробирку со смесью HNO_3 и PbO_2 *очень немного* (1 каплю) исследуемого на Mn^{2+} раствора, не содержащего Cl^- -ионов [MnSO_4 или $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$], перемешивают и снова нагревают. При этом Mn^{2+} окисляется до марганцовой кислоты HMnO_4 , имеющей характерную малиново-фиолетовую окраску:



Как видно из уравнения, окислителем здесь является PbO_2 , вернее, входящий в его состав свинец (IV), восстанавливающийся до свинца (II).

При выполнении этой и следующей реакции *необходимо прибавлять очень немного раствора соли марганца (II)*, так как избыток ее восстанавливает образовавшийся MnO_4^- до $\text{MnO}(\text{OH})_2$:

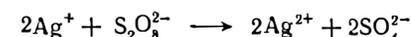


Если к полученному малиново-красному раствору добавить еще 3—4 капли раствора соли марганца (II) и снова нагреть, то окраска исчезнет. По той же причине *в растворе не должно быть никаких других восстановителей и, в частности Cl^- -ионов*, так как они тоже восстанавливают MnO_4^- до $\text{MnO}(\text{OH})_2$ или даже до Mn^{2+} :

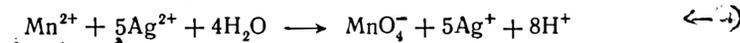


2. Окисление персульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ проводят в присутствии катализатора — Ag^+ .

Ионы серебра Ag^+ , по-видимому, окисляются персульфатом аммония до ионов серебра Ag^{2+} :

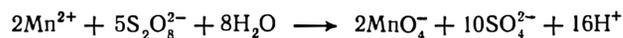


Далее ионы серебра Ag^{2+} окисляют Mn^{2+} до MnO_4^- , а сами снова восстанавливаются до Ag^+ :



Таким образом, катализатор регенерируется и снова вступает в реакцию.

Суммарно реакцию можно представить уравнением *:



В отсутствие Ag^+ , а также при избытке Mn^{2+} вместо MnO_4^- образуется бурый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

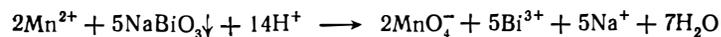
Для выполнения реакции к 5—6 каплям раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ прибавляют 1 каплю 2 н. раствора H_2SO_4 (или HNO_3), 1—2 капли концентрированной H_3PO_4 ** и 2 капли раствора соли серебра и нагревают. В нагретую окислительную смесь вносят при помощи стеклянной палочки *минимальное количество* раствора, исследуемого на Mn^{2+} , *не содержащего Cl^- -ионов*, и перемешивают.

Если получившаяся малиново-фиолетовая окраска, свидетельствующая об образовании MnO_4^- , слишком слаба, можно прибавить еще немного исследуемого раствора.

Если, наоборот, выпадает бурый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$, указывающий на то, что концентрация Mn^{2+} слишком велика***, опыт повторяют, предварительно разбавив каплю исследуемого раствора несколькими каплями воды.

Так как Cr^{3+} тоже окисляется $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, обнаружение Mn^{2+} данной реакцией можно комбинировать с обнаружением Cr^{3+} . При этом, проделав, как описано выше, реакцию на Mn^{2+} , в ту же пробирку прибавляют еще (2—3 капли) исследуемого раствора и снова нагревают. Выпавший осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$ центрифугируют, а в центрифугате обнаруживают (*после охлаждения*) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ превращением его в надхромовую кислоту H_2CrO_6 .

3) Окисление висмутатом натрия**** NaBiO_3 протекает по уравнению:



Эта реакция в отличие от изученных ранее идет на холоду и потому *небольшой* избыток соли марганца(II) не мешает.

На холоду Cl^- -ионы реагируют с MnO_4^- сравнительно медленно; поэтому в первый момент удастся и в присутствии их наблюдать появление малинового окрашивания раствора. Но, конечно, присутствия *больших* количеств хлоридов в растворе следует избегать.

* См. § 55, п. 10.

** Фосфорная кислота стабилизирует ионы MnO_4^- и препятствует их разложению.

*** Если, конечно, в растворе отсутствуют другие восстановители.

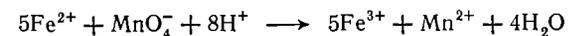
**** Реагент готовят сплавлением соли висмута с перекисью натрия. Как и в случае реакции с PbO_2 , необходимо убедиться в чистоте реактива соответствующим контрольным опытом. Вывод уравнения реакции — см. стр. 300, п. 9.

Для выполнения реакции к 1—2 каплям раствора соли марганца(II) прибавляют 3—4 капли 6 н. раствора HNO_3 и 5—6 капель воды, после чего вносят в раствор стеклянной лопаткой немного порошка NaBiO_3 . Перемешав, центрифугируют избыток реагента и рассматривают окраску раствора. Эта реакция чрезвычайно чувствительна и очень удобна.

Образуемая при рассмотренных реакциях марганцовая кислота HMnO_4 является одним из наиболее сильных окислителей, способных окислять большое число различных восстановителей. Если это окисление происходит в кислой среде, то Mn^{VII} восстанавливается до Mn^{II} , т. е. до катиона Mn^{2+} . При реакциях окисления в щелочной или нейтральной среде Mn^{VII} восстанавливается только до Mn^{IV} , выпадающего в виде бурого осадка $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

К раствору соли железа(II), подкисленному H_2SO_4 , прибавляют по каплям разбавленный раствор перманганата калия и наблюдают его обесцвечивание.

Реакция идет по уравнению:



Обесцвечивание KMnO_4 происходит и при добавлении его к нагретому почти до кипения подкисленному H_2SO_4 раствору щавелевой кислоты или ее солей (вывод уравнения этой реакции — см. § 55, п. 2):



Обе реакции имеют большое значение в количественном анализе.

Восстановление MnO_4^- до Mn^{2+} достигается также действием перекиси водорода H_2O_2 , играющей здесь роль восстановителя (вывод уравнения этой реакции — см. § 55, п. 5):



6. Бензидин $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$ окисляется соединениями марганца(IV) с образованием окрашенного в синий цвет продукта. Реакцию удобно выполнять капельным методом.

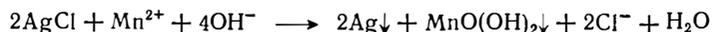
Каплю раствора соли марганца(II) помещают на полоску фильтровальной бумаги и обрабатывают парами аммиака. Образующийся $\text{Mn}(\text{OH})_2$ быстро окисляется кислородом воздуха до $\text{MnO}(\text{OH})_2$; пятно при этом бурееет. Если затем подействовать на него каплей раствора уксуснокислого бензидина, то $\text{MnO}(\text{OH})_2$

окислит его, и пятно посинеет* (ср. соответствующую реакцию CrO_4^{2-}). Реакция позволяет обнаружить 0,15 мг Mn^{2+} . Предельное разбавление 1 : 330 000.

В присутствии больших количеств Co^{2+} слабое посинение может появиться и в отсутствие Mn^{2+} . Чтобы избежать этого, каплю перед прибавлением аммиака следует обработать на бумаге каплей раствора хлорида аммония.

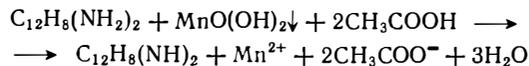
7. Хлорид серебра AgCl восстанавливается Mn^{2+} до металлического серебра. Реакцию также проводят капельным методом.

На полоску бумаги наносят каплю раствора HCl . В центр получившегося влажного пятна помещают капилляр с раствором соли серебра. При этом на бумаге образуется осадок AgCl . Осадок тщательно промывают, поставив в центр пятна капилляр, содержащий столько воды, сколько ее может быть удержано капиллярными силами. Держат капилляр до тех пор, пока диаметр пятна не увеличится в 2—3 раза**. Затем промытый осадок смачивают каплей исследуемого на Mn^{2+} раствора и действуют маленькой каплей концентрированного раствора NaOH . В присутствии Mn^{2+} , который восстанавливает AgCl до металлического серебра, пятно чернеет***:



8. Реакция сухим путем. Получив, как описано при реакциях на хром, перл Na_2CO_3 , захватывают им немного исследуемого на присутствие марганца твердого вещества, например MnSO_4 или осадка $\text{MnO}(\text{OH})_2$, и сильно прокалывают. После этого захватывают перлом немного кристаллов KClO_3 и снова осторожно прокалывают. Образование перла зеленого (или голубого) цвета под-

* Реакция между $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и бензидином может быть представлена следующими уравнениями:



В первой стадии реакции амидные группы $-\text{NH}_2$ бензидина окисляются в имидные группы $=\text{NH}$ под действием $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Во второй стадии молекула полученного вещества $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2$ соединяется со второй молекулой бензидина с образованием соединения, окрашенного в синий цвет.

** В случае надобности эту операцию можно повторить.

*** Эта реакция предложена Н. А. Тананаевым и И. В. Тананаевым.

В качестве реагента удобнее применять аммиачный раствор AgNO_3 . Для приготовления его к насыщенному раствору AgNO_3 прибавляют столько концентрированного аммиака, чтобы растворился первоначально выпавший осадок. Затем добавляют еще столько же аммиака, сколько его было уже прибавлено. При наличии этого реагента для обнаружения Mn^{2+} на полоску фильтровальной бумаги наносят последовательно каплю исследуемого раствора и каплю реагента.

тверждает наличие Mn в исследуемом веществе. В случае $\text{MnO}(\text{OH})_2$ реакция идет по уравнению:

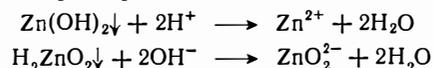


Получающееся соединение марганца Na_2MnO_4 представляет собой соль марганцевистой кислоты H_2MnO_4 , отвечающей марганцу со степенью окисления VI. Зеленая окраска перла обусловлена присутствием соли Na_2MnO_4 .

§ 63. Реакции Zn^{2+} -ионов

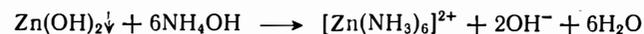
Растворы солей Zn^{2+} бесцветны.

1. Едкие щелочи NaOH и KOH дают с Zn^{2+} белый осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (или H_2ZnO_2), растворимый и в кислотах и в щелочах (амфотерность), например:



Цинкат-ион ZnO_2^{2-} в отличие от алюминатов при действии NH_4Cl не образует осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, так как он растворим в солях аммония (см. ниже).

2. Аммиак NH_4OH образует осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который растворяется в избытке NH_4OH вследствие образования $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ или $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, например:



Гидроокись цинка, обладая сравнительно большой величиной произведения растворимости ($\text{ПР}_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = 7,1 \cdot 10^{-18}$), растворяется также в хлориде аммония.

Поэтому Zn^{2+} в присутствии соли аммония не осаждается в виде гидроокиси.

3. Карбонаты щелочных металлов и аммония образуют белый осадок переменного состава, растворимый в кислотах.

4. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 дает белый осадок $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, растворимый в кислотах, щелочах и аммиаке. В присутствии солей аммония в осадок выпадает менее растворимая двойная соль ZnNH_4PO_4 .

5. Сероводород H_2S осаждает Zn^{2+} в виде белого осадка ZnS :



Отношение Zn^{2+} к действию H_2S отличает его от всех остальных катионов III группы, не осаждаемых сероводородом, и сближает с катионами IV группы. Осаждение Zn^{2+} объясняется тем, что величина произведения растворимости ZnS значительно меньше, чем у других сульфидов катионов III группы. Вычисление и опыт показывают, что почти полное осаждение Zn^{2+} достигается

даже в кислых растворах, если pH раствора не меньше 2 (см. стр. 208).

Действуя H_2S при $pH \approx 2$, можно обнаружить Zn^{2+} в присутствии остальных катионов III группы (а также II и I групп).

Мешает реакции только Fe^{3+} , поскольку он окисляет H_2S до свободной серы, выпадающей в виде белого осадка, похожего на ZnS . Конечно, в растворе не должно быть других окислителей, например MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, перекиси водорода и т. п.

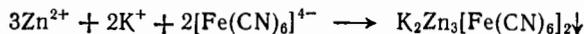
В систематическом ходе анализа катионов к анализу III группы приступают после осаждения из раствора сероводородом в кислой среде (при $pH \approx 0,5$) катионов IV группы. При этом Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} , который обнаружению Zn^{2+} не мешает. Если повысить pH раствора, полученного после отделения катионов IV группы, от 0,5 до 2 (т. е. уменьшить концентрацию H^+ от 0,3 до 0,01 г-ион/л) и подействовать H_2S , то по выпадению белого осадка ZnS , растворимого в кислотах, можно обнаружить присутствие Zn^{2+} . Довести pH до величины 2 всего проще прибавлением к раствору формиатной буферной смеси $HCOOH + HCOONH_4$, т. е. смеси муравьиной кислоты с ее солью, взятых в надлежащих концентрациях.

Если IV и V группы в растворе отсутствуют, удаление мешающих Fe^{3+} -ионов удобнее проводить, взбалтывая раствор на холоду с порошком $CaCO_3$. При этом нейтрализуются присутствующие в растворе кислоты и pH повышается примерно до 5. Поскольку полное осаждение $Fe(OH)_3$ достигается уже при pH 3,5 (см. табл. 10), ионы Fe^{3+} будут, следовательно, удалены. Вместе с $Fe(OH)_3$ осадят $Al(OH)_3$, $Ti(OH)_4$ и частично $Cr(OH)_3$. Наоборот, Zn^{2+} -ионы полностью останутся в растворе, потому что осаждение $Zn(OH)_2$ начинается лишь при pH 6,43 (при концентрации $Zn^{2+} 10^{-2}$ г-ион/л). Надо только помнить, что реакция с $CaCO_3$ должна проводиться на холоду, так как при нагревании гидролиз этой соли настолько усиливается, что может осесть и $Zn(OH)_2$.

Удалив образовавшийся при действии $CaCO_3$ осадок гидроокисей и избыток реагента, в центрифугате обнаруживают Zn^{2+} сероводородом при $pH \approx 2$. Доведение pH раствора до величины 2 можно осуществить, прибавляя к полученному описанным способом почти нейтральному раствору формиатную буферную смесь.

Методика дробного обнаружения Zn^{2+} рассматриваемой реакцией приводится в описании хода анализа III группы. При достаточно тщательном ее выполнении получают вполне надежные результаты.

6. Гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ образует с Zn^{2+} белый осадок двойной соли — гексацианоферрата(II) цинка и калия, растворимый в щелочах:



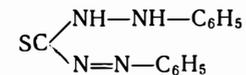
Эта реакция отличает Zn^{2+} от Al^{3+} , который с $K_4[Fe(CN)_6]$ осадка не образует.

7. Гексацианоферрат(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ образует с Zn^{2+} коричневато-желтый осадок $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, растворимый в HCl и NH_4OH .

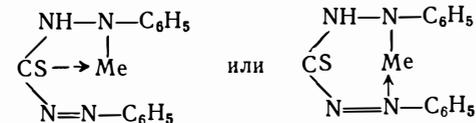
8. Дитизон*, применяемый в виде раствора в хлороформе ($CHCl_3$) или четыреххлористом углероде (CCl_4), образует с Zn^{2+} внутрикомплексную соль, окрашенную в малиново-красный цвет; в отличие от аналогичных соединений (дитизонатов) других элементов, эта соль окрашивается в щелочной среде не только слой $CHCl_3$ или CCl_4 , но и водный слой. Реакция применяется для дробного обнаружения Zn^{2+} в присутствии других катионов, в частности, всех катионов III группы. Удобнее всего выполнять ее следующим образом. Обрабатывают 3 капли исследуемого раствора в микроигле (или на часовом стекле) небольшим количеством твердой перекиси натрия Na_2O_2 . После прекращения бурной реакции каплю раствора, который может содержать ZnO_2^{2-} , AlO_2^- и CrO_4^{2-} , а также избыток $NaOH$, вместе с осадком гидроокисей наносят капилляром на полоску бумаги. Кончик капилляра не отнимают до тех пор, пока вокруг осадка не появится водянистая зона шириной в несколько миллиметров. Затем влажное пятно обводят по периферии капилляром с раствором дитизона. Появление характерного малиново-красного кольца свидетельствует о присутствии Zn^{2+} . Если Zn^{2+} отсутствует, образуется кольцо оранжевого цвета, свойственного дитизону в щелочной среде. Чтобы увереннее различать эти окраски, следует рядом поместить на бумагу каплю 2 н. раствора $NaOH$ и подействовать на нее каплей раствора дитизона. Реакцию удобно комбинировать с обнаружением хрома капельной реакцией с бензидином, описанной на стр. 325.

9. Тетрароданмеркуриат аммония $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ в присутствии $CoCl_2$. Помешают в пробирку 2—3 капли очень разбавленного (0,02%-ного) раствора $CoCl_2$ (не концентрированнее) и прибавляют равный объем $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Стенки пробирки протирают стеклянной палочкой в течение $1/2$ мин, при этом не-

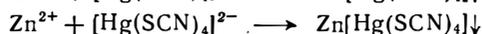
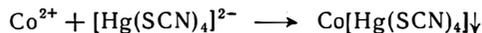
* Дитизон — сокращенное название дифенилтиокарбазона:



Этот реагент образует со многими тяжелыми металлами окрашенные внутрикомплексные соли, которым приписывают строение:



должен появиться синий осадок. Затем в ту же пробирку до-
бавляют 1 каплю раствора соли цинка и снова в течение не
более $1/2$ мин протирают стенки стеклянной палочкой. При этом
быстро выпадает синий или голубой осадок, содержащий
 $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ и $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$:



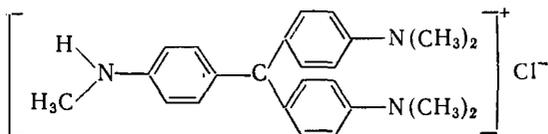
Роль Zn^{2+} заключается в том, что образуемый им белый оса-
док $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ ускоряет (как затравка) выпадение синего
осадка $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, который в отсутствие $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ может
не выпадать часами (образование пересыщенного раствора). При
этом образуются смешанные кристаллы обоих соединений, окра-
шенные в бледно-голубой или темно-синий цвет, в зависимости от
количества Co^{2+} . Следует иметь в виду, что из более концентриро-
ванных растворов солей кобальта осадок $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ выпадает
быстро и в отсутствие Zn^{2+} . Поэтому применение растворов CoCl_2 ,
имеющих концентрацию больше чем 0,02%-ную недопустимо.

Мешают реакции значительные количества Co^{2+} , а также Ni^{2+}
и Fe^{2+} , образующие с $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ осадки зеленоватого
цвета. В присутствии Fe^{3+} может получаться осадок фиолетового
цвета. Кроме того, цвет осадка маскируется образованием интен-
сивно окрашенного роданида железа $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Этим осложнений
можно избежать, связав Fe^{3+} в комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$ прибавлением
 NaF или NH_4F .

Выполняя реакцию, нужно также иметь в виду, что ее нельзя
вести в сильноокислой среде, так как осадок $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ раство-
рим в концентрированных кислотах. При действии щелочей он,
так же как и применяемый реагент $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, разла-
гается с образованием желтого осадка HgO . Следовательно, ре-
акцию надо вести в слабо или умеренно кислом растворе (кон-
центрация кислоты не должна превышать 0,5 н.).

10. Краситель метиловый фиолетовый*. Если на нейтральный
или очень слабокислый раствор соли цинка подействовать краси-
телем метиловым фиолетовым в присутствии NH_4SCN , то обра-
зуется суспензия мельчайших кристаллов соли, имеющая в про-
ходящем свете фиолетовую окраску. Соль образована органиче-

* Кузнецов В. И., ДАН СССР, 41, 113 (1943); ЖАХ, 2, 373 (1947). Ме-
тиловый фиолетовый представляет собой хлорид органического основания; его
структурная формула:



скими катионом метилового фиолетового и комплексным анионом
 $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

Практически реакцию лучше всего выполнять так. К 2 мл воды
прибавляют 5 капель насыщенного раствора винной кислоты*,
1 каплю раствора HCl (пл. 1,12 г/см³), 2 капли 20%-ного раствора
 NH_4SCN и 1 каплю 0,06%-ного раствора метилового фиолетового.
Разделив пополам раствор, окрасившийся под влиянием H^+ в го-
лубовато-зеленый цвет, одну половину его оставляют для сравне-
ния, а к другой прибавляют 1—2 капли исследуемого на Zn^{2+}
раствора и взбалтывают. Переход окраски в фиолетовую (или си-
нюю при малой концентрации цинка) указывает на присутствие

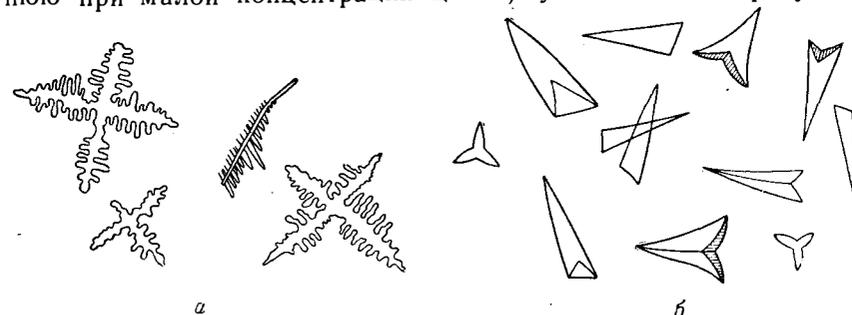


Рис. 47. Кристаллы $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$:

а — в обычных условиях; б — образующиеся в присутствии минеральных кислот (или из очень
разбавленных растворов).

Zn^{2+} . Избыток кислоты вредит реакции. Поэтому кислые растворы
возможно точнее нейтрализуют до проведения испытания.

Следует точно соблюдать дозировку и концентрации всех при-
меняемых реагентов, иначе результат испытания может оказаться
неверным.

Этой реакции мешают Fe^{3+} и Cu^{2+} . В их присутствии прибегают
к нагреванию раствора с металлическим свинцом, который восста-
навливает Fe^{3+} до Fe^{2+} , а Cu^{2+} — до металлической меди.

Более надежно, однако, применение этой реакции в система-
тическом ходе анализа после разделения катионов III группы дей-
ствием аммиака в присутствии соли аммония. Полученный аммиач-
ный раствор, содержащий Mn^{2+} и аммиачные комплексы кобальта,
никеля и цинка, возможно точнее нейтрализуют HCl и испытывают
на Zn^{2+} , как описано выше.

11. Микрорекристаллокопическая реакция. К капле раствора
соли цинка, подкисленного CH_3COOH и нагретого, прибавляют на
предметном стекле каплю раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ и рассма-
тривают образовавшиеся кристаллы $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ под микро-
скопом. Они имеют вид характерных крестов и дендритов (рис. 47, а).

* Для связывания в комплексы некоторых катионов, мешающих реакции.

Из подкисленных минеральной кислотой или разбавленных растворов солей цинка кристаллы образуются в виде неравносторонних треугольников и клиньев (рис. 47, б). Такие растворы целесообразно предварительно выпаривать, поместив каплю на предметное стекло. Сухой остаток после охлаждения обрабатывают каплями реагента. Предельное разбавление 1 : 10 000.

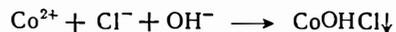
12. Реакция сухим путем. Смачивают небольшую полоску фильтровальной бумаги раствором соли цинка и разбавленным раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, высушивают и сжигают. Зола оказывается окрашенной в зеленый цвет вследствие образования цинката кобальта — «ринмановой зелени»:



§ 64. Реакции Co^{2+} -ионов

Кристаллогидраты и разбавленные растворы солей кобальта розового цвета. Эта окраска принадлежит гидратированному иону $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Выпаривание растворов или действие дегидратирующих веществ, например спирта, концентрированной HCl и т. п., вызывает переход розовой окраски раствора в синюю вследствие происходящей дегидратации комплексных ионов и замены молекул H_2O в них другими лигандами.

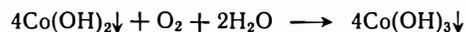
1. Едкие щелочи NaOH и KOH образуют с Co^{2+} синий осадок основной соли:



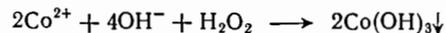
При дальнейшем прибавлении щелочи и нагревании осадок превращается в гидроксид кобальта(II) розового цвета:



На воздухе осадок $\text{Co}(\text{OH})_2$ постепенно буреет, превращаясь в гидроксид кобальта(III):



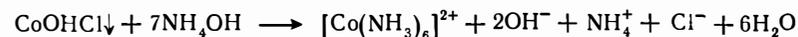
Если на раствор соли кобальта действовать щелочью и перекисью водорода, то сразу выпадает темно-бурый осадок $\text{Co}(\text{OH})_3$, например:



Осадок нерастворим в H_2SO_4 , но растворяется в смеси ее с H_2O_2 или NaNO_2 , восстанавливающими в кислой среде Co^{III} до Co^{II} (ср. Mn).

2. Аммиак NH_4OH дает с Co^{2+} также синий осадок основной соли, который при большом избытке NH_4OH или соли аммония

растворяется с образованием комплексного соединения грязно-желтого цвета*:



Поэтому аммиак в присутствии солей аммония не осаждает Co^{2+} . Если, однако, в растворе присутствуют Fe^{3+} , Al^{3+} или Cr^{3+} , то при их отделении частично соосаждается и Co^{2+} .

3. Карбонаты щелочных металлов образуют с Co^{2+} красноватый осадок основных солей переменного состава, растворимый в разбавленных кислотах, аммиаке и карбонате аммония.

4. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует фиолетовый осадок $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, растворимый в кислотах, в том числе и в уксусной кислоте. При действии щелочей он превращается в $\text{Co}(\text{OH})_2$, а при действии аммиака растворяется с образованием комплексной соли грязно-желтого цвета.

5. Роданид аммония NH_4SCN образует с Co^{2+} комплексную соль состава $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$:



Если прибавить к раствору амиловый спирт (или смесь его с эфиром) и взболтать, то образовавшееся комплексное соединение переходит в слой этих растворителей (в которых оно более растворимо, чем в воде), окрашивая его в синий цвет. При выполнении этой наиболее характерной реакции Co^{2+} следует иметь в виду, что комплекс $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ очень неустойчив ($K_{\text{нест}} = 1 \cdot 10^{-3}$).

Для того, чтобы реакция удалась, необходимо понизить диссоциацию комплекса на ионы Co^{2+} и SCN^- , вводя большой избыток SCN^- . На 2 капли раствора соли кобальта(II) берут 8 капель насыщенного раствора NH_4SCN (еще лучше прибавить немного твердой соли) и 5—6 капель амилового спирта. Реакции мешает Fe^{3+} , который дает с роданидом аммония кроваво-красную окраску; она маскирует окраску, образуемую Co^{2+} . Поэтому Fe^{3+} связывают в комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$, прибавляя NH_4F или NaF в виде сухой соли до исчезновения красной окраски раствора.

Чувствительность повышается при следующем способе выполнения реакции: на 1—2 капли исследуемого слабокислого раствора (прибавив несколько миллиграммов твердого фторида, если присутствует Fe^{3+}) действуют при перемешивании 5 каплями насыщенного раствора NH_4SCN в ацетоне. В зависимости от

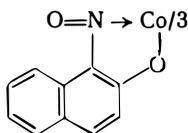
* При стоянии на воздухе раствор постепенно краснеет вследствие образования комплекса кобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, константа нестойкости которого значительно меньше, чем константа нестойкости аммиачного комплекса Co^{II} .

Аммиачный комплекс кобальта(III) получается также при действии на раствор соли кобальта(II) смесью NH_4OH и H_2O_2 .

содержания Co^{2+} появляется синяя или зеленая окраска раствора. При незначительной концентрации Co^{2+} роданид аммония следует брать в виде сухой соли.

Наконец, очень удобно проводить рассматриваемую реакцию капельным методом * на полоске газетной бумаги. Она содержит «инкрустирующее» вещество — лигнин, в присутствии которого роданидный комплекс кобальта приобретает большую устойчивость и не разлагается водой. Для выполнения реакции лучше применять бумагу, предварительно пропитанную насыщенными растворами NH_4SCN и NH_4F и высушенную. При нанесении на такую бумагу капли исследуемого раствора образуется пятно синего цвета. Если в растворе присутствует также Fe^{3+} , то в первый момент получается бурая окраска [образование $\text{Fe}(\text{SCN})_3$], которая, однако, постепенно бледнеет и исчезает вследствие связывания Fe^{3+} ионами F^- и заменяется синей окраской роданидного комплекса кобальта.

6. α -Нитрозо- β -нафтол $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})(\text{OH})$ (реактив Ильинского) окисляет Co^{2+} до Co^{3+} с образованием объемистого красно-бурого осадка внутрикомплексной соли $[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{O}]_3\text{Co}$:



Для выполнения реакции 2—3 капли нейтрального или слабокислого раствора соли кобальта (II) (к сильноокислым растворам следует прибавить CH_3COONa) разбавляют несколькими каплями воды и, прибавив 2—3 капли реагента, нагревают.

Реакции мешает присутствие Fe^{3+} , образующего с реагентом буровато-черный осадок.

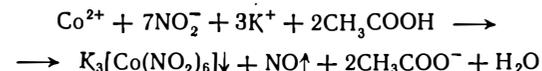
7. Тетрароданмеркуриат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ при действии на Co^{2+} дает синий осадок $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (см. § 63, п. 9). Прибавление небольшого количества соли цинка ускоряет его выпадение; при этом осадок из синего становится голубым.

Осадок растворяется в концентрированной HCl с образованием синего раствора, становящегося розовым при разбавлении водой. Едкие щелочи и аммиак разлагают реагент с выделением желтого осадка окиси ртути. В разбавленной HCl осадок почти не растворяется.

8. Нитрит калия KNO_2 , прибавленный в избытке к не слишком разбавленному раствору соли кобальта (II), подкисленному уксу-

* Исаков П. М., Цветные реакции лигнина и их использование в аналитической химии, ЖПХ, 16, 234 (1943).

ной кислотой, образует желтый кристаллический осадок комплексной соли $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:



Эта реакция позволяет отличить Co^{2+} от Ni^{2+} и может употребляться для их разделения. В разбавленных растворах осадок появляется при нагревании и стоянии.

9. Микрорископическая реакция. Под микроскопом Co^{2+} обнаруживают с помощью рассмотренной выше реакции образования кристаллов $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ ярко-синего цвета (рис. 48).



Рис. 48. Кристаллы $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

Для выполнения реакции каплю нейтрального или слабокислого раствора соли кобальта (II) выпаривают досуха на предметном стекле и после охлаждения обрабатывают каплей реагента. Если нужно, оставляют постоять. В присутствии Fe^{3+} до прибавления реагента следует ввести в каплю крупинку NaF .

10. Реакция сухим путем. 1) Образование перла тетрабората натрия. Соединения кобальта дают с тетраборатом натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ перлы синего цвета (выполнение реакции — см. стр. 324, п. 6). Присутствие больших количеств Ni^{2+} , образующего перлы бурого цвета, мешает реакции.

2) Метод растирания (Ф. М. Флавицкого). Несколько кристаллов исследуемой смеси растирают с несколькими кристаллами NH_4SCN в фарфоровой чашке (или на фарфоровой пластинке) узким концом пестика. Если смесь бурет (что

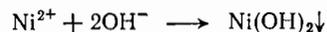
указывает на присутствие иона Fe^{3+} , растирают ее с несколькими кристаллами тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$. При этом железо(III) восстанавливается до железа(II) и красно-бурая окраска $Fe(SCN)_3$ исчезает. В присутствии кобальта эта окраска смеси заменяется синей (или голубой) окраской $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$. Если полученную синюю реакционную смесь обработать каплей воды, то роданидный комплекс кобальта превратится в гидратированные ионы $[Co(OH_2)_6]^{2+}$, и синяя окраска перейдет в розовую. Следовательно, присутствие воды мешает реакции. Поэтому при выполнении ее мокрым путем (см. § 64, п. 5) приходится экстрагировать продукт реакции не смешивающимся с водой органическим растворителем (амиловым спиртом).

Интересно отметить, что методом растирания можно осуществить и ряд других реакций, не идущих в присутствии воды. Например, обнаружить Co^{2+} можно путем растирания исследуемой смеси с $Na_2S_2O_3$, причем также наблюдается посинение вследствие образования тиосульфатного комплекса кобальта. В водных растворах эта реакция не идет*.

§ 65. Реакции Ni^{2+} -ионов

Водные растворы, содержащие ионы никеля(II), окрашены в зеленый цвет вследствие образования гидратированных ионов.

1. **Едкие щелочи NaOH и KOH** образуют с Ni^{2+} зеленый осадок $Ni(OH)_2$:



Осадок растворим в кислотах, аммиаке и солях аммония.

2. **Аммиак NH_4OH** образует сначала зеленый осадок основной соли $(NiOH)_2SO_4$, который растворяется затем в избытке NH_4OH с образованием комплексной соли синего цвета:



Аммиак не осаждает Ni^{2+} вследствие образования комплексного катиона $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

3. **Карбонаты щелочных металлов** образуют зеленый осадок карбоната никеля $NiCO_3$, растворимый в кислотах, растворах аммиака и карбоната аммония.

4. **Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4** образует зеленый осадок $Ni_3(PO_4)_2$, растворимый в кислотах, в том числе и в уксусной кислоте. Осадок растворим также в аммиаке, но не растворяется в едких щелочах.

* Подробнее о качественном анализе методом растирания см. И с а к о в П. М. Качественный химический анализ руд и минералов методом растирания порошков. М., Госгеолтехиздат, 1955.

5. **Диметилглиоксим (реактив Чугаева)** образует с Ni^{2+} в аммиачной среде характерный красный осадок внутрикомплексной соли. Уравнение реакции см. на стр. 288.

Для выполнения реакции на каплю раствора соли никеля действуют каплей раствора диметилглиоксима и каплей разбавленного раствора аммиака.

Что касается условий выполнения этой важнейшей реакции Ni^{2+} , то надо прежде всего отметить влияние величины pH раствора.

При значительной кислотности раствора реакция не удастся, так как диметилглиоксим — слабая кислота, и образуемый им комплекс разрушается H^+ . Следует также избегать избытка аммиака, так как это способствует образованию аммиачного комплекса никеля. Вообще достаточно полное осаждение Ni^{2+} диметилглиоксимом происходит лишь в пределах pH от 5 до 10. Можно вести реакцию в присутствии ацетатной буферной смеси (смесь CH_3COOH с избытком CH_3COONa) с $pH \approx 5$.

Рассматриваемой реакции мешает Fe^{2+} , который дает с диметилглиоксимом красную окраску (см. стр. 332, п. 5) вследствие образования растворимой внутрикомплексной соли. Должны отсутствовать также катионы, образующие с NH_4OH окрашенные осадки гидроокисей (например, Fe^{3+}); они могут маскировать реакцию.

Выполняя реакцию на бумаге с Na_2HPO_4 , можно обнаружить Ni^{2+} и в присутствии мешающих ионов. Реакцию проводят так. На полоску бумаги помещают каплю раствора Na_2HPO_4 («подстилка»), после чего к центру получившегося влажного пятна прикасаются капилляром с исследуемым раствором и снова действуют каплей раствора Na_2HPO_4 . После этого обводят пятно по периферии капилляром с раствором диметилглиоксима и обрабатывают его парами аммиака. В присутствии Ni^{2+} образуется розовое кольцо, а при больших количествах все пятно окрашивается в розовый цвет.

Роль Na_2HPO_4 заключается в том, что он образует с катионами, мешающими реакции, малорастворимые фосфаты, например $FePO_4$, которые остаются в центре пятна. Наоборот, более растворимый фосфат никеля располагается на периферии пятна.

§ 66. Анализ смеси катионов III, II и I групп

Важнейшие реакции катионов III группы сопоставлены в табл. 17.

Изучая III группу, мы встретились с большим разнообразием и сложностью химических превращений, чем во II и I группах. Исходя из этого, можно наметить ряд различных методов анализа III группы. Они отличаются друг от друга прежде всего

Таблица 17. Реакции

Реагенты	Кати			
	Al ³⁺	Cr ³⁺	Ti ^{IV}	Fe ³⁺
(NH ₄) ₂ S в присутствии NH ₄ OH и солей аммония	Белый осадок Al ₂ O ₃ · xH ₂ O	Серо-зеленый или серо-фиолетовый осадок Cr ₂ O ₃ · xH ₂ O	Белый осадок TiO ₂ · xH ₂ O	Черный осадок Fe ₂ S ₃
H ₂ S в присутствии HCOOH и HCOONH ₄	— *	—	—	Восстановление до Fe ²⁺ , осадок S
NaOH или KOH без избытка	Белый осадок Al ₂ O ₃ · xH ₂ O	Серо-зеленый или серо-фиолетовый осадок Cr ₂ O ₃ · xH ₂ O	Белый осадок TiO ₂ · xH ₂ O	Бурый осадок Fe ₂ O ₃ · xH ₂ O
NaOH или KOH в избытке при нагревании	Бесцветный раствор [Al(OH) ₄] ⁻	То же	То же	То же
H ₂ O ₂ в щелочной среде при нагревании	То же	Раствор желтого цвета CrO ₄ ²⁻	»	»
NH ₄ OH без избытка	Белый осадок Al ₂ O ₃ · xH ₂ O	Серо-зеленый или серо-фиолетовый осадок Cr ₂ O ₃ · xH ₂ O	»	»
NH ₄ OH в избытке в присутствии солей аммония	То же	То же	»	»
CH ₃ COONa при нагревании	Осадок основных солей белого цвета. Точный состав не установлен	В растворе *** [Cr ₃ O(CH ₃ COO) ₆] ⁺	»	Бурый осадок [Fe ₃ O(CH ₃ COO) ₆]OH

* Тире означает отсутствие осадка или характерного окрашивания.

** Из раствора постепенно осаждаются продукты окисления Fe₂O₃ · xH₂O и MnO₂ · xH₂O.*** Если раствор содержит Fe³⁺ и Al³⁺, то Cr³⁺ соосаждается вместе с ними в виде

катионов III группы

оны				
Fe ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
Черный осадок FeS	Телесного цвета осадок MnS	Белый осадок ZnS	Черный осадок CoS	Черный осадок NiS
—	—	То же	—	—
Зеленоватый буреющий осадок Fe(OH) ₂	Белый буреющий осадок Mn(OH) ₂	Белый осадок Zn(OH) ₂	Синий осадок основных солей переменного состава	Зеленоватый осадок Ni(OH) ₂
То же	То же	Бесцветный раствор [Zn(OH) ₄] ²⁻	Розовый осадок Co(OH) ₂	То же
Бурый осадок Fe ₂ O ₃ · xH ₂ O	Бурый осадок MnO ₂ · xH ₂ O	То же	Темно-бурый осадок Co ₂ O ₃ · xH ₂ O	»
Зеленоватый буреющий осадок Fe(OH) ₂	Белый буреющий осадок Mn(OH) ₂	Белый осадок Zn(OH) ₂	Синий осадок основных солей переменного состава	Зеленоватый осадок основных солей переменного состава
— **	— **	Бесцветный раствор [Zn(NH ₃) ₆] ²⁺	Оранжево-бурый раствор [Co(NH ₃) ₆] ²⁺	Раствор сиреневого цвета [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺
—	—	—	—	—

основного ацетата.

Реагенты	Кати			
	Al ³⁺	Cr ³⁺	Ti ^{IV}	Fe ³⁺
Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃	Белый осадок Al ₂ O ₃ · xH ₂ O	Серо-зеленый или серо-фио- летовый осадок Cr ₂ O ₃ · xH ₂ O	Белый осадок TiO ₂ · xH ₂ O	Бурый осадок Fe ₂ O ₃ · xH ₂ O
Na ₂ HPO ₄	Белый осадок AlPO ₄	Зеленый оса- док CrPO ₄	Белый осадок Ti (HPO ₄) ₂	Желтоватый осадок FePO ₄
K ₄ [Fe(CN) ₆]	—	—	Бурый осадок Ti[Fe(CN) ₆]	Синий осадок Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃
K ₃ [Fe(CN) ₆]	—	—	Желтый оса- док Ti ₃ [Fe(CN) ₆] ₄	—
Окислители в щелочной сре- де	Бесцветный раствор [Al(OH) ₄] ⁻	Раствор жел- того цвета CrO ₄ ²⁻	Белый осадок TiO ₂ · xH ₂ O	Бурый осадок Fe ₂ O ₃ · xH ₂ O
Окислители в кислой среде	—	Раствор oran- жевого цвета Cr ₂ O ₇ ²⁻	С H ₂ O ₂ дает раствор жел- того цвета [TiO ₂ (H ₂ O) _x] ²⁺	—
Перл с Na ₂ B ₄ O ₇ или NaNH ₄ HPO ₄	—	Изумрудно-зе- леный	—	—

Продолжение

оны				
Fe ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
Белый бурею- щий осадок карбоната FeCO ₃	Белый осадок MnCO ₃	Белый осадок основного кар- боната пере- менного со- става	Синий осадок основного кар- боната пере- менного со- става	Зеленый осадок NiCO ₃
Белый осадок Fe ₃ (PO ₄) ₂	Белый осадок Mn ₃ (PO ₄) ₂	Белый осадок Zn ₃ (PO ₄) ₂	Фиолетовый осадок Co ₃ (PO ₄) ₂	Зеленый осадок Ni ₃ (PO ₄) ₂
Белый осадок Fe ₂ [Fe(CN) ₆]	Белый осадок гексациано- ферратов (II) переменного состава	Белый осадок K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	Зеленый оса- док гекса- цианоферра- тов (II) пере- менного со- става	Бледно-зеле- ный осадок гек- сацианоферра- тов (II) пере- менного со- става
Синий осадок Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	Бурый осадок гексациано- ферратов (III) переменного состава	Желтый оса- док Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	Темно-крас- ный осадок гексациано- ферратов (III) переменного состава	Желто-бурый осадок гекса- цианоферратов (III); перемен- ного состава
Бурый осадок Fe ₂ O ₃ · xH ₂ O	Бурый осадок MnO ₂ · xH ₂ O	Бесцветный раствор [Zn(OH) ₄] ²⁻	Темно-бурый осадок Co ₂ O ₃ · xH ₂ O	Черный осадок Ni ₂ O ₃ · xH ₂ O
Окисление до Fe ³⁺ (раствор)	Малиново- фиолетовый раствор MnO ₄ ⁻	—	—	—
Бурый или зе- леноватый (в восстанови- тельном пла- мени)	Фиолетово- аметистовый	—	Синий	Бурый

способом первоначального разделения III группы катионов на подгруппы.

В методе с применением перекиси водорода для разделения на подгруппы используется действие избытка щелочи в присутствии перекиси водорода (или перекиси натрия). При этом катионы Al^{3+} и Zn^{2+} превращаются в анионы AlO_2^- и ZnO_2^{2-} и вместе с CrO_4^{2-} ионами, образующимися при окислении хрома(III) перекисью водорода в щелочной среде, остаются в растворе. Остальные катионы выпадают в осадок в виде $Ti(OH)_4$, $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$, $Co(OH)_3$ и $Ni(OH)_2$.

При аммиачном методе разделение на подгруппы основано на действии NH_4OH в присутствии солей аммония, причем катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{IV} и Fe^{3+} осаждаются в виде гидроокисей, а катионы Fe^{2+} , Mn^{2+} , $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ остаются в растворе. Вместо аммиака можно применять пиридин C_5H_5N в присутствии соли аммония, создающий pH 6,5, при котором гидроокиси алюминия, железа(III), хрома(III) и титана(IV) осаждаются, а остальные катионы III группы остаются в растворе в виде растворимых комплексных солей с пиридином (см. стр. 311).

При щелочном методе разделение на подгруппы проводится действием избытка $NaOH$ при нагревании, причем Al^{3+} и Zn^{2+} , образуя алюминат-ион (AlO_2^-) и цинкат-ион (ZnO_2^{2-}), остаются в растворе, а остальные катионы III группы осаждаются в виде гидроокисей*.

При ацетатном методе (применим в основном в отсутствие хрома) Al^{3+} и Fe^{3+} осаждают нагреванием с CH_3COONa в виде основных ацетатов, титан** — в виде $Ti(OH)_4$, а остальные катионы остаются в растворе.

Применяя эти методы, обычно предварительно отделяют Co^{2+} и Ni^{2+} , используя нерастворимость CoS и NiS и растворимость остальных сульфидов III группы в разбавленной HCl . Отделение это, однако, очень неполное и связано с большой потерей времени, а потому в условиях полумикроанализа неудобно.

Следует, впрочем, заметить, что и все другие методы разделения катионов III группы сильно осложняются явлениями соосаждения (см. § 46) и потому далеко не безупречны. Так, при аммиачном методе вместе с гидроокисями алюминия, хрома, титана и железа заметно соосаждаются Co^{2+} , Ni^{2+} и отчасти Mn^{2+} . Поэтому их целесообразнее обнаруживать до разделения подгрупп, пока они еще не распределены между осадком и раствором. В методе

* На холоду в раствор переходит также хром в виде хромита. При нагревании же хромиты подвергаются гидролизу и $Cr(OH)_3$ выпадает в осадок (см. § 59, п. 1).

** При длительном нагревании титан осаждается в виде H_2TiO_3 .

с применением перекиси водорода (и в особенности в щелочном методе) совместно с ионами, выпадающими в осадок, сильно соосаждается Zn^{2+} , который в систематическом ходе анализа нередко теряют.

Ниже приводится описание хода анализа смесей катионов III, II и I групп по методу с применением перекиси водорода, по аммиачному методу и по методу с применением пиридина. Первые два метода иллюстрируются соответствующими схемами (см. табл. 18 и 19), которые не являются инструкцией к выполнению анализа, а только показывают последовательность проведения отдельных операций и происходящие разделения ионов.

Надо иметь в виду, что все рассматриваемые методы анализа применимы только при отсутствии PO_4^{3-} . О том, как поступать в присутствии этого аниона в исследуемом растворе, см. в § 87.

Катионы II и I групп бесцветны и дают в большинстве случаев белые осадки, ряд катионов III группы окрашены (Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+}) и образуют цветные осадки. Окраска тех и других представляет собой весьма важный аналитический признак, на который следует обратить самое серьезное внимание. Иногда это сильно облегчает анализ и придает уверенность в правильности его результатов. Если, например, исследуемый раствор бесцветен, то в нем не могут присутствовать в сколько-нибудь значительных количествах указанные выше окрашенные катионы.

Точно так же, получив светлый осадок от действия $(NH_4)_2S$, можно заключить об отсутствии в исследуемом растворе Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} , сульфиды которых черного цвета. Если осадок чистого белого цвета, следует ожидать присутствия в нем Al^{3+} , Zn^{2+} или Ti^{IV} , при серо-зеленом цвете осадка вероятно присутствие Cr^{3+} , а при телесном цвете — Mn^{2+} . Конечно, присутствуя совместно, различные ионы маскируют окраски друг друга; но немало случаев, когда такой маскировки нет. Анализ при наблюдении окраски сильно облегчается. С другой стороны, учитывая окраску раствора или осадков, можно нередко обнаружить ошибки. Например, если при анализе III группы не найдены Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} , а между тем осадок сульфидов был черного цвета, ясно, что где-то допущена ошибка. Из этого примера видно, как важно учитывать окраску и самого исследуемого раствора, и получающихся при его анализе осадков.

Ценные ориентировочные заключения о вероятности присутствия или отсутствия некоторых катионов в растворе можно иногда сделать также в результате определения pH. Так, если раствор имеет сильно щелочную реакцию ($pH > 10$) и не пахнет аммиаком, в нем не могут присутствовать все те катионы, гидроокиси которых не обладают амфотерными свойствами. Следовательно, в этом случае из числа катионов III группы нужно искать

только алюминий, хром и цинк, которые присутствуют в щелочных растворах в виде анионов AlO_2^- , CrO_2^- (или CrO_4^{2-}) и ZnO_2^{2-} . Если щелочность раствора обусловлена присутствием аммиака или смеси его с какой-либо солью аммония, в растворе могут присутствовать Fe^{2+} , Mn^{2+} , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ *, но невозможно присутствие Fe^{3+} , Ti^{IV} , а также Al^{3+} и Cr^{3+} (если pH не превышает 10).

При кислой реакции раствор может содержать все катионы III группы; однако и здесь величина pH не безразлична. Так, если раствор имеет $\text{pH} \geq 5$, то с большей долей вероятности можно заключить об отсутствии в нем Ti^{IV} и Fe^{3+} , поскольку железо полностью осаждается в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ уже при pH 3,5, а титан — в еще более кислой среде (см. табл. 10). Точно так же при pH 5—6 маловероятно присутствие Al^{3+} , полное осаждение которого достигается** при pH 5,32. Делая подобные заключения, нужно, однако, рассматривать их только как предварительные и обязательно проверять в дальнейшем соответствующими реакциями. Нельзя забывать, что определение pH проводится с точностью только до единицы и что совместное присутствие нескольких катионов сильно осложняет дело и затрудняет выводы. Но при всем этом определение величины pH и наблюдение окраски раствора очень полезно, так как дает аналитику некоторые ориентировочные указания. Сопоставленные с результатами анализа, они увеличивают уверенность в правильности его выполнения, особенно если исследуются химически индивидуальные вещества.

Не следует забывать, что кислая реакция раствора может зависеть не только от присутствия в нем тех или иных катионов III группы, но и от присутствия свободных кислот, которые нередко вводятся в ходе анализа, например при осаждении катионов IV группы сероводородом, при отделении сульфатов катионов II группы и т. д. Конечно, в подобных случаях непосредственное определение pH раствора не имеет смысла. Для того чтобы получить величину pH, в какой-то мере служащую аналитическим признаком присутствующих в растворе катионов, нужно предварительно свободные кислоты нейтрализовать до появления исчезающей при перемешивании мути и только после этого определять pH. В ходе анализа определение pH целесообразно делать после нейтрализации раствора перед осаждением катионов III группы сульфидом аммония (см. ниже).

* Ионы Fe^{2+} , Mn^{2+} и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ постепенно окисляются кислородом воздуха до Fe^{3+} , $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

** Для подавления гидролиза растворы солей титана (IV), железа (III) и (II), хрома (III) и некоторых солей алюминия (например, AlCl_3) подкисляют, так что они имеют сильноокислую реакцию.

Метод с применением перекиси водорода

1. **Предварительные наблюдения и испытания.** 1) Наблюдение окраски раствора, осадка и заключения о вероятном присутствии или отсутствии в нем отдельных окрашенных катионов (см. выше).

2) Растворение осадка и отделение сульфатов II группы. Если в анализируемом растворе содержится осадок, его взмучивают стеклянной палочкой, переносят 2 капли мутной жидкости в другую пробирку и действуют 3—4 каплями 2 н. раствора HCl. Перемешивают и, если нужно, нагревают. Если осадок растворяется полностью, растворяют его (во всем объеме испытуемого раствора) в возможно малом количестве 2 н. раствора HCl. Полученный раствор исследуют, как указано ниже [см. п.п. (3), (4) и т. д.].

Если осадок полностью не растворяется, это указывает на присутствие сульфатов Ba^{2+} и Sr^{2+} . В таком случае подкисляют весь раствор несколькими каплями 2 н. раствора H_2SO_4 . Этим достигаются одновременно две цели: с одной стороны, растворяются все растворимые в кислотах осадки (карбонаты, гидроксиды, фосфаты и др.), с другой стороны, если в растворе концентрация SO_4^{2-} была недостаточна для полного осаждения сульфатов всех катионов II группы, то после введения H_2SO_4 происходит доосаждение их. Затем делают пробу на полноту осаждения, для этого в пробирке центрифугируют немного раствора после добавления H_2SO_4 и на полученный прозрачный раствор действуют несколькими каплями H_2SO_4 . Отсутствие осадка указывает на полноту осаждения сульфатов Ba^{2+} и Sr^{2+} .

Раствор с осадком сульфатов нагревают 2—3 мин на кипящей водяной бане. Нерастворившийся осадок BaSO_4 и SrSO_4 центрифугируют, промывают и исследуют, как указано в п. 3 (см. стр. 200). Раствор исследуют, как описано ниже.

3) Определение pH раствора. Если в предшествующих стадиях хода анализа раствор подкисляли, pH определяют после нейтрализации раствора до появления незначительной, не исчезающей при перемешивании мути, перед осаждением катионов III группы сульфидом аммония (см. п. 2). Так же надо поступать тогда, когда pH испытуемого раствора менее 2, т. е. раствор сильноокислый. Это позволяет предположить наличие в нем свободных кислот.

4) Обнаружение NH_4^+ . В раствор вводят NH_4^+ при осаждении катионов III группы групповым реагентом, и потому NH_4^+ должен быть обнаружен дробным методом до этого осаждения. Обнаружение ведут, как обычно, т. е. либо действием на 1—2 капли исследуемого раствора избытком NaOH в газовой камере, либо действием реактива Несслера. В последнем случае нужно

предварительно в отдельной порции (1—2 капли) действием 3—4 капель щелочи осадить гидроокиси катионов III группы, осадок отцентрифугировать и обнаружить ион NH_4^+ в полученном центрифугате (см. стр. 199).

5) Обнаружение Fe^{3+} и Fe^{2+} должно быть проведено до осаждения катионов III группы, так как после этого осаждения и растворения осадка в HNO_3 все железо будет присутствовать в виде Fe^{3+} .

Если же осадок сульфидов и гидроокисей катионов III группы обрабатывать соляной кислотой (для отделения NiS и CoS), то все железо восстановится сероводородом и будет присутствовать в виде Fe^{2+} .

Для обнаружения Fe^{3+} на капельной пластинке или в пробирке смешивают по 1 капле исследуемого раствора, 2 н. раствора HCl и раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Синий осадок берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ подтверждает присутствие Fe^{3+} . На другую порцию подкисленного раствора можно подействовать каплей раствора NH_4SCN ; получается красное окрашивание вследствие образования $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.

Ион Fe^{2+} обнаруживают действием $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в отдельной порции подкисленного раствора. Синий осадок указывает на присутствие Fe^{2+} .

6) Обнаружение Zn^{2+} целесообразно проводить дробным методом, так как вследствие соосаждения в систематическом ходе анализа иногда обнаружить этот ион не удастся. Для обнаружения Zn^{2+} используют либо реакцию с H_2S , либо реакцию с дитизоном.

В первом случае 5 капель раствора после отделения сульфатов катионов II группы* нейтрализуют Na_2CO_3 до появления не исчезающей при перемешивании мути, которую растворяют в 1—2 каплях 2 н. раствора HCl . К полученному слабокислому раствору прибавляют примерно двойной объем воды и столько порошка CaCO_3 , чтобы часть его после энергичного взбалтывания в течение 1 мин осталась нерастворенной**. При этом рН раствора повышается примерно до 5 и мешающий реакции Fe^{3+} осаждается в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а Zn^{2+} остается в растворе. Отделив и отбросив осадок, к центрифугату прибавляют 10 капель формиатной буферной смеси и, проверив рН раствора (он должен равняться 2), пропускают через раствор 1—2 мин газообразный H_2S . Образование белого осадка (мути) ZnS , растворяющегося при добавлении HCl , указывает на присутствие Zn^{2+} . Вместо формиатной смеси

* В растворе, конечно, должны также отсутствовать катионы IV и V групп.

** Обращать раствор CaCO_3 необходимо обязательно на холоду, иначе может осесть и Zn^{2+} (см. стр. 340).

можно прибавить к раствору $\frac{1}{4}$ объема (точно, считая капли) 0,05 н. раствора HCl , после чего, проверив рН, действовать сероводородом.

Можно также отделить Zn^{2+} и Al^{3+} от других катионов III группы действием 30%-ного раствора NaOH или KOH . В растворе окажутся лишь ZnO_2^{2-} и AlO_2^- . На этот раствор действуют сероводородом: появление белого осадка свидетельствует о присутствии Zn^{2+} . Фильтрат после отделения ZnS подкисляют CH_3COOH и после удаления кипячением сероводорода испытывают на Al^{3+} .

В некоторых случаях, например при наличии в растворе других окислителей помимо Fe^{3+} , в осадок может выпасть свободная сера. Иногда в осадке могут оказаться следы сульфидов никеля и кобальта: осадок будет окрашен в серый или даже в черный цвет. В осадок может также частично выпасть титановая кислота H_4TiO_4 . Поэтому, получив при действии сероводорода осадок, необходимо провести поверочную реакцию на Zn^{2+} . Для этого осадок обрабатывают на холоду несколькими каплями 2 н. раствора HCl , центрифугируют и центрифугат испытывают на присутствие Zn^{2+} микрокристаллоскопической реакцией с $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (см. стр. 343).

Можно обнаружить Zn^{2+} описанной на стр. 341 капельной реакцией с дитизоном. Полученное характерного малиново-красного кольца дитизоната цинка указывает на присутствие Zn^{2+} . В отсутствие его получается оранжевое кольцо вследствие образования дитизоната натрия. Чтобы не ошибиться, необходимо рядом с пятном испытуемого раствора поместить каплю 2 н. раствора NaOH и, подействовав дитизоном, сравнить окраски.

7) Обнаружение Ti^{IV} лучше проводить дробным методом, так как в дальнейшем, особенно если осаждение III группы сульфидом аммония проводилось при нагревании, титан может перейти в нерастворимую в кислотах метатитановую кислоту H_2TiO_3 , и по ходу анализа его уже нельзя будет обнаружить.

Титан лучше всего обнаруживать капельной реакцией с хромотроповой кислотой. Можно также обнаружить его действием H_2O_2 в кислой среде, связав предварительно Fe^{3+} в комплекс фосфорной кислотой. Это необходимо, так как Fe^{3+} окрашен в желтый цвет, как и образующееся перекисное соединение титана.

К 2 каплям испытуемого раствора прибавляют 1 каплю раствора фосфорной кислоты и 2—3 капли 3%-ной H_2O_2 . Если испытуемый раствор окрашен (в зеленый или в розовый цвет) и пожелтение плохо заметно, следует приготовить раствор для сравнения, так называемый «холостой опыт». Для этого в другую пробирку берут также 2 капли испытуемого раствора, 1 каплю H_3PO_4 и 2—3 капли воды. Если раствор в первой пробирке

желтое, чем во второй, это означает, что титан присутствует*.

2. Отделение катионов III группы от катионов II и I групп. Катионы III группы образуют осадки с Na_2HPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и другими реагентами, применяемыми при анализе II и I групп, поэтому III группу катионов необходимо прежде всего отделить.

Отбрав в коническую пробирку 20—25 капель (не больше) исследуемого раствора и прибавив к нему 6—8 капель** раствора NH_4Cl , нейтрализуют кислоту аммиаком. Так как избыток аммиака способствует образованию коллоидных растворов NiS и других сульфидов, нейтрализацию нужно проводить осторожно, прибавляя*** по одной капле 2 н. раствора аммиака и каждый раз перемешивая содержимое пробирки. Прибавление аммиака продолжают до тех пор, пока не появится не исчезающая при перемешивании муть или пока раствор не станет слабощелочным ($\text{pH} \approx 9$), если мути от NH_4OH не образуется****. Подготовив таким образом исследуемый раствор, нагревают его почти до кипения и при перемешивании осаждают катионы III группы 12—15 каплями раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Для лучшей коагуляции частиц осадка снова несколько минут нагревают содержимое пробирки на водяной бане, после чего осадок центрифугируют и испытывают полноту осаждения прибавлением 1 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Если осаждение неполное, добавляют еще 5—6 капель $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, нагревают, центрифугируют и снова проверяют полноту осаждения.

Добившись полного осаждения, переносят центрифугат в другую пробирку, а осадок 2 раза промывают горячей водой с NH_4NO_3 ; нитрат аммония добавляют во избежание пептизации его. Цель промывания — удаление из осадка главной массы адсорбированных Cl^- -ионов, которые мешают обнаружению Mn^{2+} реакцией окисления его до MnO_4^- .

Получив осадок сульфидов и гидроокисей катионов III группы, необходимо обратить внимание на цвет осадка и на этом основа-

* Для того, чтобы окраска перекисного соединения титана получалась более интенсивной, можно прибавлять H_2O_2 по стенкам пробирки, так чтобы она не смешивалась с раствором. Тогда при наличии Ti^{IV} получается желтое или оранжевое кольцо на границе растворов.

** Условия отделения катионов III группы от катионов II и I групп подробно рассмотрены в § 57.

*** Если прибавлено слишком много аммиака и образовалась не муть, а осадок, его растворяют в возможно малом количестве 2 н. раствора HCl , после чего снова прибавляют 1—2 капли NH_4OH .

**** Муть не образуется, если в растворе не содержится Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} и Ti^{IV} . Как указывалось на стр. 357, нейтрализацию в некоторых случаях целесообразно совмещать с определением pH раствора. Если мути от действия аммиака не получается, для определения pH приходится брать новую порцию раствора и нейтрализовать ее до появления мути раствором Na_2CO_3 или NaOH .

нии сделать предварительные заключения о его возможном составе. Дальнейший анализ осадка ведут по п. 4; центрифугат, содержащий катионы II и I групп с избытком $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ исследуют, как указано в п. 3.

Примечание. Если осадок вследствие тех или иных недочетов плохо отделяется от раствора при центрифугировании, необходимо прибавлением нескольких капель насыщенного раствора NH_4NO_3 и нагреванием вызвать коагуляцию образовавшегося коллоидного раствора.

3. Подготовка раствора к обнаружению катионов II и I групп.

Во избежание окисления S^{2-} ионов до SO_4^{2-} -ионов кислородом воздуха и связанного с этим осаждения катионов II группы в виде сульфатов необходимо сразу же после центрифугирования разрушить избыток $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в центрифугате нагреванием его с кислотой.

Переносят раствор в фарфоровую чашку, подкисляют его CH_3COOH и упаривают примерно до половины объема. Отцентрифугировав выпавшую серу*, центрифугат выпаривают досуха и прокаливают для удаления солей аммония (большой избыток этих солей помешал бы полноте осаждения катионов II группы карбонатом аммония**).

Сухой остаток растворяют после охлаждения в 10—12 каплях 2 н. раствора HCl и исследуют на катионы II и I групп, как указано в § 42.

Примечание. Если сухой остаток не полностью растворяется в HCl , не растворившуюся часть его необходимо исследовать на сульфаты катионов II группы (см. § 39, п. 2).

4. Растворение осадка сульфидов и гидроокисей катионов III группы и окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} . Хорошо промытый осадок сульфидов и гидроокисей катионов III группы (см. п. 3) обрабатывают при нагревании 4—6 каплями 6 н. раствора HNO_3 , прибавив для ускорения реакции 1—2 капли раствора KNO_2 . Если при нагревании в течение 2—3 мин остается черный осадок, прибавляют еще 3—4 капли HNO_3 и снова нагревают. Осадок серы центрифугируют и отбрасывают. Центрифугат разбавляют 5—6 каплями воды.

Азотную кислоту применяют потому, что осадки NiS и CoS в соляной и серной кислотах не растворяются. Кроме того, HNO_3 окисляет Fe^{2+} до Fe^{3+} , что также удобно для анализа. Полученный раствор исследуют, как описано в п. 5.

* Образующийся здесь и при дальнейшем растворении сульфидов осадок серы может быть окрашен следами сульфидов катионов III группы в темный цвет. На это не следует обращать внимание.

** Карбонаты катионов II группы заметно растворимы в солях аммония вследствие присущей их растворам кислой реакции, вызванной гидролизом.

Существует и другой способ растворения осадка сульфидов и гидроокисей катионов III группы, который приводит к отделению NiS и CoS от других катионов этой группы.

Осадок сульфидов и гидроокисей следует оставить на 15—20 мин под маточным раствором. За это время осадок «стареет» и образовавшиеся в первый момент наиболее растворимые модификации NiS α и CoS α переходят в менее растворимые модификации NiS γ и CoS β , нерастворимые в 2 н. HCl, тогда как все остальные сульфиды и гидроокиси катионов III группы в ней растворимы.

Поэтому, обработав промытый осадок сульфидов и гидроокисей 2 н. HCl, переводят в раствор все катионы III группы, за исключением Ni²⁺ и Co²⁺, которые останутся в осадке в виде NiS γ и CoS β . Оставшиеся нерастворенными сульфиды Ni²⁺ и Co²⁺ отделяют центрифугированием, промывают и обрабатывают 3%-ной H₂O₂ или нитритом натрия в уксуснокислой среде (2 н. CH₃COOH). Осадок растворяется (уравнения реакций даны на стр. 315).

После нагревания раствора до полного удаления сероводорода его делят на две порции, в которых после создания подходящих условий обнаруживают Co²⁺ и Ni²⁺ соответствующими характерными реакциями (см. § 64 и 65).

5. Отделение Fe³⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ и Ti^{IV} от Al³⁺, Cr³⁺ и Zn²⁺. К центрифугату (см. п. 4), содержащему катионы Ti^{IV}, Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ и Zn²⁺, вместе с избытком HNO₃ прибавляют концентрированный (30%-ный) раствор NaOH до щелочной реакции. При этом нейтрализуется HNO₃ и все перечисленные выше катионы осаждаются в виде гидроокисей. Прибавляют далее еще 5—8 капель того же раствора NaOH и 4—5 капель 3%-ного раствора H₂O₂. После прекращения бурной реакции жидкость несколько минут нагревают на водяной бане.

При действии избытка щелочи амфотерные гидроокиси Al(OH)₃ и Zn(OH)₂ образуют растворимые алюминат- и цинкат-ионы. Гидроокись хрома Cr(OH)₃ при действии избытка NaOH сначала образует хромит (CrO₂), который затем под влиянием H₂O₂ при нагревании окисляется до хромата (CrO₄²⁻). В то же время остальные катионы III группы, гидроокиси которых не имеют амфотерных свойств, остаются в осадке, причем марганец окисляется перекисью водорода до Mn^{IV}, а кобальт — до Co^{III}. Следовательно, в осадке могут находиться Fe(OH)₃, Ni(OH)₂, Co(OH)₃, MnO(OH)₂ и Ti(OH)₄.

Получив осадок, обращают внимание на его цвет *, после чего промывают и исследуют (см. п. 6). Центрифугат исследуют, как указано в п. 10.

* Гидроокись железа имеет, как известно, красно-бурую окраску, MnO(OH)₂ и Co(OH)₃ — темно-коричневую, Ti(OH)₄ — белую.

6. Растворение осадка и обнаружение Co²⁺. Промытый осадок гидроокисей растворяют при нагревании в нескольких каплях 2 н. раствора H₂SO₄. Так как Co(OH)₃ и MnO(OH)₂ в серной кислоте не растворяются, для перевода их в раствор необходимо наряду с H₂SO₄ действовать каким-либо подходящим восстановителем, восстанавливающим Co^{III} и Mn^{IV} до Co^{II} и Mn^{II}. В качестве восстановителя прибавляют к раствору 2—3 капли раствора KNO₂. Разложение избытка KNO₂ достигается нагреванием раствора на бане в течение 2—3 мин. В отдельной порции обнаруживают Co²⁺. Для этого к 2 каплям раствора прибавляют 8—10 капель насыщенного раствора NH₄SCN (лучше прибавить немного твердой соли)*. Если присутствует Fe³⁺, дающий кроваво-красную окраску вследствие образования Fe(SCN)₃, его связывают в комплекс [FeF₆]³⁻, прибавляя твердый NaF или NH₄F до исчезновения красной окраски. После этого прибавляют 5—7 капель амилового спирта C₅H₁₁OH (или смеси его с эфиром) и взбалтывают. Синяя окраска спиртового слоя указывает на образование (NH₄)₂[Co(SCN)₄].

Еще удобнее обнаруживать Co²⁺ капельной реакцией на плоске газетной бумаги, предварительно пропитанной растворами NH₄SCN и NH₄F и высушенной. В присутствии Co²⁺ на бумаге появляется синее пятно. Если присутствует также Fe³⁺, сначала появляется бурая окраска Fe(SCN)₃, которая, однако, быстро исчезает под влиянием F⁻-ионов, заменяясь синей окраской [Co(SCN)₄]²⁻. Можно обнаруживать Co²⁺ микрокристаллоскопической реакцией или реакцией Ильинского (при отсутствии Fe³⁺) (см. § 64).

Остаток раствора исследуют, как описано в п. 7.

7. Отделение Fe³⁺, Mn²⁺ и Ti^{IV} от Ni²⁺ и Co²⁺. К раствору прибавляют до щелочной реакции концентрированный (25%-ный) раствор NH₄OH, после чего добавляют еще 5—6 капель его. Далее вносят 4—5 капель 3%-ной H₂O₂ и нагревают содержимое пробирки до прекращения выделения пузырьков кислорода (3—4 мин). Осадок Fe(OH)₃, MnO(OH)₂ и Ti(OH)₄ (отмечают цвет его) центрифугируют, тщательно промывают (для удаления Cl⁻-ионов, мешающих открытию Mn) и исследуют, как указано в п. 8.

Центрифугат, в котором возможно присутствие ионов [Ni(NH₃)₆]²⁺ (синеватого цвета) и [Co(NH₃)₆]³⁺ (розового цвета), исследуют как указано в п. 9.

8. Обнаружение Mn²⁺ и Fe³⁺. 1) Взмутив осадок в 15—20 каплях воды, каплю мутной жидкости вносят в смесь 5 капель 6 н. раствора HNO₃ и 10 капель воды и прибавляют немного порсшка

* Следует помнить, что комплекс [Co(SCN)₄]²⁻ неустойчив и может образоваться лишь при высокой концентрации SCN⁻, понижающей диссоциацию комплекса.

NaBiO_3 . Перемешав, смесь оставляют на 1—2 мин, затем избыток NaBiO_3 отделяют центрифугированием. Малиново-фиолетовая окраска раствора (MnO_4^-) указывает на присутствие марганца.

Вместо этого можно также применить реакции на Mn^{2+} с PbO_2 или с $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ при нагревании (см. § 62, п. 5). Напомним, что присутствие в растворе Cl^- -ионов, восстанавливающих MnO_4^- до $\text{MnO}(\text{OH})_2$ или даже до Mn^{2+} , сильно мешает. Менее других чувствительна к небольшим количествам Cl^- реакция с NaBiO_3 .

2) Если после предварительных испытаний остается сомнение, присутствует ли ион железа, можно проделать поверочные реакции. Для этого часть осадка растворяют в HCl и на полученный раствор действуют $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или NH_4SCN . Но следует помнить, что при этом испытании уже нельзя установить первоначальную степень окисления железа в анализируемой пробе.

3) В солянокислом растворе [см. п. (2)] можно проделать поверочную реакцию на титан с хромотроповой кислотой или с H_2O_2 , связав Fe^{3+} фосфорной кислотой в комплекс (см. § 60, п.п. 5 и 6). Однако если предыдущие операции разделения проводились при нагревании, то обнаружить здесь титан обычно не удастся.

9. Обнаружение Ni^{2+} . В отдельной порции раствора, в котором возможно присутствуют аммиачные комплексы никеля и кобальта, обнаруживают Ni^{2+} . Для этого 1—2 капли раствора обрабатывают на капельной пластинке 3—4 каплями аммиачного раствора диметилглиоксима. Красный осадок указывает на присутствие Ni^{2+} .

Ту же реакцию можно выполнить капельным методом на «подстилке» Na_2HPO_4 (см. стр. 349).

Если характерной для Ni^{2+} окраски не получается, проверяют рН раствора и при сильнощелочной реакции ($\text{pH} \geq 10$) прибавлением уксусной кислоты (25%-ной); регулируют рН так, чтобы величина его не выходила за пределы 5—9, после чего повторяют реакцию.

Поскольку вопрос о присутствии Co^{2+} был уже решен, нет необходимости повторно делать испытания на Co^{2+} .

10. Обнаружение и отделение CrO_4^{2-} . Желтая окраска центрифугата свидетельствует о присутствии в нем CrO_4^{2-} и, значит, о наличии Cr^{3+} в первоначальном растворе. Проверяют это следующими реакциями CrO_4^{2-} .

1) К полоске фильтровальной бумаги прикасаются кончиком капилляра с исследуемым центрифугатом и держат его несколько секунд в таком положении. Влажное пятно обводят по периферии капилляром с раствором бензидина. Образование синего кольца подтверждает присутствие хрома.

2) К 2—3 каплям исследуемого центрифугата прибавляют каплю раствора фенолфталеина и по каплям 2 н. раствор H_2SO_4 до исчезновения красной окраски. Прибавив к обесцвечившемуся

раствору еще 1—2 капли кислоты и охладив раствор (если он теплый), обнаруживают в нем CrO_4^{2-} действием H_2O_2 в присутствии амилового спирта. Синее окрашивание спиртового слоя надхромовой кислотой H_2CrO_6 подтверждает присутствие * CrO_4^{2-} .

Если CrO_4^{2-} присутствует, его удаляют осаждением в виде BaCrO_4 в уксуснокислой среде. Для этого прибавлением уксусной кислоты (30%-ной) доводят рН раствора до 4—5, после чего нагревают и осаждают хромат раствором BaCl_2 . Добившись полного осаждения, осадок BaCrO_4 (и, может быть, BaSO_4)** центрифугируют и отбрасывают. Центрифугат, возможно, содержащий Al^{3+} и Zn^{2+} вместе с избытком Ba^{2+} исследуют, как указано в п. 11.

11. Обнаружение Al^{3+} и Zn^{2+} проводят в отдельных порциях центрифугата, полученного по п. 10 или по п. 5, если ион CrO_4^{2-} отсутствует. В последнем случае раствор необходимо подкислить 30%-ной уксусной кислотой до рН 5. Раствор делят на две порции.

1) Обнаружение Al^{3+} . К одной порции уксуснокислого раствора прибавляют несколько капель насыщенного раствора NH_4Cl (для предупреждения осаждения гидроксида цинка, растворимой в солях аммония) и столько NH_4OH , чтобы раствор стал слегка щелочным ($\text{pH} \approx 9$), и несколько минут нагревают на водяной бане. Образование белого хлопьевидного осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ указывает на присутствие Al^{3+} . При малом его количестве хлопья $\text{Al}(\text{OH})_3$ можно заметить только при внимательном рассмотрении содержимого пробирки; они часто всплывают наверх.

Получив осадок, подтверждают наличие Al^{3+} поверочными реакциями с алюминоном, ализарином или моринном. Для этого необходимо, отцентрифугировав и промыв осадок, растворить его при нагревании в нескольких каплях CH_3COOH и далее поступать, как указано в § 58.

Примечание. Достоверность обнаружения Al^{3+} зависит от того, насколько правильно было в свое время проведено подкисление раствора уксусной кислотой и осаждение аммиаком. Если CH_3COOH было прибавлено недостаточно и раствор имеет щелочную реакцию, алюминий будет находиться в виде AlO_2^- -ионов, которые не дают осадка при действии аммиака.

С другой стороны, если при осаждении прибавлено слишком мало аммиака, раствор будет иметь кислую реакцию, и осадок тоже не выпадет. Слишком большого избытка аммиака следует также избегать, поскольку он способствует растворению осадка и образованию алюмината. Значит, чтобы не сделать

* Если реакция получилась недостаточно отчетливо и присутствие хрома (IV) вызывает сомнения, ее можно выполнить дробным методом, взяв несколько капель первоначального раствора и окислив в нем Cr^{3+} до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ действием KMnO_4 в слабокислой среде (см. стр. 323).

** BaSO_4 может образоваться за счет SO_4^{2-} -ионов, адсорбированных из первоначального раствора осадком сульфидов катионов III группы (если этот осадок был недостаточно хорошо промыт).

Таблица 18. Схема хода анализа смеси катионов III—I групп (метод с применением перекиси водорода)

1. Предварительные испытания: а) цвет раствора, запах, наличие осадка, цвет его, испытание осадка на растворимость в HCl, определение pH раствора; б) обнаружение NH_4^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ti^{IV} (в отдельных порциях раствора)			
2. Обработка раствора с осадком HCl; в случае необходимости [см. стр. 357, п. 1.2] — доосаждение сульфатов II группы, отделение BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 . Осадок сульфатов исследуют по п. 3, табл. 12			
3. Осаждение катионов III группы действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии NH_4OH и солей аммония. Промывание осадка водой, содержащей NH_4NO_3			
Осадок: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Fe_2S_3 , FeS , MnS , ZnS , CoS и NiS			
5. Растворение осадка в HNO_3 при нагревании. Удаление осадка серы *	Раствор: Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{IV} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}		
6. Отделение Al^{3+} , Cr^{3+} и Zn^{2+} от Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Ti^{IV} действием избытка 30%-ного NaOH, 3%-ной H_2O_2 при нагревании	Осадок: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Раствор: CrO_4^{2-} , $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	
7. Растворение осадка в смеси H_2SO_4 с KNO_3 . Раствор: Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{IV} . Обнаружение Co^{2+} в части раствора		9. Обнаружение CrO_4^{2-} в части раствора. В случае его наличия удаление его из всего раствора действием BaCl_2 в уксуснокислом буферном растворе в присутствии Na_2SO_4	
8. Отделение Fe^{3+} , Mn^{2+} и Ti^{IV} от Co^{2+} и Ni^{2+} действием избытка NH_4OH и 3%-ной H_2O_2	Осадок: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Раствор: Co^{2+} , Ni^{2+}	
Обнаружение Mn^{2+} , порочные реакции на железо и титан	Раствор: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	Осадок: BaCrO_4 (BaSO_4)	Раствор Al^{3+} , Zn^{2+}
	Обнаружение	Не исследуется	Обнаружение в отдельных порциях раствора Al^{3+} и Zn^{2+}

* Можно выдержать осадок 20–30 мин под маточным раствором, затем отцентрифугировать и обработать 2 н. раствором HCl. Все осадки, кроме NiS и CoS, растворяются. Сульфиды никеля и кобальта растворяют действием 3%-ной H_2O_2 в присутствии CH_3COOH .

ошибки, нужно тщательно выполнять все указания относительно величины pH при обеих рассмотренных операциях.

2) Обнаружение Zn^{2+} . Другую порцию уксуснокислого раствора нагревают и пропускают через нее H_2S . Белый осадок ZnS , растворимый в HCl свидетельствует о присутствии Zn^{2+} .

Для проверки можно выпавший осадок отцентрифугировать, растворить в 3–4 каплях 2 н. раствора HCl и после нагревания (для удаления H_2S) полученный раствор исследовать на Zn^{2+} микрокристаллоскопической реакцией с $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ или реакцией образования смешанных кристаллов $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] + \text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (см. § 63).

Примечание. Так как в рассматриваемом методе Zn^{2+} в значительной степени соосаждается с $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ не исключено, что, обнаружив Zn^{2+} при предварительных испытаниях, мы не сможем затем установить его присутствие. Для того чтобы избежать этой ошибки, и рекомендуется предварительная проба на Zn^{2+} (см. п. 1.6).

Схема проведения анализа смесей катионов III, II и I групп по методу с применением перекиси водорода дана в табл. 18.

Аммиачный метод

Анализ по аммиачному методу начинается так же, как и по рассмотренному выше методу с применением H_2O_2 , т. е. согласно пунктов 1–4 в описании хода анализа. Дальнейшее исследование ведут, как описано ниже.

5. Обнаружение Co^{2+} и Mn^{2+} . При последующем осаждении гидроокисей алюминия, хрома, железа (III) и титана действием аммиака в присутствии NH_4Cl ионы Co^{2+} и Mn^{2+} довольно сильно соосаждаются (а частично соосаждается и Ni^{2+}) и, следовательно, распределяются между осадком и раствором. Целесообразно поэтому обнаружить их до указанного осаждения. Обнаружение проводят в отдельных порциях раствора, полученного после растворения осадка сульфидов и гидроокисей катионов III группы в HNO_3 (см. п. 4, стр. 361).

1) Co^{2+} обнаруживают теми же реакциями, что и при ранее рассмотренном методе (см. стр. 363, п. 6), употребляя для этого 1–2 капли азотнокислого раствора.

2) Для обнаружения Mn^{2+} одну каплю раствора разбавляют 10–15 каплями воды, прибавляют 3–5 капель 6 н. раствора HNO_3 и вносят немного порошка NaBiO_3 . Перемешав стеклянной палочкой, отделяют центрифугированием избыток NaBiO_3 . Малиново-фиолетовая или розовая окраска раствора (MnO_4^-) указывает на присутствие Mn^{2+} .

Примечание. Можно также применить и другие реакции на Mn^{2+} , например реакции с PbO_2 или с $(\text{NH}_4)_2\text{S}_8\text{O}_8$ (см. § 62, п. 5). Следует, однако, помнить, что этим реакциям мешают даже малые количества Cl^- -ионов, восста-

навливающих MnO_4^- до $MnO(OH)_2$ (осадок бурого цвета) или даже до Mn^{2+} . А между тем при осаждении катионов III группы Cl^- -ионы адсорбируются осадком, и заметные количества их (особенно если осадок был недостаточно хорошо промыт) при растворении осадка попадают в исследуемый раствор. Обнаружению Mn^{2+} реакцией с $NaBiO_3$, которую ведут на холоду, это почти не мешает. Но, желая применить указанные выше реакции, необходимо отделить Cl^- . Для этого можно 1—2 капли раствора осадить при нагревании 2 н. раствором $NaOH$, осадок отцентрифугировать, дважды промыть, растворить в 2—3 каплях H_2SO_4 (2 н.) разбавить несколькими каплями воды и в полученном разбавленном растворе обнаружить Mn^{2+} . Напомним, что реакции с PbO_2 и $(NH_4)_2S_2O_8$ удаются только с очень малыми количествами Mn^{2+} .

Ионы Cl^- можно также удалить в виде газообразного HCl , досуха выпаривая 1—2 капли исследуемого раствора в микротигле с 3—4 каплями 2 н. раствора H_2SO_4 или концентрированной HNO_3 .

Сухой остаток после охлаждения растворяют в нескольких каплях воды и с каплей раствора проводят указанные выше реакции на Mn^{2+} .

6. Осаждение Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} и Ti^{IV} . К азотнокислому раствору, содержащему катионы III группы (полученному по п. 4, см. стр. 361), прибавляют 8—10 капель насыщенного раствора NH_4Cl и, нагрев, осаждают Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} и Ti^{IV} концентрированным (25%-ным) раствором NH_4OH . Аммиак прибавляют до появления щелочной реакции, после чего прибавляют еще 5 капель его. Обращают внимание на цвет выпадающего осадка и делают соответствующие выводы. Осадок центрифугируют* и один раз промывают водой, содержащей NH_4Cl .

При этой операции гидроокиси Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} и Ti^{IV} выпадают в осадок. Остальные катионы III группы (гидроокиси которых растворимы в избытке аммиака или в солях аммония) в главной своей массе будут в растворе в виде Mn^{2+} , $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. Однако часть Mn^{2+} и Co^{2+} в виде соответствующих гидроокисей тоже может оказаться в осадке**. Исследование осадка ведут, как указано в п. 7, исследование центрифугата — по п. 9.

7. Отделение Fe^{3+} и Ti^{IV} от Cr^{3+} и Al^{3+} . Осадок (см. п. 6) обрабатывают 5—6 каплями 6 н. раствора $NaOH$ и нагревают. Не прекращая нагревания, прибавляют (по одной капле) 5—6 капель 3%-ного раствора H_2O_2 , перемешивая некоторое время содержимое пробирки после каждой капли. Нагревают осадок 2—3 мин, центрифугируют и отделяют его от раствора.

Гидроокись алюминия $Al(OH)_3$ растворяется в щелочи с образованием алюмината (AlO_2^-); $Cr(OH)_3$ дает со щелочью в при-

* Если центрифугат получается мутный, его нагревают несколько минут на бане и снова центрифугируют. После отделения центрифугата осадки соединяют и промывают. Иначе избавиться от мути в центрифугате можно, фильтруя его через маленький бумажный фильтр в приборе, изображенном на рис. 18 (см. стр. 49). Так как фильтр удержит часть раствора, его промывают 5—6 каплями воды; только после этого можно вынимать пробирку с фильтратом из колбы.

** Поэтому-то их и обнаруживают до разделения ионов на подгруппы,

сутствии H_2O_2 ионы CrO_4^{2-} . Таким образом, в осадке остаются $Fe(OH)_3$, $Ti(OH)_4$, а также соосажденные ранее гидроокиси марганца (II) и кобальта (II), которые окисляются H_2O_2 до $MnO(OH)_2$ и $Co(OH)_3$. Поскольку все находящиеся в осадке ионы уже обнаружены ранее, его можно не исследовать*. Центрифугат, содержащий CrO_4^{2-} , AlO_2^- и избыток $NaOH$ анализируют, как указано в п. 8.

8. Обнаружение ионов хрома и алюминия проводится в отдельных порциях раствора, полученного по п. 7.

1) Обнаружение хрома (VI) ведут, как описано в п. 10 рассмотренного ранее метода с применением перекиси водорода.

2) Для обнаружения алюминия, не отделяя CrO_4^{2-} , подкисляют исследуемый сильнощелочный раствор H_2SO_4 (2 н.) до $pH \geq 4$, после чего прибавляют аммиака до слабощелочной реакции ($pH \approx 9$) и нагревают. Белый хлопьевидный осадок $Al(OH)_3$ указывает на присутствие Al^{3+} . При наличии Al^{3+} осадок центрифугируют, промывают, растворяют в уксусной кислоте и делают поверочные реакции на Al^{3+} с ализарином, алюминоном или морином (см. § 58).

9. Обнаружение Ni^{2+} . В отдельной порции аммиачного раствора, возможно содержащего аммиачные комплексы никеля, кобальта и цинка, а также Mn^{2+} , обнаруживают Ni^{2+} действием диметилглиоксима. Реакцию ведут, как описано в методе с применением перекиси водорода (п. 9).

10. Поверочные реакции на Zn^{2+} . Если Zn^{2+} не был обнаружен предварительными испытаниями, здесь можно повторить реакции на Zn^{2+} , слабо подкислив раствор HCl . Далее полученный слабокислый раствор взбалтывают на холоду с порошком $CaCO_3$ и поступают, как сказано в п. 1.6 (см. стр. 358).

Схема анализа смесей катионов III, II и I групп по аммиачному методу дана в табл. 19.

Метод с применением пиридина

Пиридин C_5H_5N представляет собой слабое органическое основание ($K_{осн} = 1,5 \cdot 10^{-9}$). В слабокислом растворе он протонизируется с образованием $(C_5H_5NH)^+$ и, например $(C_5H_5NH)NO_3$, которая вместе с избытком пиридина дает буферный раствор с $pH \approx 6,5$. Из табл. 10 (см. стр. 166) видно, что при этом pH Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и Ti^{IV} будут полностью осаждены в виде гидроокисей. Наоборот, Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} при такой величине pH не осаждаются, но в виде пиридиновых комплексов состава $[Me(C_5H_5N)_2]^{2+}$

* Осадок можно промыть, растворить в H_2SO_4 , содержащей 1—2 капли раствора KNO_2 или H_2O_2 (для восстановления Mn^{IV}) и вновь обнаружить дробными реакциями Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} и Ti^{IV} .

Таблица 19. Схема хода анализа смеси катионов III—I групп (аммиачный метод)

1. Предварительные испытания: а) цвет раствора, запах, наличие осадка, цвет его, испытание осадка на растворимость в HCl, определение pH раствора; б) обнаружение NH_4^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ti^{IV} (в отдельных порциях раствора)			
2. Обработка раствора с осадком HCl, в случае необходимости (см. стр. 357, п. 1,2) — доосаждение сульфатов II группы, отделение BaSO_4 , SrSO_4 (CaSO_4). Осадок сульфатов исследуют по п. 3, табл. 12			
3. Осаждение катионов III группы действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии NH_4OH и солей аммония. Промывание осадка водой, содержащей NH_4NO_3	Осадок: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Fe_2S_3 , FeS , MnS , ZnS , CoS и NiS	Центрифугат: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ (NH_4^+)	
4. Растворение избытка $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ нагреванием с CH_3COOH (титал). Удаление выпавшей серы.			4. Растворение избытка $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ нагреванием с CH_3COOH (титал). Удаление выпавшей серы.
5. Растворение осадка в HNO_3 при нагревании. Удаление осадка серы			Удаление большей части солей аммония выпариванием с концентрированной HNO_3 и прокаливанием сухого остатка. Растворение этого остатка в воде, подкисленной HCl. Обнаружение катионов II и I группы по табл. 12
6. Осаждение Al^{3+} , Cr^{3+} и Ti^{IV} действием избытка NH_4OH в присутствии солей аммония	Осадок: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и частично гидроокиси марганца, кобальта и никели	Центрифугат: Mn^{2+} , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Обнаружение Ni^{2+} в части раствора	
7. Отделение Al^{3+} и Cr^{3+} от Fe^{3+} и Ti^{IV} (а также небольших количеств Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+}) действием избытка 6 н. NaOH и 3%-ной H_2O_2	Осадок: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$. Не исследуется	Центрифугат: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и CrO_4^{2-} а) обнаружение и отделение CrO_4^{2-} ; б) обнаружение Al^{3+}	
8. Осаждение Zn^{2+} действием H_2S в присутствии форминатного буферного раствора	Осадок: ZnS (могут также частично выделиться CoS и NiS). Растворение в HCl. Поверочные реакции на Zn^{2+}	Центрифугат: Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Не исследуется	

остаются в растворе, в котором могут быть обнаружены обычными реакциями.

Анализ начинают так же, как в методе с применением перекиси водорода (см. п. 1—4, стр. 357—362). Далее поступают следующим образом.

5. Отделение Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} и Ti^{IV} от остальных катионов III группы. Центрифугат, полученный после растворения сульфидов и гидроокисей катионов III группы в HNO_3 (см. п. 4), разбавляют 15—20 каплями воды и нейтрализуют раствором Na_2CO_3 до появления не исчезающей при перемешивании мути, которую растворяют в 1—2 каплях 6 н. раствора HNO_3 . Полученный слабый кислый раствор нагревают и, прибавив 8—10 капель насыщенного раствора NH_4NO_3 , осаждают Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} и Ti^{IV} прибавлением 10—15 капель 20%-ного раствора пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Пиридин прибавляют по каплям при постоянном перемешивании стеклянной палочкой. Убедившись в полноте осаждения, осадок, содержащий $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Ti}(\text{OH})_4$, отделяют центрифугированием, не давая раствору остыть. Обращают внимание на окраску осадка и делают заключение о возможном присутствии в нем отдельных ионов. Осадок промывают горячим 3%-ным раствором NH_4NO_3 , прибавляя 1—2 капли пиридина и исследуют, как при анализе аммиачным методом (см. пп. 7 и 8).

Центрифугат, возможно содержащий $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^{2+}$ исследуют, как описано в п. 6.

6. Обнаружение Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} . Эти ионы обнаруживают дробным методом в отдельных порциях центрифугата (см. п. 5).

1) Для обнаружения Zn^{2+} к 10 каплям раствора прибавляют 8—10 капель форминатной буферной смеси. Проверив pH раствора (он должен быть около 2), пропускают через раствор 1—2 мин H_2S . Белый осадок ZnS указывает на присутствие Zn^{2+} . При желании можно, отцентрифугировав осадок, растворить его в HCl и, удалив нагреванием H_2S , проделать поверочные реакции (см. § 63, п. 9 и 11).

2) Обнаружение Mn^{2+} проводят, как в аммиачном методе (см. п. 5.2, стр. 367).

3) Для обнаружения Co^{2+} к 2 каплям раствора прибавляют 8 капель насыщенного раствора NH_4SCN и несколько капель амилового спирта. Появление синего окрашивания слоя амилового спирта при взбалтывании указывает на присутствие Co^{2+} .

4) Для обнаружения Ni^{2+} к 1—2 каплям раствора прибавляют 3—4 капли аммиачного раствора диметилглиоксима. Красный осадок указывает на присутствие Ni^{2+} . Можно также выполнить реакцию капельным методом на «подстилке» Na_2HPO_4 (см. стр. 349).

Глава VI

ЧЕТВЕРТАЯ И ПЯТАЯ ГРУППЫ КАТИОНОВ

Как уже было показано раньше (см. гл. I, § 5), все катионы IV и V аналитических групп осаждаются сероводородом из кислого раствора в виде малорастворимых сульфидов. Катионы этих групп имеют очень много общих свойств: способность к комплексообразованию, к окислительно-восстановительным реакциям и т. д. Катионы V группы [серебро(I), свинец(II) и ртуть(I)] характеризуются в противоположность остальным катионам этих групп малой растворимостью хлоридов. Так как осаждение сероводородом производится из солянокислого раствора, эти катионы перед пропусканьем H_2S отделяются от остальных в виде малорастворимых хлоридов $AgCl$, Hg_2Cl_2 и $PbCl_2$.

Поскольку все же общие свойства катионов IV и V групп весьма близки, рассмотрение теоретических вопросов, связанных с изучением свойств катионов этих групп, будет проведено совместно для обеих групп.

Параллельно с изучением реакций и хода анализа катионов IV и V групп в настоящей главе заканчивается изучение теории окислительно-восстановительных процессов. Здесь рассматриваются окислительно-восстановительные потенциалы и направления реакций окисления — восстановления, влияние на их течение реакции среды и концентраций реагирующих веществ, а также константы равновесия окислительно-восстановительных процессов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

§ 67. Окислительно-восстановительные потенциалы

Изучая различные окислительно-восстановительные процессы, мы постоянно наблюдаем, что в то время как один окислитель легко окисляет данное вещество или ион, другой окислитель произвести такое окисление не может. Так, Cl_2 окисляет Br^- :



Железо(III) окислить Br^- до Br_2 не может, однако I^- им легко окисляется:



Здесь проявляется, очевидно, неодинаковая «сила», т. е. химическая активность различных окислителей и восстановителей. В данном случае Cl_2 является более сильным окислителем, чем Fe^{3+} , I^- -ионы, способные восстанавливать Fe^{3+} до Fe^{2+} , более сильный восстановитель, чем Br^- -ионы, которые не могут восстанавливать Fe^{3+} , и т. д.

Если учесть, что роль окислителя заключается в присоединении электронов, тогда как восстановитель их отдает, станет ясным, что отмеченное различие в силе окислителей или восстановителей связано с неодинаковой способностью входящих в их состав атомов или ионов к присоединению или отдаче электронов.

Чем легче какой-либо атом, ион или молекула теряет электроны, тем более сильным восстановителем он (или она) является; чем больше у какого-либо атома, иона или молекулы способность к присоединению электронов, тем больше активность его (или ее) как окислителя.

Количественную характеристику способности различных атомов, ионов или молекул к потере или к присоединению электронов можно получить в результате изучения соответствующих реакций в гальваническом элементе (см. § 55). Действительно, измеренная электродвижущая сила (э. д. с.) элемента, представляющая собой разность равновесных потенциалов обоих составляющих его полуэлементов, является мерой способности электронов к переходу от атомов (ионов или молекул) восстановителя к атомам (ионам или молекулам) окислителя.

Отдельные полуэлементы, из которых составляется гальванический элемент, содержат всегда не только окислитель (или восстановитель), но и те вещества, которые образуются из них. Так, в рассмотренном элементе, дающем ток в результате реакции:



в одном из сосудов находятся не только Sn^{2+} -ионы, но и образующиеся из них Sn^{4+} -ионы. Вместе эти ионы составляют так называемую *окислительно-восстановительную пару*, обозначаемую Sn^{4+}/Sn^{2+} . Каждый полуэлемент данного элемента содержит соответствующую окислительно-восстановительную пару, например, в данном случае Sn^{4+}/Sn^{2+} и Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Во всякой окислительно-восстановительной паре различают *окисленную форму*, образованную элементом в более высокой степени окисления (Sn^{4+} , Fe^{3+}), и *восстановленную форму*, образованную элементом в более низкой степени окисления (Sn^{2+} , Fe^{2+}). Окисленная форма каждой окислительно-восстановительной пары является окислителем, восстановленная — восстановителем.

Комбинируя разные окислительно-восстановительные пары, получают гальванические элементы, в которых происходят различные окислительно-восстановительные реакции. Чтобы путем

измерения э. д. с. этих элементов получить количественную характеристику силы различных окислителей и восстановителей, необходимо отдельные пары комбинировать всегда с одной и той же стандартной парой. В качестве такой пары принята пара $2\text{H}^+/\text{H}_2$ при концентрации (вернее, активности) H^+ -ионов, равной 1 г-ион/л, и давлении газообразного водорода, равным 1 атм. Она называется *стандартным (нормальным) водородным электродом*. Устройство водородного электрода показано на рис. 49. В стакан 1 помещают раствор H_2SO_4 концентрации 1 моль/л и погружают в него платиновый электрод, покрытый электролитическим слоем мелкодисперсной платины («платиновой черни»). По трубке 4 в раствор пропускают химически чистый водород, который, соприкасаясь с платиновым электродом, адсорбируется мелкодисперсной платиной. Поэтому электрод действует так, как если бы он был сделан из водорода.

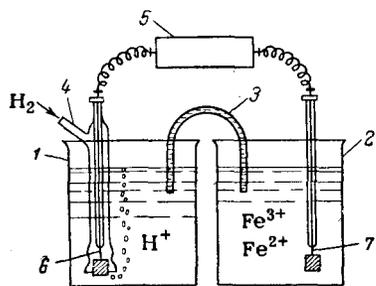


Рис. 49. Схема прибора для определения стандартного окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

1, 2 — стаканы; 3 — «электролитический ключ»; 4 — трубка для пропускания водорода; 5 — потенциометр; 6 — платинированный платиновый электрод; 7 — платиновый электрод.

Комбинируя со стандартным водородным электродом другую пару, например $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, находящуюся в стакане 2, в который опущен индикаторный электрод — гладкая платиновая пластинка, можно получить гальванический элемент, показанный на рис. 49.

Стаканы 1 и 2 соединяют трубкой 3 (электролитическим ключом), наполненный раствором KCl . Электродвижущую силу (э. д. с.) полученного элемента можно измерить при помощи прибора, называемого потенциометром. Эта э. д. с. характеризует потенциал данной пары по условной шкале. На опыте найдено, что при концентрациях (активностях) Fe^{III} и Fe^{II} , равных единице, потенциал E^0 равен +0,77 в.

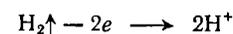
Этот потенциал называется стандартным окислительно-восстановительным потенциалом данной пары. Иногда рассматриваемые потенциалы называют также «ред-окс» потенциалами. Название «ред-окс» происходит от соединения начальных слогов слов *reductio* (восстановление) и *oxydatio* (окисление). В дальнейшем для краткости изложения мы будем пользоваться этим термином.

В изображенной на рис. 49 схеме прибора роль индифферентного электрода, на котором происходит прием (отдача) электронов от окислителя (восстановителем), играет платиновая пластинка, а трубка с KCl является «мостиком» для создания электрического контакта между двумя сосудами.

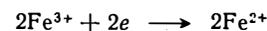
Знак потенциала показывает, что в полученном элементе данная пара играет роль положительного полюса, на котором происходит процесс восстановления. Стандартный водородный электрод играет роль отрицательного полюса, на котором происходит процесс окисления.

В соответствии с этим, поскольку на отрицательном полюсе происходит отдача электронов, а на положительном — их прием, в элементе должны происходить следующие электрохимические процессы:

в стакане 1



в стакане 2



с общим уравнением реакции в цепи



Если вместо пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ со стандартным водородным электродом скомбинировать пару * $\text{Cl}_2 \uparrow / 2\text{Cl}^-$ (тоже при активностях Cl_2 и Cl^- , равных единице), найдем, что стандартный ред-окс потенциал ее равен:

$$E_{\text{Cl}_2 \uparrow / 2\text{Cl}^-}^0 = +1,36 \text{ в}$$

Это значит, что в элементе происходит реакция:



которая, как и в рассмотренном выше случае, сводится к отнятию электронов от H_2 , с той лишь разницей, что окислителем, отнимающим эти электроны, являются уже не Fe^{3+} -ионы, а газообразный Cl_2 . Но так как здесь э. д. с. элемента (1,36 в) значительно больше 0,77 в, можно заключить, что Cl_2 имеет большую способность к присоединению электронов, т. е. является гораздо более сильным окислителем, чем Fe^{3+} .

* Этот полуэлемент строится так же, как и стандартный водородный электрод, но вместо раствора H_2SO_4 берут раствор HCl с концентрацией (вернее, активностью) Cl^- , равной 1 г-ион/л, а вместо H_2 — газообразный Cl_2 . Во избежание химического взаимодействия хлора с платиновым электродом давление газа должно быть значительно меньше 1 атм. Полученное при этом значение э. д. с. по особой формуле пересчитывают на давление, равное 1 атм.

Но эти числа не только показывают силу окислителей, входящих в состав данных пар. По ним судят также и о сравнительной силе соответствующих восстановителей, т. е. Fe^{2+} и Cl^- .

Действительно, если говорят, например, что Cl_2 — сильный окислитель, это значит, что атомы его имеют сильно выраженную способность к присоединению электронов, т. е. к превращению в Cl^- -ионы. Но в таком случае Cl^- -ионы должны, очевидно, прочно удерживать электроны, т. е. представлять собой весьма слабый восстановитель. Наоборот, Fe^{2+} -ионы, образующиеся в результате присоединения к Fe^{3+} -ионам электронов, соответственно меньшему значению стандартного ред-окс потенциала пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ по сравнению со стандартным ред-окс потенциалом пары $\text{Cl}_2 \uparrow / 2\text{Cl}^-$, должны удерживать их менее прочно, т. е. представлять собой более сильный восстановитель, чем Cl^- .

Итак, по величинам стандартных ред-окс потенциалов пар, измеренных по отношению к стандартному водородному электроду (потенциал которого условно принят за нуль), можно судить об окислительной и восстановительной активности входящих в состав пар окислителя и восстановителя.

Чем больше стандартный ред-окс потенциал данной пары, тем более сильным окислителем является соответствующая окисленная форма и тем более слабым восстановителем — восстановленная форма.

Очевидно, что окисленная форма пары $2\text{H}^+/\text{H}_2 \uparrow$, т. е. H^+ -ионы, являются еще более слабым окислителем, чем Fe^{3+} -ионы, а свободный H_2 — более энергичным восстановителем, чем Fe^{2+} -ионы. Так как для пары $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} \downarrow$ стандартный ред-окс потенциал равен*:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} \downarrow}^0 = -0,76 \text{ в}$$

то Zn^{2+} -ионы являются еще более слабым окислителем, а металлический Zn — еще более сильным восстановителем, чем соответствующие компоненты пары $2\text{H}^+/\text{H}_2 \uparrow$ и т. д.

Равновесные потенциалы пар зависят не только от природы входящих в их состав окислителя и восстановителя, но и от их концентрации. Влияние концентрации окислителя и восстановителя предвидеть нетрудно. Ясно, например, что окислительная активность Fe^{3+} -ионов должна быть тем больше, чем больше концентрация их в растворе и чем меньше концентрация Fe^{2+} -ионов,

* Отрицательный знак потенциала данной пары показывает, что при комбинировании ее со стандартным водородным электродом эта пара играет роль отрицательного полюса элемента, а пара $2\text{H}^+/\text{H}_2 \uparrow$ является положительным полюсом. Значит, в этом элементе происходит реакция:



являющихся продуктом соответствующей реакции и потому способствующих течению обратного процесса. Следовательно, и окислительно-восстановительный потенциал данной пары должен возрастать с увеличением отношения $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ или, в общем случае, с увеличением отношения концентраций окисленной и восстановленной форм.

Количественная зависимость* между значением равновесного окислительно-восстановительного потенциала (E) в вольтах и указанным отношением концентраций компонентов ред-окс пары описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ок}]}{[\text{Вос}]} \quad (1)$$

где E^0 — стандартный ред-окс потенциал данной пары, в; $[\text{Ок}]$ — концентрация (точнее, активность) окисленной формы; $[\text{Вос}]$ — концентрация (точнее, активность) восстановленной формы; R — газовая постоянная, 8,314 дж/(град·моль); T — абсолютная температура; F — число Фарадея, равное 96 500 к; n — число электронов, получаемых (или теряемых) при превращении окисленной формы (или восстановленной).

Как уже говорилось выше, стандартным ред-окс потенциалом пары является тот потенциал, который имеет пара при условии, что $[\text{Ок}] = [\text{Вос}] = 1$. Действительно, в этом случае $\ln([\text{Ок}]/[\text{Вос}]) = 0$ и в формуле (1) $E = E^0$.

Если подставить числовые значения констант и от натуральных логарифмов перейти к десятичным, то для температуры 25 °C получим:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ок}]}{[\text{Вос}]} \quad (2)$$

Для пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ равновесный ред-окс потенциал можно вычислить по формуле:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Ок}]}{[\text{Вос}]}$$

Если, например, $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ г-ион/л}$, а $[\text{Fe}^{2+}] = 0,0001 \text{ г-ион/л}$, то

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg 10^4 = 1,006 \text{ в}$$

Если в уравнении реакции, происходящей при превращении окисленной формы в восстановленную, имеются коэффициенты, не равные единице, они должны входить в уравнение Нернста в качестве показателей степени для соответствующих концентраций. Так, для пары $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$

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

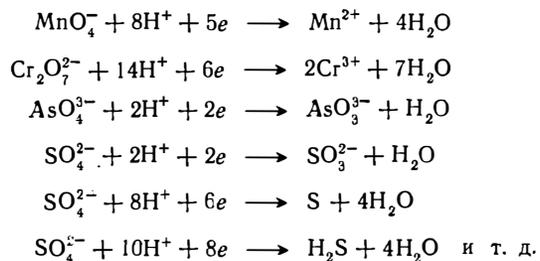
* Более подробно теорию окислительно-восстановительных процессов см. в книге Алексеев В. Н. Количественный анализ. М., «Химия», 1972.

В случае пар, подобных $Zn^{2+}/Zn\downarrow$, где восстановленная форма представляет собой металл, концентрация ее является величиной постоянной и поэтому в выражение для E не входит. Тогда

$$E_{Zn^{2+}/Zn\downarrow} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg [Zn^{2+}]$$

Очевидно, что величина E^0 ($-0,76$ в) равна значению равновесного потенциала, когда $[Zn^{2+}] = 1$ г-ион/л, так как только в этом случае $\lg [Zn^{2+}] = 0$ и, следовательно, $E = E^0$.

До сих пор рассматривалось применение уравнения Нернста к реакциям окисления — восстановления, в которых окислителями или восстановителями были простые (элементарные) ионы. Эти ионы меняют при реакции лишь свой заряд, а состав их остается постоянным. Нередко реакции протекают с участием сложных ионов в качестве окислителей или восстановителей. Например, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -ионы восстанавливаются до $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -ионов, MnO_4^- -ионы могут восстанавливаться до MnO_4^{2-} -ионов. Весьма часто сложные ионы претерпевают в процессе окисления или восстановления глубокое изменение состава. Так, при реакциях окисления в кислой среде MnO_4^- -ионы превращаются в Mn^{2+} -ионы, $Cr_2O_7^{2-}$ — в Cr^{3+} , AsO_4^{3-} — в AsO_3^{3-} , SO_4^{2-} — в SO_3^{2-} , в элементарную серу или даже в H_2S и т. п. Например:



Из приведенных уравнений видно, что огромную роль при подобной перестройке сложных ионов в процессе их восстановления или окисления играют ионы водорода, связывающие атомы кислорода сложного иона в молекулы воды. Понятно, что в таких случаях течение окислительно-восстановительного процесса, а следовательно, и величина окислительно-восстановительного потенциала соответствующей пары должны зависеть от концентрации H^+ в растворе.

Концентрация H^+ входит в числитель дроби, стоящей в уравнении Нернста под знаком логарифма; она берется в степени,

равной коэффициенту при H^+ в уравнении реакции. Так, в случае пары MnO_4^-/Mn^{2+} :

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Таким образом, изменение концентрации ионов H^+ особенно сильно влияет на значение окислительно-восстановительного потенциала данной пары, а значит, и на окислительную силу MnO_4^- ; с повышением их концентрации, т. е. с уменьшением рН раствора, эта сила быстро увеличивается.

Из приведенного уравнения видно, что стандартный окислительно-восстановительный потенциал данная пара имеет при $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}] = 1$ и $[H^+] = 1$ г-ион/л, так как только при этих условиях $E = E^0$.

§ 68. Направление реакций окисления — восстановления

Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов E^0 , входящие в уравнение Нернста, измерены для большого количества различных пар; значения наиболее употребительных из них даны в табл. 20. В первой и третьей графах этой таблицы приведены формулы отдельных компонентов различных пар, расположенные в порядке возрастания отвечающих им стандартных окислительно-восстановительных потенциалов E^0 (четвертая графа). Во второй графе указано число электронов n , получаемых при превращении окислителей (первая графа) в соответствующие восстановители (третья графа).

Возрастание значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов соответствует возрастанию силы окислителей и уменьшению силы восстановителей, в табл. 20 самые сильные окислители находятся в конце первой графы, а наиболее сильные восстановители — в начале третьей графы таблицы.

Например, сильнейшим из окислителей является F_2 , которому отвечает наибольшее значение E^0 ($+2,87$ в). Точно так же к числу весьма сильных окислителей принадлежат озон O_3 ($+2,07$ в), персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ ($+2,0$ в), висмутат натрия $NaBiO_3$ ($> +1,8$ в), перекись водорода H_2O_2 ($+1,77$ в), перманганат калия $KMnO_4$ в кислой среде ($+1,51$ в), Cl_2 ($+1,36$ в), ионы Au^+ , Au^{3+} , Ag^+ и т. д.

К наиболее сильным восстановителям относятся щелочные и щелочноземельные металлы, а также Mg , Al , Zn и другие.

Энергичными восстановителями являются анионы S^{2-} , слабее действуют SO_3^{2-} , I^- , Fe^{2+} и т. д. Совсем не обладают восстановительными свойствами F^- -ионы. Как известно, отнять электроны у иона F^- можно только в процессе электролиза.

Таблица 20. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых пар (при 25 °С)

Обозначения: ↑ — газ; ж — жидкость; ↓ — твердое тело

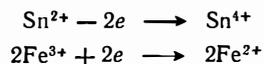
Окисленная форма (окислители)	Число электронов n	Восстановленная форма (восстановители)	Стандартный окислительно-восстановительный потенциал E^0 , в
Zn ²⁺	2	Zn↓	-0,7628
Fe ²⁺	2	Fe↓	-0,440
Sn ²⁺	2	Sn↓	-0,140
Pb ²⁺	2	Pb↓	-0,126
Fe ³⁺	3	Fe↓	-0,04
2H ⁺	2	H ₂ ↓	0,00
S↓ + 2H ⁺	2	H ₂ S↑	+0,14
Sn ⁴⁺	2	Sn ²⁺	+0,15
SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺	2	H ₂ SO ₃ + H ₂ O	+0,17
Cu ²⁺	2	Cu↓	+0,337
I ₂ ↓	2	2I ⁻	+0,536
Fe ³⁺	1	Fe ²⁺	+0,771
NO ₃ ⁻ + 4H ⁺	3	NO↑ + 2H ₂ O	+0,96
HNO ₂ + H ⁺	1	NO↑ + H ₂ O	+0,99
Br ₂ (ж)	2	2Br ⁻	+1,087
Cl ₂ ↑	2	2Cl ⁻	+1,359
MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺	5	Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,51
F ₂ ↑	2	2F ⁻	+2,87

Зная относительную силу различных окислителей и восстановителей, можно предсказать направление реакций между ними. Положим, хотя установить, как пойдет реакция:



в сторону окисления Sn²⁺-ионов Fe³⁺-ионами до Sn⁴⁺ или в обратном направлении.

Стандартный потенциал пары Fe³⁺/Fe²⁺ (+0,77 в) больше, чем пары Sn⁴⁺/Sn²⁺ (+0,15 в). Поэтому, если составить из этих пар гальванический элемент, отрицательным полюсом его оказалась бы пара Sn⁴⁺/Sn²⁺, а положительным — пара Fe³⁺/Fe²⁺. Значит, в элементе происходили бы процессы



и реакция пошла бы в сторону окисления Sn²⁺ до Sn⁴⁺:



В том же направлении эта реакция, очевидно, пойдет и вне элемента при смешении растворов соответствующих веществ.

Нетрудно заметить, что при всяком окислительно-восстановительном процессе из взятых окислителя и восстановителя получаются новые восстановитель и окислитель:



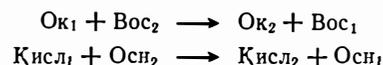
которые являются более слабыми, чем исходные. Например, в рассмотренном примере соответственно величинам стандартных потенциалов пар Sn⁴⁺/Sn²⁺ и Fe³⁺/Fe²⁺ образующиеся при реакции окислитель (Sn⁴⁺) и восстановитель (Fe²⁺) слабее, чем исходные (Fe³⁺ и Sn²⁺). То же справедливо и по отношению ко всем другим окислительно-восстановительным реакциям.

Заметим также, что каждый окислитель может окислять только стоящие выше его (в третьей графе таблицы) вещества с меньшими стандартными потенциалами, и наоборот: каждый восстановитель может восстанавливать только стоящие ниже его (в первой графе таблицы) вещества с большими стандартными потенциалами.

Обратим внимание на несомненную аналогию между окислительно-восстановительными процессами и протолитическими реакциями (см. § 20).

1) Окислительно-восстановительные реакции сопровождаются переходом электронов, протолитические реакции — переходом протонов.

2) При окислительно-восстановительных реакциях из взятых окислителя и восстановителя получаются новые восстановитель и окислитель; так же и при протолитических реакциях из взятых кислоты и основания получаются новые основание и кислота, как видно из следующих схем:

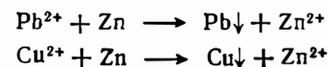


3) Восстановитель тем сильнее, чем легче отдает электроны; окислитель, тем сильнее, чем больше его способность к присоединению электронов. Подобно этому, согласно протолитической теории кислота является тем более сильной, чем легче она отдает протоны, а основание — тем более сильным, чем больше его способность к присоединению протонов.

4) Сильный окислитель, присоединяя электроны, превращается в слабый восстановитель, и наоборот. Точно так же сильное основание, присоединяя протоны, превращается в слабую кислоту и слабая кислота, отдавая протоны, образует сильное основание.

Рассмотрим примеры применения приведенного выше правила.

1. Из табл. 20 видно, что металлический Zn ($E^0 \approx 0,76$ в) является более сильным восстановителем, чем Pb ($E^0 \approx -0,13$ в) или Cu ($E^0 \approx +0,34$ в). Следовательно, при действии на растворы солей свинца или меди металлическим цинком должны протекать реакции:

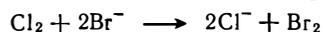


поскольку при этих реакциях за счет действия более сильного восстановителя (Zn) получаются более слабые восстановители (Pb или Cu). Наоборот, Pb или Cu не могут восстановить Zn^{2+} до Zn.

Если все металлы расположить в ряд по возрастающим значениям стандартных ред-окс потенциалов соответствующих пар, то образуется *ряд напряжений*, или *ряд активности металлов*: Li, K, Ba, Ca, Na, Sr, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Sb, Bi, Hg, Ag, Pt, Au.

Чем левее в этом ряду расположен металл, тем более сильным восстановителем он является и тем больше его химическая активность. Как правило, ни один из правее стоящих металлов не способен вытеснить (т. е. восстанавливать) ион металла, стоящего левее, из его солей в растворе, а металлы, стоящие левее, вытесняют ионы металлов, расположенных правее, из их солей в растворе. Все металлы, стоящие левее водорода, способны выделять его из растворов кислот, и потому, как правило, растворимы в кислотах. Металлы, стоящие правее водорода, в разбавленных кислотах не растворяются (за исключением азотной кислоты, которая растворяет почти все металлы вследствие более сильного окисляющего действия NO_3^- по сравнению с H^+).

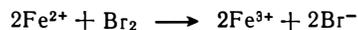
2. В качестве второго примера рассмотрим отношение I^- , Br^- и Cl^- к различным окислителям, имеющее большое значение для их обнаружения в анализе. Выше говорилось, что Br^- можно окислять до Br_2 действием свободного Cl_2 , но не действием Fe^{3+} . Это становится вполне понятным, если обратить внимание на расположение Cl_2 , Br_2 и Fe^{3+} в таблице стандартных ред-окс потенциалов. Действительно, Br_2 — более слабый окислитель, чем Cl_2 , но более сильный, чем Fe^{3+} . Следовательно, реакция:



отвечает указанному выше правилу. Наоборот, реакция:



ему не соответствовала бы, так как в этом случае из более слабого окислителя (Fe^{3+}) и восстановителя (Br^-) получились бы более сильные (Br_2 и Fe^{2+}). Обратная реакция:



должна легко идти, что и оправдывается на опыте.

Пользуясь таблицей стандартных ред-окс потенциалов, можно заключить, что азотистая кислота может окислять I^- , но не окисляет Br^- .

В отличие от азотистой кислоты перманганат-ион в кислой среде ($E^0 = +1,51$ в) должен, очевидно, окислять не только I^- , но и Br^- и Cl^- . Ясно, что Br_2 может окислять I^- , но не Cl^- , а Cl_2 — как I^- , так и Br^- .

3. При анализе нередко бывает, что в исследуемом растворе имеется не один, а несколько восстановителей (например, Br^- и I^-), которые могут реагировать с прибавляемым окислителем (например, раствором Cl_2). Возникает вопрос, в какой последовательности будет протекать процесс их окисления.

Обратившись к таблице, легко видеть, что Br^- -ионы могут начать окисляться только после того, как будут окислены I^- -ионы.

Действительно, если даже в какой-то мере и произойдет окисление Br^- хлором, то появившиеся молекулы Br_2 согласно положению пары $Br_2/2Br^-$ в таблице стандартных потенциалов сейчас же окислят I^- до I_2 , восстанавливаясь при этом снова до Br^- . Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока все I^- -ионы не будут окислены до I_2 (независимо от того, прошло ли окисление под действием непосредственно самого хлора или под действием образовавшегося свободного брома).

Так же найдем, что в тех случаях, когда в растворе наряду с Br^- и I^- имеются какие-либо другие, более сильные восстановители (например, S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ и т. п.), и окисление I^- не сможет начаться до тех пор, пока указанные восстановители не будут практически полностью окислены. Это обстоятельство необходимо учитывать при обнаружении I^- и Br^- .

Из сказанного можно сделать вывод, что *действие всякого окислителя направлено в первую очередь на наиболее сильный из присутствующих в растворе восстановителей. Действие всякого восстановителя направлено в первую очередь на наиболее сильный окислитель.*

Другими словами, *из всех возможных при данных условиях окислительно-восстановительных процессов в первую очередь протекает тот, которому отвечает наибольшая разность стандартных ред-окс потенциалов**.

Если, например, подействовать на раствор $SnCl_4$ металлическим Fe, то пойдет реакция



а не реакция восстановления Sn^{4+} до металлического олова, так как последней реакции отвечает меньшая разность потенциалов

$$[+0,01 - (-0,44)] = +0,45 \text{ в}$$

чем реакции восстановления до Sn^{2+}

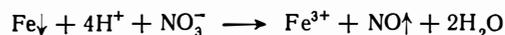
$$[+0,15 - (-0,44)] = +0,59 \text{ в}$$

* Влияние на направление окислительно-восстановительной реакции значений $[Ox]$ и $[Red]$, концентрация ионов водорода, а также кинетического фактора будет рассмотрено в § 69 и 70.

4. Предположим, наконец, что растворяют металлическое железо в разбавленной HNO_3 и хотят предвидеть, по какому уравнению протекает эта реакция. Как пользуясь таблицей стандартных ред-окс потенциалов, решить этот вопрос?

Заметим прежде всего, что имеется два окислителя, H^+ и NO_3^- . Но NO_3^- стоит в таблице значительно ниже H^+ и обладает гораздо большей окислительной активностью. Следовательно, согласно приведенному выше правилу в качестве окислителя в данной реакции будут участвовать NO_3^- , а не H^+ .

Далее возникает вопрос, до какой степени окисления железа идет реакция. Нетрудно понять, что, хотя образованию Fe^{2+} отвечает большая разность потенциалов (1,40 в)*, чем образованию Fe^{3+} (1,00 в)**, однако при избытке HNO_3 получится все же Fe^{3+} . Действительно, если бы получились Fe^{2+} -ионы, то они, соответственно своему положению в таблице, сейчас же окислялись бы до Fe^{3+} под действием избытка азотной кислоты. Следовательно, рассматриваемую реакцию можно описать уравнением:



§ 69. Влияние концентраций компонентов ред-окс пары, а также реакции среды на значение окислительно-восстановительного потенциала

Рассмотренные в предыдущем параграфе примеры показывают, что, пользуясь таблицей стандартных потенциалов, можно судить о направлении окислительно-восстановительных процессов, выбирать наиболее подходящие окислители и восстановители, а также решать ряд других весьма важных вопросов.

Однако, пользуясь этой таблицей, не следует забывать, что приведенные в ней потенциалы являются стандартными, т. е. относятся к определенным концентрациям ($[\text{Oк}] = [\text{Вос}] = 1$) и меняются с их изменением. Результатом этого может являться изменение направления реакции на прямо противоположное.

Приведем пример. Судя по величинам E^0 для пар $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn} \downarrow$ (—0,14 в) и $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} \downarrow$ (—0,13 в), металлическое олово должно восстанавливать Pb^{2+} :



$$E_{\text{NO}_3^-, \text{H}^+/\text{NO}}^0 = +0,96 \text{ в}$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ в}$$

$$E = +0,96 - (-0,44) = 1,40 \text{ в}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = -0,04 \text{ в}$$

$$E = +0,96 - (-0,04) = 1,00 \text{ в}$$

Если же концентрацию ионов Pb^{2+} уменьшить до 0,1 г-ион/л, то, как легко вычислить по уравнению Нернста, равновесный окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} \downarrow$ понизится до —0,159 в и станет, таким образом, меньше, чем для пары $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn} \downarrow$ (—0,14 в). Поэтому и направление реакции должно будет при данных концентрациях Sn^{2+} (1 г-ион/л) и Pb^{2+} (0,1 г-ион/л) измениться на прямо противоположное:



Очевидно, изменение направления рассматриваемой реакции достигается путем такого сравнительно небольшого изменения концентрации одного из ионов потому, что разность стандартных потенциалов обеих пар мала (0,01 в). В реакции



эта разность составляет 0,80 в, поэтому изменение направления реакции произойдет лишь при весьма сильном уменьшении концентрации Ag^+ . Такое уменьшение концентрации может произойти, если в результате реакции образуется достаточно мало растворимая соль или малодиссоциированный комплекс серебра. Предположим, например, что на металлическое серебро действуют 1 М раствором иодистоводородной кислоты. Так как произведение растворимости AgI равно $\sim 10^{-16}$, а концентрация I^- в растворе равна 1 г-ион/л, концентрация Ag^+ не превышает 10^{-16} г-ион/л.

При этом значении $[\text{Ag}^+]$ реальный потенциал пары $\text{Ag}^+/\text{Ag} \downarrow$ равняется:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 + 0,058 \lg 10^{-16} = -0,13 \text{ в}$$

Отрицательная величина этого потенциала пары $\text{Ag}^+/\text{Ag} \downarrow$ указывает, что при рассматриваемых условиях написанная выше реакция должна идти в направлении справа налево. Таким образом, металлическое серебро способно вытеснить водород из растворов иодистоводородной (а также сероводородной) кислоты (т. е. растворяться с выделением газообразного водорода), хотя в ряду напряжений оно стоит правее водорода и потому вытеснить его из растворов других кислот не может. Существует много примеров, иллюстрирующих влияние образования осадков (или комплексов) на направление течения окислительно-восстановительных процессов.

Выше указывалось, что если в реакции участвуют H^+ -ионы, то концентрация их также весьма сильно влияет на величину окислительно-восстановительного потенциала и изменение их концентрации может повлечь за собой изменение направления реакции.

Например, судя по величинам E^0 пары $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$ (+0,56 в) и пары $\text{I}_2 \downarrow/2\text{I}^-$ (или $\text{I}_3^-/3\text{I}^-$) (+0,536 в), ионы AsO_4^{3-} должны

окислять ионы I^- до I_2 :



При равных концентрациях H_3AsO_4 и $HAsO_2$ и при $[H^+] = 1$ (или большей) это и наблюдается в действительности.

Однако, если реакцию ведут в присутствии избытка $NaHCO_3$, растворы которого имеют $pH \approx 8$, то вызванное добавлением $NaHCO_3$ уменьшение концентрации H^+ до 10^{-8} г-ион/л на потенциале пары $I_2/2I^-$ не отражается. Наоборот, в случае пары $H_3AsO_4/HAsO_2$, когда превращение окисленной формы в восстановленную происходит при участии H^+ , как видно из уравнения (1), равновесный потенциал понизится до значения:

$$E_{H_3AsO_4/HAsO_2} = 0,56 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[H_3AsO_4][H^+]^2}{[HAsO_2]}$$

При $[H_3AsO_4] = [HAsO_2]$ и $[H^+] = 10^{-8}$ получим:

$$E_{H_3AsO_4/HAsO_2} = 0,56 + \frac{0,059}{2} \lg (10^{-8})^2 = 0,068 \text{ в}$$

Так как $0,088 < 0,54$, реакция (1) пойдет в обратном направлении.

Из данного примера видно, что если H^+ -ионы потребляются при реакции, ее нужно вести в кислой среде; если же они образуются в результате реакции, их нужно связывать, прибавляя к раствору щелочь или вещества, подобные $NaHCO_3$.

Поскольку концентрации H^+ и OH^- связаны соотношением:

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O}$$

потребление OH^- при реакции равносильно образованию H^+ , а образование OH^- — потреблению H^+ .

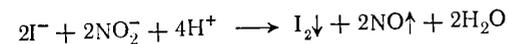
Все эти выводы могут быть получены на основании закона действия масс.

Как уже указывалось ранее, потребление H^+ обычно наблюдается при реакциях окисления, производимых анионами кислородсодержащих кислот, атомы кислорода которых связываются ионами водорода в молекулы H_2O . Поэтому кислотность раствора играет здесь огромную роль.

Поскольку E^0 ред-окс пар, в которых окисленные компоненты восстанавливаются при участии H^+ , действительны только при $[H^+] = 1$, судить о направлении реакции окисления — восстановления путем сравнения стандартных потенциалов двух участвующих в данной реакции пар можно только при том же условии, что $[H^+] = 1$. При других значениях концентрации H^+ потенциал отдельных пар может так сильно измениться, что и направление реакции изменится на обратное.

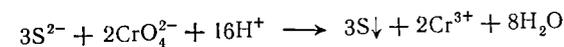
В справедливости сказанного можно убедиться на опытах.

1. Смешаем в пробирке растворы KI и KNO_2 . Несмотря на большую величину стандартного ред-окс потенциала пары HNO_2/NO (0,99 в) по сравнению со стандартным потенциалом пары $I_2/2I^-$ (0,54 в), окисления I^- до I_2 не происходит. Однако стоит только прибавить к раствору немного H_2SO_4 , HCl или даже CH_3COOH , как сейчас же начинается бурная реакция, сопровождающаяся выделением NO и образованием темно-бурого осадка иода:



Подобно этому, в щелочной или нейтральной среде I^- -ионы не реагируют и с большинством других анионов-окислителей, например CrO_4^{2-} , IO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^- , AsO_4^{3-} и др., а при подкислении происходит окисление I^- до I_2 .

2. При смешении растворов K_2CrO_4 и Na_2S не происходит никаких изменений. Если полученную смесь подкислить, то протекает реакция:

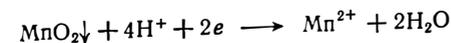


Точно так же и другие анионы-восстановители (Cl^- , Br^- , I^- , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SCN^- , $C_2O_4^{2-}$, AsO_3^{3-} и т. п.) окисляются ионами CrO_4^{2-} только в кислой среде.

В отличие от NO_3^- , CrO_4^{2-} и многих других окислителей * MnO_4^- способен окислять не только в кислой, но и в щелочной среде. Однако продукты восстановления его в обоих случаях различны. При окислении в кислой среде MnO_4^- получает 5 электронов и восстанавливается до Mn^{2+} . В щелочной (или нейтральной) среде этот анион получает лишь 3 электрона, восстанавливаясь до MnO_2 ; или, точнее, до марганцоватистой кислоты $MnO(OH)_2$, выпадающей в виде бурого осадка. Соответственно и окислительная активность перманганата в кислой и щелочной средах различается весьма сильно, как видно из сопоставления стандартных потенциалов пар

$$MnO_4^-/Mn^{2+} (E^0 = +1,51 \text{ в}) \quad \text{и} \quad MnO_4^-/MnO_2 (E^0 = +0,60 \text{ в})$$

Различное течение процесса восстановления MnO_4^- в кислой и щелочной средах становится понятным, если рассмотреть уравнение восстановления MnO_2 до Mn^{2+} :



* Исключение составляет иодат-ион IO_3^- , который окисляет S^{2-} даже в щелочной среде с образованием свободного иода и элементарной серы. Эти ионы не могут сосуществовать в нейтральных и щелочных растворах.

Приведенное уравнение показывает, что в кислой среде более устойчивой формой является Mn^{2+} (низшая степень окисления). Если бы при данной реакции в первую очередь образовалась MnO_2 , то под влиянием большой концентрации H^+ она должна была бы восстановиться до Mn^{2+} . Наоборот, в щелочной или нейтральной среде рассматриваемое равновесие смещается в сторону образования MnO_2 , точнее $MnO(OH)_2$, т. е. гидратированного соединения $MnO_2 \cdot H_2O$. Понятно, что это соединение и является окончательным продуктом восстановления MnO_1^- в данных условиях.

§ 70. Равновесие при окислительно-восстановительных процессах и скорость его установления

Возможность изменять направление реакций окисления — восстановления на противоположное является, очевидно, следствием обратимости этих реакций. Обратимые реакции, как известно, приводят к установлению химического равновесия. Константу равновесия можно вычислить, зная стандартные ред-окс потенциалы обеих пар.

Сделаем подобный расчет для реакции:



Константа равновесия этой реакции выразится уравнением:

$$K = \frac{[Sn^{4+}][Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}][Fe^{3+}]^2} \quad (1)$$

Напишем выражения потенциалов для пар Sn^{4+}/Sn^{2+} и Fe^{3+}/Fe^{2+} :

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} \quad (2)$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (3)$$

Из этих уравнений видно, что по мере увеличения концентраций Sn^{4+} и Fe^{2+} и уменьшения концентраций Sn^{2+} и Fe^{3+} в процессе реакции равновесный потенциал первой пары, который сначала был меньше, должен постепенно увеличиваться, а равновесный потенциал второй пары — уменьшаться. В конце концов эти потенциалы сравняются.

Но, как известно, переход электронов возможен только при наличии разности потенциалов и должен прекратиться при ее исчезновении. Следовательно при $E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ установится равновесие. Подставляя в это равенство значения $E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$ и $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ из уравнений (2) и (3), получим:

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

откуда

$$\frac{0,059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} - 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0$$

Преобразуем второй член в левой части полученного уравнения следующим образом:

$$0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2}$$

и вынесем коэффициент $\frac{0,059}{2}$ за скобки:

$$\frac{0,059}{2} \left(\lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} - \lg \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2} \right) = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0$$

откуда

$$\lg \frac{[Sn^{4+}][Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}][Fe^{3+}]^2} = \frac{(E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0)^2}{0,059}$$

Так как выражение, стоящее под знаком логарифма, представляет собой константу равновесия рассматриваемой реакции, можно написать:

$$\lg K = \frac{(E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0)^2}{0,059} = \frac{(0,77 - 0,15)^2}{0,059} \approx 21$$

откуда

$$K \approx 10^{21}$$

Найденный результат показывает, что произведение концентраций продуктов реакции в состоянии ее равновесия в 10^{21} раз превышает произведение концентраций непрореагировавших исходных веществ.

Это значит, очевидно, что реакция действительно идет в сторону образования Sn^{4+} и Fe^{2+} из Sn^{2+} и Fe^{3+} . В общем виде связь между константой равновесия реакции и величинами соответствующих стандартных потенциалов может быть представлена (для температуры $25^\circ C$) уравнением:

$$\lg K = \frac{(E_I^0 - E_{II}^0)n}{0,059} \quad (4)$$

Здесь E_I^0 и E_{II}^0 — стандартные ред-окс потенциалы пар, соответствующие взятым окислителю (E_I^0) и восстановителю (E_{II}^0).

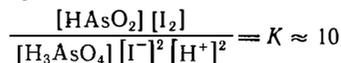
Если $E_I^0 > E_{II}^0$, то $\lg K > 0$ и $K > 1$. Это значит, что в условиях равновесия произведение концентраций продуктов, образовавшихся при реакции, больше произведения концентраций непрореагировавших веществ, введенных в реакцию. Другими словами, реакция действительно идет в данном направлении и, если разность $E_I^0 - E_{II}^0$ достаточно велика, дойдет практически до конца. Наоборот, если $E_I^0 < E_{II}^0$ (т. е. если вводимый окислитель слабее получающегося в результате реакции), то K при достаточной разности стандартных потенциалов будет величиной очень малой. Это значит, что равновесие сильно смещено влево, т. е. в данном случае реакция должна идти в противоположном направлении.

Если разность стандартных потенциалов обеих пар незначительна, то константа равновесия близка к единице; следовательно, соответствующая реакция не может дойти до конца, если не создать условий, способствующих смещению равновесия в нужном направлении. Так, в случае реакции



константа равновесия которой (соответственно разности стандартных потенциалов $\sim 0,02$ в) равна всего ~ 10 , для достижения практически полного

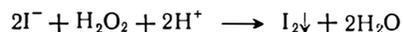
превращения взятых веществ необходимо увеличить концентрацию H^+ прибавлением к раствору концентрированной HCl . Смещению равновесия способствует также увеличение концентрации I^- в растворе, как видно из уравнения:



Следует заметить, что на основании величин стандартных потенциалов нельзя еще судить о скорости установления равновесия, так как иногда большей разности потенциалов отвечает не большая, а меньшая скорость реакции. Например, реакция окисления водорода кислородом, характеризующаяся разностью стандартных потенциалов $\sim 1,23$ в, протекает при комнатной температуре с неизмеримо малой скоростью. Наоборот, окисление кислородом Fe^{2+} до Fe^{3+} протекает гораздо скорее, несмотря на то, что разность стандартных потенциалов здесь меньше ($\sim 0,46$ в).

Ускорение медленно идущих реакций может быть достигнуто различными способами. Из них прежде всего следует отметить повышение температуры, которое увеличивает скорость реакций в среднем в 2—3 раза на каждые 10 град прироста температуры. Таким образом, при увеличении температуры в арифметической прогрессии скорость реакции увеличивается в геометрической прогрессии.

Другим фактором, влияющим на скорость реакций, является концентрация реагирующих веществ. Как указывалось (см. § 14), согласно закону действия масс скорость реакций в гомогенной среде прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, причем концентрации эти должны быть взяты в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам. Так, скорость реакции



согласно закону действия масс должна быть равна

$$v = K [I^-]^2 [H_2O_2] [H^+]^2$$

Если считать

$$[I^-] = [H_2O_2] = [H^+] = C$$

то получим

$$v = KC^5$$

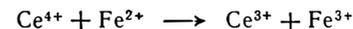
Опыт показывает, однако, что скорость рассматриваемой реакции пропорциональна не пятой степени концентрации, как это следует из закона действия масс, а квадрату ее, т. е. $v = KC^2$. Подобные же отклонения от закона действия масс наблюдаются и при многих других окислительно-восстановительных процессах.

Причина таких отклонений заключается в сложности течения реакций окисления — восстановления, которые проходят обычно через ряд промежуточных стадий, так что конечные уравнения их не отражают действительного течения процесса, а являются лишь суммарными. Скорость сложных реакций зависит от скоростей течения их отдельных стадий и потому не может быть предсказана на основании суммарного уравнения реакции.

Что многие окислительно-восстановительные процессы должны проходить через ряд промежуточных стадий, ясно из следующих соображений. Химические реакции в растворах происходят, очевидно, в моменты столкновений реагирующих ионов или молекул. Вероятность столкновений при прочих равных условиях зависит от того, между сколькими ионами (или молекулами) данная реакция происходит. В случае так называемых тримолекулярных реакций, требующих одновременного столкновения в данной точке пространства трех частиц, и притом в необходимом согласно уравнению реакции отношении, например:



вероятность таких столкновений должна быть, очевидно, гораздо меньшей, чем в случае бимолекулярных реакций, при которых процесс происходит при столкновении только двух частиц, например:



Что касается реакций, требующих одновременного столкновения четырех, пяти или более частиц, то течение их столь мало вероятно, что может рассматриваться как практически невозможное. Между тем, очень многие окислительно-восстановительные реакции выражаются уравнениями с большими коэффициентами и требуют, казалось бы, столкновения в данной точке пространства большого числа частиц (например, 5 частиц для реакции между ионами I^- и H_2O_2 , 14 частиц при реакции между Fe^{2+} и MnO_4^- в кислой среде и т. д.). Ясно, что эти конечные уравнения — суммарные, в действительности же подобные реакции проходят всегда через ряд промежуточных стадий, каждая из которых представляет собой бимолекулярную или тримолекулярную реакцию.

Задачи и вопросы

1. Стандартный потенциал пары $Mn^{2+}/Mn\downarrow$ равен $-1,19$ в. Какие процессы будут происходить при работе гальванического элемента, образованного из этой пары и стандартного водородного электрода? Составьте общее уравнение реакции.

2. Сделайте то же для элемента, образованного из пар $Sb^{3+}/Sb\downarrow$ и $2H^+/H_2\uparrow$.

3. Чему равен равновесный потенциал пары $Mn^{2+}/Mn\downarrow$ при концентрациях Mn^{2+} , равных: а) 2 г-ион/л; б) 0,005 г-ион/л?

Ответ: а) $E = -1,181$ в; б) $E = -1,258$ в.

4. Элемент составлен из стандартного водородного электрода и пары $Ni^{2+}/Ni\downarrow$. При концентрации Ni^{2+} , равной 0,01 г-ион/л, его э. д. с. равна 0,288 в. Никелевый электрод играет роль отрицательного полюса. Определите стандартный потенциал пары $Ni^{2+}/Ni\downarrow$.

Ответ: $E^0 = -0,23$ в.

5. Чему равен равновесный потенциал пары MnO_4^-/Mn^{2+} в кислой среде при $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$ и концентрациях ионов водорода, равных: а) 1 г-ион/л; б) 10^{-5} г-ион/л?

Ответ: а) 1,51 в; б) 1,038 в.

6. Чему равен равновесный потенциал пары Sn^{4+}/Sn^{2+} при концентрации Sn^{4+} , равной 0,001 г-ион/л, а Sn^{2+} , равной 0,1 г-ион/л?

Ответ: $E = 0,091$ в.

7. Чему равна э. д. с. элемента, составленного из пар Sn^{4+}/Sn^{2+} и Fe^{3+}/Fe^{2+} , если концентрации Sn^{4+} и Fe^{2+} равны 0,01 г-ион/л каждая, тогда как концентрации Sn^{2+} и Fe^{3+} равны 1 г-ион/л каждая?

Ответ: 0,797 в.

8. Может ли металлический свинец вытеснить медь из растворов ее солей? Можно ли действием металлической меди вытеснить железо из раствора $FeSO_4$?

9. Какие из следующих металлов способны вытеснять водород из кислот Sn, Cu, Al, Hg?

10. Можно ли действием $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде окислить: а) Fe^{2+} до Fe^{3+} ; б) AsO_2^- до AsO_4^{3-} ; в) Mn^{2+} до MnO_4^- ; г) SO_3^{2-} до SO_4^{2-} ; д) SO_4^{2-} до $S_2O_8^{2-}$?

11. Можно ли действием Sn^{2+} восстановить: а) Br_2 до Br^- ; б) Fe^{3+} до металлического Fe; в) Fe^{3+} до Fe^{2+} ?

12. Что произойдет, если на подкисленный раствор $Fe_2(SO_4)_3$ подействовать металлическим алюминием: будет ли Fe^{3+} восстанавливаться до Fe^{2+} или до металлического железа?

13. Что произойдет при действии на подкисленный раствор, содержащий Cu^{2+} и Cd^{2+} , металлическим железом?

14. Почему при действии на металлическое железо избытка HCl получается $FeCl_2$, а при действии избытка азотной кислоты — $Fe(NO_3)_3$?

15. На кислый раствор, содержащий MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$ и Fe^{3+} , действуют H_2S . Какие реакции и в какой последовательности будут происходить при этом?

16. К раствору $AgNO_3$, являющемуся одним из электролитов в гальваническом элементе, который состоит из пары Ag^+/Ag и стандартного водородного электрода, прибавляют эквивалентное количество HCl. Учитывая величину PR_{AgCl} , укажите, вызовет ли это изменение направления тока в элементе?

Ответ: не вызовет.

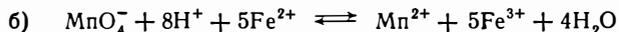
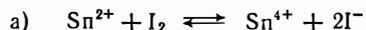
17. К 0,1 M раствору $AgNO_3$, являющемуся одним из электролитов в указанном в предыдущей задаче элементе, прибавляют столько твердого KCN, чтобы концентрация CN^- в растворе стала равна 1 г-ион/л. Учитывая величину $K_{нест}$ комплекса $[Ag(CN)_2]^-$ (см. стр. 283), решите, изменится ли при этом направление тока в цепи?

Ответ: изменится.

18. Какая реакция происходит при работе элемента, составленного из пар Cu^+/Cu и Cd^{2+}/Cd при концентрациях соответствующих ионов, равных 1 г-ион/л? Изменится ли направление этой реакции, если к каждому из электролитов в элементе прибавить столько твердого KCN, чтобы концентрация CN^- в растворах, содержащих образовавшиеся $[Cu(CN)_4]^{3-}$ и $[Cd(CN)_4]^{2-}$, стала 1 г-ион/л?

Ответ: изменится на противоположное.

19. Вывести формулы для вычисления констант равновесия реакций:



и найти их числовые значения.

Ответ: а) $lg K = 13,2$; $K = 1,6 \cdot 10^{13}$; б) $lg K = 62,7$; $K = 5 \cdot 10^{62}$.

РЕАКЦИИ И ХОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ IV И V ГРУПП

§ 71. Свойства сульфидов катионов IV аналитической группы

Как уже указывалось в § 5, 43 и 44, все катионы IV и V аналитических групп осаждаются сероводородом в кислой среде (при $pH \approx 0,5$). В этом проявляется сходство катионов этих групп.

Однако существует определенное различие в свойствах сульфидов этих катионов, а также в отношении самих катионов к другим реагентам. Например, Ag^+ , $[Hg_2]^{2+}$ и Pb^{2+} осаждаются соляной кислотой в виде малорастворимых хлоридов*. Эти катионы в систематическом ходе анализа отделяются в виде хлоридов в первую очередь и поэтому могут быть отнесены к особой, V аналитической группе катионов. Свойства, характерные реакции и ход анализа этой группы будут рассмотрены далее.

С другой стороны, остальные элементы, осаждающиеся сероводородом в кислой среде, вследствие своего расположения в перио-

* Ионы свинца вследствие относительно большой растворимости $PbCl_2$ в воде частично остаются в растворе вместе с катионами IV группы.

дической системе Д. И. Менделеева дают сульфиды, обладающие различными свойствами. Их можно разделить на две подгруппы

1) Подгруппа меди $[Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} (Pb^{2+}), Bi^{3+}, Sn^{2+}$ и др.]. Сернистые соединения катионов этой подгруппы, благодаря преобладающему основному характеру элементов, входящих в нее, не растворяются в щелочах.

2) Подгруппа мышьяка ($As^V, As^{III}, Sb^V, Sb^{III}, Sn^{IV}$ и др.). Сульфиды ионов этой подгруппы растворяются в щелочах и всех описанных выше реагентах. Нескольким обособленно стоит катион Sn^{2+} , сульфид которого нерастворим в щелочах, Na_2S и $(NH_4)_2S$, что объясняется более основным характером Sn^{2+} по сравнению со Sn^{IV} . Сульфид SnS может раствориться только в многосернистом аммонии, так как при этом происходит окисление Sn^{2+} до Sn^{IV} . Можно также предварительно окислить Sn^{2+} до Sn^{IV} каким-нибудь подходящим окислителем.

Элементы, образующие рассматриваемые ионы четвертой и пятой аналитических групп, расположены во второй половине 4, 5 и 6 больших периодов I, II, IV и V групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Ионы этих металлов имеют либо законченные 18-электронные внешние слои, либо оболочки, содержащие 18 + 2 электрона в двух наружных слоях. Исключением является Cu^{2+} , имеющий незаконченный внешний слой.

Между строением внешних электронных слоев катионов и свойствами образуемых ими сульфидов имеется прямая связь.

Действительно, как известно, катионы, обладающие многоэлектронным внешним слоем, являются сильными поляризаторами и в то же время легко поляризуются сами. Особенно ярко это проявляется у катионов с внешними электронными структурами 18 и 18 + 2.

При взаимодействии подобных катионов с легко деформируемыми ионами S^{2-} происходит сильная поляризация обоих ионов и значительная деформация их внешних электронных слоев.

В результате связь между атомами (ионами) приближается по типу к ковалентной. В соответствии с этим все катионы, обладающие внешней электронной структурой 18 или 18 + 2, как правило, образуют сульфиды с очень малыми значениями произведений растворимости и потому принадлежат к IV и V аналитическим группам катионов.

В отличие от этого катионы, обладающие законченным 2- и 8-электронным внешним слоем, являются слабыми поляризаторами и почти не поляризуются сами. При взаимодействии подобных

* Как уже отмечалось в гл. I, § 5, сульфид ртути частично растворяется в сульфиде натрия с образованием тиосоли. Сульфид меди растворяется в полисульфиде аммония также с образованием тиосоли.

катионов с анионами S^{2-} не происходит заметной деформации электронных слоев. Такие катионы, как правило, не образуют малорастворимых в воде сульфидов и относятся к I и II аналитическим группам. Сюда принадлежат также и те из катионов III группы, которые, подобно Al^{3+} осаждаются при действии сульфида аммония в виде гидроокисей.

Катионы с переходной электронной структурой, т. е. с незаконченным 18-электронным внешним слоем, занимают промежуточное положение. Являясь сравнительно сильными поляризаторами, они в то же время заметно поляризуются сами и потому при взаимодействии с ионами S^{2-} дают малорастворимые сульфиды. Однако сульфиды сильно различаются по своей растворимости в зависимости от положения образующих их элементов в периодической системе. Именно катионы, образованные элементами второй и третьей триад системы Менделеева, Ru^{3+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} , Os^{IV} , Ir^{IV} , Pt^{IV} относятся к IV и V аналитическим группам, как и катионы с электронными структурами 18 и $18 + 2$. Причиной этого является то обстоятельство, что наличие у них глубинных 18- и 32-электронных слоев усиливает их поляризующую способность и собственную поляризуемость; усиление же поляризационных взаимодействий при соединении этих катионов с S^{2-} влечет за собой понижение растворимости соответствующих сульфидов.

Катионы, образованные элементами первой триады периодической системы Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , а также катион Mn^{2+} не обладают глубинными 18- или 32-электронными слоями; их поляризующее действие и собственная поляризуемость сравнительно невелики. В соответствии с этим сульфиды их, хотя и малорастворимы в воде, но все же имеют значительно большие произведения растворимости, чем сульфиды катионов IV и V аналитических групп, и потому относятся к III аналитической группе.

Все сказанное выше о значении внешних электронных структур катионов иллюстрируется табл. 21.

Серебро всегда находится в растворе в виде однозарядного катиона Ag^+ . Подобно ему, свинец, кадмий и висмут также образуют лишь по одному практически важному катиону: Pb^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} . Наоборот, ртуть и медь образуют два ряда ионов: $[Hg_2]^{2+}$ и Cu^+ , Hg^{2+} и Cu^{2+} .

Весьма неустойчивый катион Cu^+ , имеющий второстепенное значение по сравнению с катионом Cu^{2+} , здесь не рассматривается.

Катион $[Hg_2]^{2+}$, образующий малорастворимый хлорид Hg_2Cl_2 , относится к V группе. Катион Hg^{2+} занимает промежуточное положение между подгруппой меди и подгруппой мышьяка в IV группе. Он может быть отнесен либо к той, либо к другой подгруппе в зависимости от способа деления этих подгрупп.

При способе деления, принятом в учебнике, катион Hg^{2+} по ходу анализа попадает в подгруппу мышьяка. Как и в III группе,

Таблица 21. Электронные структуры катионов и аналитические группы *

Электронная структура	Катионы	Аналитические группы
Законченный 2- и 8-электронный внешний слой	Li^+ , K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , (Mg^{2+}) , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+}	I и II
	Be^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , ионы лантаноидов, Ac^{3+} , ионы актиноидов, Ti^{IV} , Zr^{IV} , Hf^{IV} , Nb^V , Ta^V , (Cr^{3+})	III [подгруппа I, осаждаемая действием $(NH_4)_2S$ в виде гидроокисей]
Незаконченный 18-электронный внешний слой	V^{IV} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , $(Zn^{2+}$, In^{3+} , $Ga^{3+})$	III [подгруппа II, осаждаемая действием $(NH_4)_2S$ в виде сульфидов]
	Cu^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} , Os^{IV} , Ir^{IV} , Pt^{IV}	IV и V
Законченный 18-электронный внешний слой	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Ge^{IV} , Sn^{IV} , Sb^V , As^V	IV и V
Внешняя электронная структура $18 + 2$	Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , As^{III} , Sb^{III} , Bi^{3+}	

* Блок Н. И. Качественный химический анализ. М., Госхимиздат, 1952, См. с. 28.

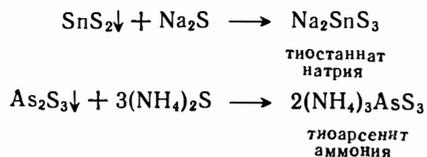
гидроокиси рассматриваемых катионов (за исключением гидроокиси серебра) являются сравнительно слабыми основаниями, вследствие чего соли их более или менее сильно гидролизваны и имеют кислую реакцию в растворах.

Для большинства катионов IV группы весьма характерна способность образовывать комплексы с аммиаком, цианидами и другими веществами; не образуют аммиачных комплексов лишь Pb^{2+} и Bi^{3+} .

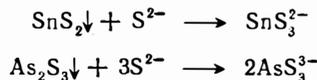
Особенно подробно следует остановиться на способности ионов подгруппы мышьяка образовывать растворимые в воде тиосоли.

Как уже упоминалось, сульфиды ионов этой подгруппы имеют малые величины произведений растворимости, они нерастворимы в разбавленных кислотах (не обладающих окислительными свойствами) и осаждаются сероводородом в кислой среде (при $pH \approx 0,5$).

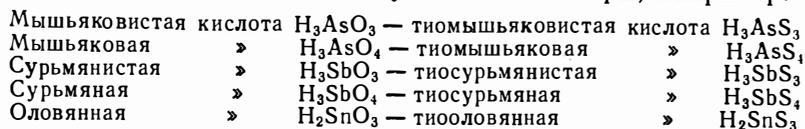
В отличие от сульфидов катионов подгруппы меди эти сульфиды способны растворяться при действии Na_2S , K_2S или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с образованием так называемых тиосолей, например:



и т. д. В ионной форме эти реакции имеют вид



Тиосоли представляют собой соли соответствующих тиокислот, например тиооловянной H_2SnS_3 , тиомышьяковистой H_3AsS_3 и т. д. Кислоты же эти по составу подобны кислородным кислотам тех же элементов с той разницей, что в них атомы кислорода замещены атомами аналогичного ему элемента — серы, например:

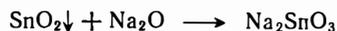


Тиокислоты неустойчивы, они не существуют в кислых растворах, так как распадаются с выделением сероводорода и соответствующего сульфида. В отличие от самих тиокислот соли их вполне устойчивы.

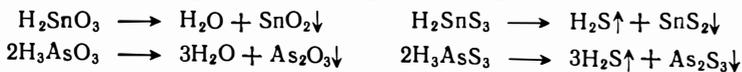
Написанные выше реакции образования тиосолей подобны реакциям получения солей кислородных кислот взаимодействием кислотных окислов с основными. Так, реакция



подобна реакции



Сопоставление сульфидов подгруппы меди с сульфидами подгруппы мышьяка показывает, что последние имеют явно выраженный кислотный характер. Они могут быть названы тиоангидридами тиокислот, поскольку тиокислоты, выделяя H_2S , образуют соответствующие сульфиды, так же как кислородные кислоты при выделении воды образуют ангидриды, например:



Кислотный характер сульфидов подгруппы мышьяка связан с положением соответствующих элементов в периодической си-

стеме Д. И. Менделеева. Они помещаются в IV (Sn) и V (As и Sb) группах периодической системы, во второй половине больших периодов. Находящиеся здесь элементы проявляют более выраженные металлоидные свойства, определяющие кислотный характер их окислов и сульфидов. При этом, по общему правилу, кислотный характер всего сильнее должен быть выражен у элементов V группы As и Sb, особенно в высших степенях их окисления, т. е. в соединениях As_2S_5 и Sb_2S_5 . У элемента IV группы Sn кислотный характер выражен слабее и проявляется только в соединении высшей степени окисления SnS_2 . Сульфид олова SnS является основным сульфидом и соответственно этому с Na_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ тиосолей не образует.

Так как более целесообразно обнаруживать олово в одной подгруппе, а не в двух, его предварительно переводят в высшую степень окисления.

Строение внешних электронных слоев ионов подгруппы мышьяка такое же, как и катионов подгруппы меди. К подгруппе мышьяка относятся ионы, имеющие: а) внешний 18- или $(18 + 2)$ -электронный слой; б) незаконченный, т. е. переходный, от 8-к 18-электронному внешнему слою, при условии, если имеются 18- или 32-электронные глубинные слои, наличие которых усиливает и поляризующее действие и собственную поляризуемость ионов.

Именно вследствие одинакового строения внешних электронных слоев ионы IV и V групп одинаково относятся к действию сероводорода в кислой среде, т. е. образуют сульфиды с очень малыми величинами произведений растворимости. Различие же химического характера сульфидов, лежащее в основе отделения IV аналитической группы, можно, согласно исследованиям Н. И. Блок *, поставить в связь с величиной так называемого *ионного потенциала* катионов этих групп.

Ионным потенциалом называется отношение заряда иона к его эффективному радиусу z/R . Ионный потенциал можно рассматривать как грубо приближенную меру силы электрического поля, создаваемого ионом. Иногда, например, при сравнении кислотно-основных свойств ионов с *одинаковой внешней электронной структурой*, ионные потенциалы могут быть использованы как приближенный критерий этих свойств. Так, из табл. 22 видно, что при одной и той же внешней электронной структуре ионы с малыми величинами ионного потенциала z/R образуют основные сульфиды. Наоборот, ионы с большей величиной z/R образуют кислотные сульфиды (тиоангидриды), растворяющиеся в едких щелочах и растворах сульфидов щелочных металлов [Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и т. п.] с образованием тиосолей.

Из всего сказанного о свойствах сульфидов катионов подгруппы мышьяка следует, что для отделения ее от остальных групп необходимы две операции:

* Блок Н. И. Качественный химический анализ, М., Госхимиздат, 1952 См. стр. 32 и сл.

а) отделение от катионов III, II и I групп действием сероводорода в кислой среде ($pH \approx 0,5$) совместно с катионами подгруппы меди (после отделения хлоридов V группы);

б) отделение от подгруппы меди обработкой сульфидов IV группы (полученной после осаждения H_2S) любым реагентом, действие которого на сульфиды подгруппы мышьяка приводит к образованию тиосолей; сульфиды подгруппы меди при этом остаются в осадке и отделяются от подгруппы мышьяка.

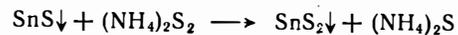
Таблица 22. Влияние величины ионного потенциала z/R на химический характер сульфидов, образуемых ионами IV и V групп

Ионы	Строение внешнего электронного слоя	Ионный потенциал z/R	Химический характер сульфидов
Au^+ , Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , (Zn^{2+})*	18 электронов	0,7—2,4	Основной
Sn^{IV} , Ge^{IV} , Sb^{V} , As^{V}	18 »	5,4—10,6	Кислотный
Pb^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+}	18 + 2 »	1,5—2,9	Основной
Sb^{III} , As^{III}	18 + 2 »	3,3—4,4	Кислотный

* Катион Zn^{2+} , причисляемый из практических соображений к III аналитической группе, в действительности как по построению своего внешнего электронного слоя и положению в периодической системе, так и по способности осаждаться сероводородом в кислой среде, $pH \approx 2$ является переходным между III и IV группой.

Поскольку окончательное выделение ионов подгруппы мышьяка из смесей с катионами других групп достигается только после второй из указанных операций, групповым реагентом этой подгруппы считают реагент, растворяющий сульфиды подгруппы мышьяка с образованием тиосолей.

В качестве такого реагента в аналитической практике употребляются различные вещества, например, полисульфид аммония $(NH_4)_2S_2^*$, имеющий то преимущество, что, являясь окислителем, он сначала окисляет SnS до SnS_2 , который растворяется далее с образованием тиосоли:

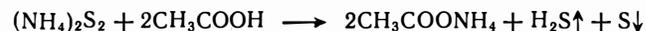


Однако применение $(NH_4)_2S_2$ имеет следующие недостатки:

а) частичное растворение CuS с образованием CuS_2^{2-} ;

* Содержание серы в этом реактиве непостоянно, поэтому состав его правильнее выражает формула $(NH_4)_2S_n$.

б) сильное загрязнение осадка сульфидов серой, образующейся вследствие разрушения избытка $(NH_4)_2S_2$ при дальнейшем подкислении раствора:

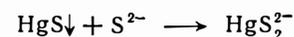


в) кроме того, при использовании $(NH_4)_2S_2$ нередко получается смесь, трудно разделяемая центрифугированием.

Учитывая сказанное, мы будем в качестве группового реагента подгруппы мышьяка применять сульфид натрия Na_2S (содержащий $NaOH$ для подавления гидролиза).

По сравнению с сульфидом аммония, практически полностью гидролизованным в водных растворах, сульфид натрия как соль, образованная той же кислотой (H_2S), но более сильным основанием, гораздо меньше подвергается гидролизу (особенно в присутствии едкого натра). Поэтому раствор Na_2S содержит ионы S^{2-} в значительно большей концентрации, чем растворы $(NH_4)_2S$ или $(NH_4)_2S_2$.

Но в растворах, содержащих ионы S^{2-} в большой концентрации, HgS также растворяется с образованием тиосоли:



Следовательно, при действии Na_2S ион Hg^{2+} в виде аниона HgS_2^{2-} полностью переходит в раствор, содержащий тиосоли элементов подгруппы мышьяка. Наоборот, при использовании $(NH_4)_2S_2$ в качестве группового реагента Hg^{2+} остается в осадке вместе с катионами подгруппы меди*.

Ясно, что, как и в случае окислов, граница между основными и кислотными сульфидами не может быть проведена достаточно резко, так как некоторые из них ведут себя в различных условиях по-разному.

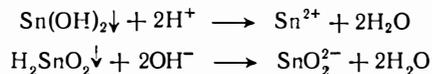
Элементы As , Sb и Sn в соединениях бывают в двух степенях окисления:

As_2O_3	As_2O_5	Sb_2O_3	Sb_2O_5	SnO	SnO_2
мышьяко- вистый ангидрид	мышьяко- вый ангидрид	сурьмяни- стый ангидрид	сурьмяный ангидрид	окись олова (II)	окись олова (IV)

Сообразно с положением соответствующих элементов в периодической системе гидраты образуемых окислов иногда (Sn) приближаются к основаниям, а иногда (As , Sb) — к кислотам, но

* Иногда в качестве группового реагента подгруппы мышьяка применяют $NaOH$ или KOH , легко растворяющие сульфиды мышьяка, сурьмы и олова (IV), но не растворяющие сульфидов подгруппы меди и SnS . Неудобство в данном случае заключается в том, что HgS может частично раствориться, а частично остаться в осадке.

совмещают всегда свойства тех и других, т. е. обладают более или менее резко выраженным амфотерным характером. Например, гидроксид олова(II) $\text{Sn}(\text{OH})_2$ или H_2SnO_2 растворяется и в кислотах, и в щелочах (в последнем случае с образованием станнитов):



Таким образом, в кислых растворах олово(II) присутствует преимущественно в виде катионов Sn^{2+} , тогда как в щелочных вследствие диссоциации станнитов находятся главным образом анионы SnO_2^{2-} . Подобно этому олово(IV) может присутствовать в растворе либо в виде катионов Sn^{4+} , вернее, — в виде комплексных ионов $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ (в подкисленном HCl растворе SnCl_4), либо в виде анионов SnO_3^{2-} (в станнатах, т. е. солях метаоловянной кислоты H_2SnO_3).

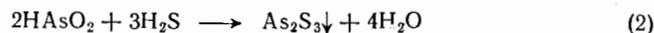
Примерно такой же характер имеют и соответствующие соединения мышьяка и сурьмы. Мышьяк, как элемент нечетного ряда V группы периодической системы, стоит гораздо ближе к металлоидам, чем к металлам. Его окислам As_2O_3 и As_2O_5 отвечают кислоты — мышьяковистая H_3AsO_3 и мышьяковая H_3AsO_4 . Эти кислоты и их соли (арсениты и арсенаты) представляют собой наиболее обычные соединения мышьяка, и в ходе анализа нам придется иметь дело преимущественно с анионами AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-} .

Однако в зависимости от кислотности среды в растворах As^{III} и As^{V} могут существовать ионы различного состава, например, AsO^+ и AsO^{3+} . Мышьяк(V) способен осаждаться сероводородом в сильно кислой среде (6—7 н. по HCl) в виде сульфида As_2S_5 . Реакция идет, вероятно, по целому ряду стадий с образованием различных промежуточных продуктов. Механизм протекания этой реакции до сих пор не установлен окончательно. Поэтому можно, с целью упростить написание реакции, принять для нее следующую форму:



Следует, однако, помнить, что это лишь схематическое изображение весьма сложного многоступенчатого процесса.

Для мышьяка(III) реакция идет при еще более низкой кислотности среды. Ее можно записать в виде:



В растворах арсенитов и арсенатов щелочных металлов в результате гидролиза образуются значительные количества щелочи. При пропускании в такой раствор сероводорода будет образовываться Na_2S . Наличие в растворе щелочи и сульфида щелочного металла препятствует образованию сульфидов мышьяка, так как образуются тиосоли.

Если же раствор подкислить, то создаются условия, при которых протекание реакций по уравнениям (1) и (2) становится возможным.

Аналогично мышьяку ведет себя и сурьма. Такое отношение ионов мышьяка и сурьмы к действию H_2S и позволяет рассматривать их вместе с катионами, а не с анионами.

Из сказанного видно, что *полное осаждение ионов IV группы сероводородом происходит только в кислой среде*. Кроме смещения равновесий в сторону образования катионов As^{3+} , Sb^{3+} и т. д., прибавление кислоты способствует также коагуляции сульфидов ионов IV группы, весьма склонных к образованию коллоидных растворов.

Сероводород в нейтральной и тем более в щелочной среде не осаждает сульфидов ионов подгруппы мышьяка. Не осаждаются они, понятно, и избытком $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или Na_2S , так как при этом получают растворы соответствующих тиосолей.

§ 72. Действие группового реагента (H_2S)

Сероводород из кислых растворов при pH 0,5 осаждает все катионы IV и V аналитических групп*, поэтому, несмотря на то обстоятельство, что катионы V аналитической группы отделяют предварительно в виде нерастворимых хлоридов, представляется целесообразным познакомиться со свойствами сульфидов обеих аналитических групп (IV и V) одновременно.

Метод получения H_2S в условиях полумикроанализа описан в § 8. Напомним, что *сероводород очень ядовит; все работы с ним следует проводить обязательно в вытяжном шкафу*. При осаждении сероводородом в реакции принимает участие лишь та часть газа, которая успевает раствориться в жидкости, поэтому пропускать H_2S следует настолько медленно, чтобы можно было легко считать пузырьки. Иначе главная масса сероводорода будет бесполезно проходить через раствор, отравляя воздух.

Кончая работу с сероводородным аппаратом, не забывайте закрыть его кран!

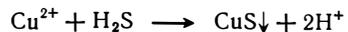
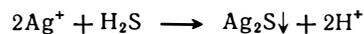
Учитывая эти указания, изучите действие H_2S на катионы IV и V групп на опыте.

Взяв по 1—2 капли раствора каждой из соответствующих солей, разбавляют их в пробирке 5—6 каплями воды и, подкислив 1 каплей 2 н. раствора HCl [или CH_3COOH в случае солей серебра, свинца и ртути(I)], пропускают в полученные растворы H_2S . После каждого опыта необходимо тщательно промывать стеклянную трубку, через которую сероводород вводится в раствор.

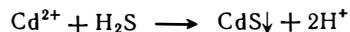
При действии H_2S на растворы солей серебра, свинца, меди, висмута и ртути(I и II) образуются черные осадки Ag_2S , PbS ,

* Как указывалось выше, As_2S_5 осаждается лишь при высокой кислотности раствора (6—7 н. по HCl). При длительном пропускании сероводорода в нагретый раствор при pH 0,5 As^{V} восстанавливается до As^{III} и выделяется осадок As_2S_3 .

CuS, Bi₂S₃ и HgS, например *:



Из растворов солей кадмия выпадает характерный ярко-желтый осадок CdS, образование которого является наиболее важной качественной реакцией Cd²⁺:

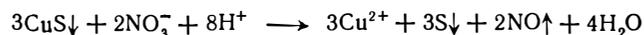


Ион [Hg₂]²⁺ при действии сероводорода дает осадок Hg₂S, который сейчас же распадается на HgS и Hg:



Получающаяся смесь HgS и Hg окрашена в черный цвет.

В отличие от сульфидов катионов III группы сульфиды ионов IV и V групп нерастворимы в разбавленных кислотах (HCl, H₂SO₄), так как произведения растворимости их настолько малы, что отдаваемые ими в раствор S²⁻-ионы H⁺-ионами практически не связываются (см. § 44). Однако в разбавленной HNO₃, окисляющей S²⁻ до свободной серы, они легко растворяются, например:



Реакцию ведут при нагревании. Для ускорения растворения полезно прибавить немного KNO₂ или NaNO₂. При этом образуются окислы азота, каталитически ускоряющие реакцию.

Наиболее растворимый из всех сульфидов IV группы CdS (ПР = 7,9 · 10⁻²⁷) растворяется не только в HNO₃, но и в достаточно концентрированных растворах HCl. Так, 1 н. раствор HCl при нагревании растворяет уже значительное количество CdS, чем можно воспользоваться при поверочных реакциях на Cd²⁺ в тех случаях, когда цвет сульфида кадмия маскируется выпадением вместе с ним других сульфидов, окрашенных в черный цвет, например CuS или Bi₂S₃.

Растворение CdS в HCl связано не только с соединением S²⁻-ионов с H⁺-ионами кислоты, но и с образованием комплекса [CdCl₄]²⁻, вызывающим сильное понижение концентрации Cd²⁺. Это подтверждается тем фактом, что CdS не осаждается из умеренно кислого раствора (рН ≈ 0,5), если прибавить к нему до насыщения какой-нибудь галогенид, например NH₄Cl. Отношение Cd²⁺ к действию H₂S в присутствии HCl в концентрации 1 н. (или

* В случае Pb²⁺ и Hg²⁺ могут сначала образоваться осадки красного (PbCl₂ · PbS) и белого (HgCl₂ · 2HgS) цвета. Эти осадки при дальнейшем действии H₂S превращаются в черные осадки PbS и HgS.

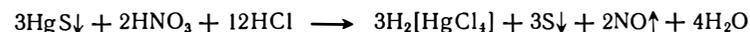
больше) или других галогенидов может быть использовано для отделения кадмия от меди.

Ясно также, что это отношение нужно учитывать и при отделении катионов IV группы от катионов III, II и I групп. Нужно очень внимательно следить за тем, чтобы рН раствора при осаждении сероводородом был не меньше 0,5, иначе Cd²⁺ может полностью остаться в растворе и будет «потерян».

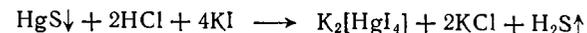
Из приведенного примера видно также, какие осложнения могут возникнуть в анализе вследствие комплексообразующего действия Cl⁻-ионов; это является одним из недостатков сероводородного метода анализа.

В отличие от CdS наименее растворимый из всех сульфидов катионов IV группы сульфид ртути HgS (ПР = 1,6 · 10⁻⁵²) нерастворим не только в HCl, но и в HNO₃; этим пользуются для отделения ртути от ряда других катионов IV группы. Однако отделение весьма неточно, заметные количества Hg²⁺ могут перейти в раствор.

Полное растворение сульфида ртути достигается применением царской водки (смесь 1 объема концентрированной HNO₃ и 3 объемов концентрированной HCl), являющейся более сильным окислителем, чем азотная кислота, и, кроме того, связывающей ионы Hg²⁺ в комплекс [HgCl₄]²⁻:

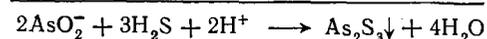


Можно растворить HgS и в HCl, если связывать Hg²⁺ в очень прочный комплекс [HgI₄]²⁻ (K_{нест} = 1,5 · 10⁻³⁰). Реакция идет при нагревании:



Остановимся более подробно на свойствах сульфидов подгруппы мышьяка.

1. Мышьяк. 1) Ион мышьяка в степени окисления 3+. К 4—5 каплям раствора Na₃AsO₃ или K₃AsO₃ (сильно ядовиты!) прибавляют HCl до появления кислой реакции и пропускают в раствор H₂S. Выпадает желтый осадок As₂S₃:



Отцентрифугировав полученный осадок As₂S₃, делят его на 4 части. Оставив одну из них для дальнейших опытов (действие HNO₃, см. ниже), на другую действуют Na₂S, на третью — NaOH или NH₄OH и на четвертую — (NH₄)₂CO₃.

Во всех трех случаях осадок растворяется *:



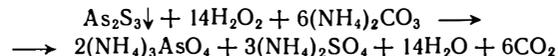
Напишите ионные уравнения этих реакций.

При растворении в щелочах наряду с AsS_3^{3-} образуется также аннион мышьяковистой кислоты AsO_3^{3-} . *Весьма важным свойством As_2S_3 (и As_2S_5) является растворимость в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, отличающая их от других сульфидов подгруппы мышьяка.* Это свойство может быть использовано для отделения мышьяка в ходе анализа. Причина такого различия заключается в том, что при создаваемом карбонатом аммония сравнительно небольшом $\text{pH} \approx 9,19$ (см. табл. 15) тиосоли могут давать лишь сульфиды с наиболее резко выраженными кислотными свойствами. Сульфиды мышьяка — как элемента нечетного ряда V группы периодической системы, и притом с меньшим атомным весом, чем у сурьмы, как раз и являются наиболее кислотными из всех рассматриваемых сульфидов.

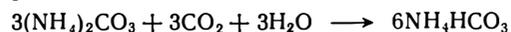
Другим важным отличием сульфидов мышьяка (V) и (III) является их нерастворимость в концентрированной HCl; этим свойством пользуются для отделения ионов мышьяка от ионов сурьмы и олова в ходе анализа. Растворить As_2S_3 можно в концентрированной HNO_3 или в царской водке. Образуется ион мышьяка в степени окисления 5+. В этом можно убедиться на опыте, используя оставшуюся порцию осадка As_2S_3 и ведя реакцию при нагревании. С HNO_3 реакция идет по уравнению **::



Так же легко As_2S_3 превращается в AsO_4^{3-} при нагревании его со смесью щелочи или карбоната аммония с перекисью водорода, например:



Двуокись углерода реагирует с избытком $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с образованием бикарбоната аммония:



Очень важным общим свойством тиосолей является их способность разлагаться при действии кислот с выделением осадков сульфидов. Проведите эту реакцию с раствором Na_3AsS_3 , полученным при действии на сульфид мышьяка Na_2S .

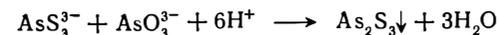
* Полученные растворы сохраните для дальнейших опытов.

** Вывод этого уравнения приведен на стр. 301.

Отношение тиосолей к кислотам объясняется неустойчивостью свободных тиокислот, которые при выделении из солей сейчас же распадаются на соответствующий тиоангидрид и H_2S , например:



При действии кислот на смесь арсенита с тиоарсенитом, полученную при обработке осадка As_2S_3 щелочью или карбонатом аммония, происходит реакция:



2) Ион мышьяка в степени окисления 5+. В умеренно подкисленных растворах арсенатов, например Na_2HAsO_4 (*сильный яд!*), сероводород на холоду долгое время не дает осадка. Постепенно жидкость начинает мутнеть, и в конце концов выпадает желтый осадок As_2S_3 .

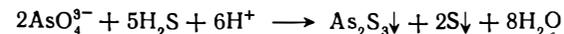
Эта реакция может быть объяснена тем, что кислотные свойства H_3AsO_4 выражены гораздо сильнее, а основные — гораздо слабее, чем у H_3AsO_3 . В то же время H_2S согласно с положением пары $\text{S}\downarrow/\text{H}_2\text{S}$ в таблице стандартных потенциалов ($E^0 = +0,14 \text{ в}$) способен восстанавливать AsO_4^{3-} до AsO_2^- ($E^0 = +0,56 \text{ в}$):



Выше мы видели, что в отличие от AsO_4^{3-} ион AsO_2^- дает при подкислении достаточное количество катионов As^{3+} и, значит, по мере восстановления AsO_4^{3-} должна происходить реакция:



Общее уравнение реакции получим, умножая первое уравнение на 2 и почленно суммируя его со вторым уравнением:



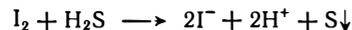
Восстановление AsO_4^{3-} до AsO_2^- сероводородом происходит очень медленно. Для его ускорения осаждение ведут при нагревании приблизительно до 70°C . Кроме того, полезно прибавить к раствору 1–2 капли катализатора — раствора * NH_4I . Роль его заключается в следующем. При действии I-ионов AsO_4^{3-} быстро восстанавливается до AsO_2^- :



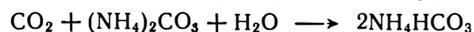
Однако I_2 ($E^0 = +0,54 \text{ в}$), помещающийся в таблице стандартных потенциалов, гораздо ниже пары $\text{S}\downarrow/\text{H}_2\text{S}$, будет по мере своего

* При отсутствии NH_4I его можно заменить спиртовым раствором иода. При действии сероводорода I_2 сейчас же восстанавливается до I⁻.

образования реагировать с H_2S , снова восстанавливаясь до I^- :



Следовательно, I^- -ионы полностью регенерируются и при реакции не расходуются. Но в их присутствии реакция сильно ускоряется, так как она протекает по стадиям, указанным выше, а они идут гораздо скорее прямого взаимодействия между AsO_4^{3-} и H_2S . При действии H_2S на соль H_3AsO_4 можно получить также и As_2S_5 , если вести осаждение на холоду* быстрым током H_2S и в присутствии избытка концентрированной HCl . Реакция идет сравнительно быстро. Сульфид мышьяка(V) представляет собой желтый осадок, относящийся ко всем названным выше реагентам так же, как As_2S_3 . Например:



Щелочи реагируют с As_2S_5 аналогично:



2. Сурьма. Солянокислые растворы $SbCl_3$ и $SbCl_5$ содержат преимущественно комплексные анионы $[SbCl_6]^{3-}$ и $[SbCl_6]^-$. В присутствии HCl при $pH \approx 0,5$ они реагируют с H_2S :



Образующиеся осадки — оранжево-красного цвета, растворимы в Na_2S и в едких щелочах, но нерастворимы в $(NH_4)_2CO_3$ (отличие от As_2S_3 и As_2S_5):



Тиосоли сурьмы разлагаются при действии кислот:



В отличие от сульфидов мышьяка сульфиды сурьмы растворяются при нагревании с концентрированной HCl . При этом Sb^V восстанавливается до Sb^{III} :



3. Олово. При действии H_2S в присутствии HCl на раствор $SnCl_2$ образуется темно-бурый осадок SnS . В отличие от других

* При нагревании часть AsO_4^{3-} -ионов восстанавливается до AsO_2^- и получается смесь As_2S_5 и As_2S_3 .

сульфидов подгруппы мышьяка SnS имеет основной характер и нерастворим в щелочах и сульфидах аммония и натрия.

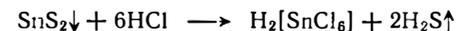
Наоборот, в $(NH_4)_2S_2$ он растворяется, так как SnS окисляется полисульфидом до SnS_2 , который дает тиосоли.

При действии H_2S при $pH \approx 0,5$ на подкисленный HCl раствор $SnCl_4$, содержащий комплексные анионы $[SnCl_6]^{2-}$, образуется желтый осадок SnS_2 , растворимый в Na_2S и в щелочах, но нерастворимый в $(NH_4)_2CO_3$ (отличие от сульфидов мышьяка):



Тиосоли олова разлагаются кислотами с выделением SnS_2 .

Как и сульфиды сурьмы, SnS_2 растворяется при нагревании в концентрированной HCl с образованием комплексной оловохлористоводородной кислоты (отличие от сульфидов мышьяка):



4. Ртуть (II). Ион Hg^{2+} образует с H_2S черный осадок HgS . Характерной особенностью его является *нерастворимость* в HNO_3 (отличие от всех других сульфидов IV и V групп)*. Этим пользуются нередко для отделения сульфида ртути(II) от остальных сульфидов IV группы.

Растворить HgS можно в царской водке или в смеси концентрированных HCl и KI . В последнем случае реакция идет по уравнению:



По своим свойствам сульфид ртути(II) занимает промежуточное положение между сульфидами подгруппы меди и подгруппы мышьяка. Как и сульфиды подгруппы меди**, HgS нерастворим в $(NH_4)_2S$ и $(NH_4)_2S_2$, растворы которых в результате гидролиза, приводящего к образованию HS^- , содержат сравнительно мало S^{2-} . Наоборот, значительно менее их гидролизированный сульфид натрия растворяет HgS с образованием тиосоли:



Аналогичная реакция происходит под действием щелочей, так как осадок HgS всегда адсорбирует сероводород. При действии щелочи сероводород образует Na_2S , который и оказывает на HgS растворяющее действие.

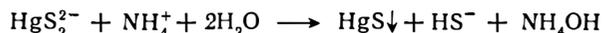
Подобно тиосолям других элементов подгруппы мышьяка, тиосоли ртути(II) разлагаются кислотами с выделением осадка HgS .

* Это является следствием весьма малого произведения растворимости HgS ($PR_{HgS} = 1,6 \cdot 10^{-52}$).

** Как уже указывалось ранее, сульфид меди CuS несколько растворим в полисульфиде аммония с образованием CuS_2^{2-} .

Поскольку для разделения подгруппы меди и подгруппы мышьяка используют действие Na_2S , Hg^{2+} должен быть отнесен к подгруппе мышьяка.

Для отделения ртути(II) от других элементов подгруппы мышьяка можно использовать характерную способность тиосоли HgS_2^{2-} разлагаться под влиянием солей аммония (что не свойственно тиосолям мышьяка, сурьмы и олова). Такая особенность тиосоли ртути(II) объясняется, с одной стороны, весьма слабыми кислотными свойствами этой тиосоли, а с другой стороны — достаточной концентрацией ионов водорода, которая создается в растворе за счет гидролиза солей аммония:



Таким образом, под действием твердого NH_4Cl на растворы тиосолей подгруппы мышьяка HgS выделяется в осадок, тогда как все остальные тиосоли остаются в растворе.

Условия осаждения катионов IV группы сероводородом.

1) Осаждение катионов IV группы необходимо вести (см. § 43) в кислой среде, при $\text{pH} \approx 0,5$, что соответствует концентрации H^+ , равной $0,3 \text{ M}$. При меньшей кислотности (большем pH) вместе с сульфидами катионов IV группы может осесть сульфид цинка. Действительно, в § 63 указывалось, что при $\text{pH} 2$ сульфид цинка почти полностью осаждается сероводородом и может быть, таким образом, «потерян». С другой стороны, при концентрации 1 M (т. е. при $\text{pH} 0$) хлористоводородная кислота растворяет CdS , который поэтому будет также «потерян». Это особенно легко может случиться при наличии в растворе большого количества хлоридов. Возможность регулирования величины pH здесь осложняется еще тем, что для $\text{pH} 0,5$ неизвестна подходящая буферная смесь. Поэтому приходится, нейтрализовав сначала имеющуюся в растворе кислоту (поскольку количество ее неизвестно), добавить затем равный объем $0,6 \text{ н.}$ раствора HCl . Тогда концентрация HCl (а следовательно, и H^+) в растворе становится равной приблизительно $0,3 \text{ M}$, т. е. достигается $\text{pH} \approx 0,5$.

В данном случае нельзя определить величину pH при помощи какого-либо подходящего индикатора (например, метилового фиолетового, область перехода которого отвечает $\text{pH} 0-2$). Это объясняется тем, что сильнокислые растворы обладают значительным буферным действием, т. е. весьма медленно изменяют pH . Например, чтобы понизить pH раствора от 1 до 0 , нужно к 1 л такого раствора прибавить около $0,9 \text{ моль HCl}$. А между тем точность метода измерения pH по индикаторной бумаге, которым пользуются, лежит в пределах единицы pH . Ясно, следовательно, что, применяя этот метод индикации, невозможно добиться нужной точности регулирования кислотности раствора. Конечно, точность определения pH можно повысить, сравнивая окраску, приобретаемую метиловым фиолетовым под влиянием исследуемого раствора, с окраской, которую он дает в тех же условиях с $0,3 \text{ н.}$ раствором HCl , но этот способ менее надежен, чем рекомендованный выше, и выполнение его требует известного навыка.

2) Из применяемых в лаборатории кислот для подкисления раствора перед осаждением сероводородом обычно пользуются

HCl . Действительно, HNO_3 окисляет H_2S до серы, с H_2SO_4 вводятся SO_4^{2-} -ионы, осаждающие Ba^{2+} , Sr^{2+} , (Ca^{2+}) и Pb^{2+} , и тем самым усложняется анализ, а CH_3COOH — слабая кислота и не создает нужной концентрации H^+ -ионов в растворе. Подкисляя раствор HCl , вызывают осаждение ионов V группы, которая таким образом отделяется от остальных ионов до действия H_2S и анализируется отдельно.

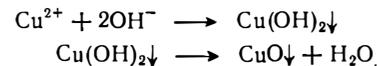
3) Чтобы избежать образования коллоидных растворов сульфидов, осаждение ведут из горячего раствора. Однако растворимость H_2S , как и всех других газов, с повышением температуры уменьшается, вследствие чего катионы IV группы отделяются менее полно. Поэтому в конце осаждения раствор разбавляют равным объемом холодной дистиллированной воды и снова насыщают H_2S . Так достигается не только охлаждение раствора, но и понижение в нем концентрации H^+ , способствующее более полному осаждению Cd^{2+} .

4) В § 46 указывалось, что при выдерживании осадка сульфидов катионов IV группы в соприкосновении с раствором наблюдается последующее осаждение сульфида цинка. В результате Zn^{2+} может быть «потерян». Во избежание этого необходимо отделять осадок сульфидов от раствора сейчас же по достижении полного осаждения.

§ 73. Реакция Cu^{2+} -ионов

Растворы солей меди(II) окрашены в голубой или зеленый цвет.

1. **Едкие щелочи NaOH и KOH** образуют с Cu^{2+} голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$, чернеющий при нагревании вследствие превращения в CuO :

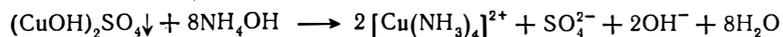
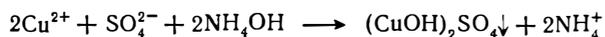


Гидроокись меди обладает слабо выраженными амфотерными свойствами и поэтому частично растворима в избытке KOH или NaOH (особенно при нагревании) с образованием купритов.

В присутствии глицерина, а также винной и лимонной кислот и некоторых других органических соединений, содержащих гидроксильные группы, Cu^{2+} -ион образует комплексные соединения синего цвета, не осаждаемые щелочами. Убедитесь в этом на опыте, прибавив к раствору соли меди несколько капель раствора глицерина или винной кислоты и подействовав щелочью.

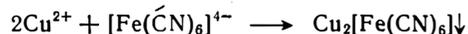
2. **Аммиак NH_4OH** , прибавленный в небольшом количестве, осаждает основную соль зеленоватого цвета, например $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, легко растворимую в избытке реагента. При этом ($\text{pH} > 9$) образуется аммиачный комплекс меди интенсивно

синего цвета. В ионной форме данная характерная реакция Cu^{2+} может быть представлена уравнениями:

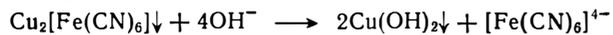


Аммиачный комплекс меди при подкислении разрушается вследствие связывания молекулы NH_3 ионами H^+ с образованием более устойчивого комплекса NH_4^+ . При этом синяя окраска раствора переходит в голубую (цвет Cu^{2+} -иона). Подобное разрушение комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ вызывает действие H_2S , поскольку концентрация Cu^{2+} в растворе оказывается достаточной для превышения произведения растворимости CuS , который выпадает при этом в осадок.

3. Гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при $\text{pH} \leq 7$ образует с Cu^{2+} красно-бурый осадок гексацианоферрата (II) меди:



Осадок нерастворим в разбавленных кислотах, но растворяется в аммиаке (образование комплексного соединения). Он разлагается также при действии щелочей:



Реакция чувствительнее, чем реакция с NH_4OH .

4. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, прибавленный к подкисленному раствору соли меди, обесцвечивает его вследствие образования комплексной соли.

Если полученный раствор нагреть, образуется темно-бурый осадок смеси Cu_2S с серой:



Так как Cd^{2+} при действии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в кислой среде не образует осадка сульфида, эта реакция может быть использована для отделения Cu^{2+} от Cd^{2+} .

5. Металлические алюминий, железо и цинк восстанавливают Cu^{2+} до металла, выпадающего в виде красной губчатой массы, например:

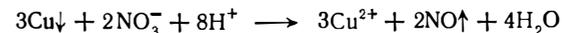


Реакция также может быть использована для отделения Cu^{2+} от Cd^{2+} .

Судя по положению Cu и Cd в ряду напряжений, следует ожидать, что оба эти металла могут быть вытеснены алюминием, железом и цинком из раствора их солей. Однако в присутствии H_2SO_4 растворимый в кислотах металлический кадмий не выделяется. Наоборот, металлическая медь, соответственно своему по-

ложению в ряду напряжений правее водорода, в разбавленной H_2SO_4 не растворяется и потому осаждается в ее присутствии.

Осаждение меди не происходит в присутствии HNO_3 , легко растворяющей этот металл:

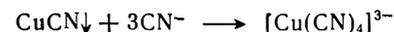
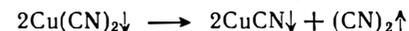
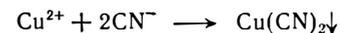


Следовательно, перед тем как отделять Cu^{2+} от Cd^{2+} , необходимо полностью удалить HNO_3 , что достигается выпариванием* раствора с H_2SO_4 .

6. Иодид калия KI окисляется солями меди (II) с выделением свободного иода. Одновременно выпадает малорастворимый осадок иодида меди(I):



7. Цианид калия KCN образует с Cu^{2+} сначала желтый осадок $\text{Cu}(\text{CN})_2$, который, однако, неустойчив и сейчас же восстанавливается до цианида меди(I) CuCN белого цвета. Осадок CuCN растворяется в избытке цианида с образованием комплекса $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$:



Комплекс очень устойчив, и это используется для разделения ионов меди и кадмия в ходе анализа (см. § 74, п. 3).

8. Бензидин в присутствии цианида калия. Цианид меди(II) $\text{Cu}(\text{CN})_2$ весьма неустойчив и в момент образования восстанавливается до CuCN , отщепляя дициан $(\text{CN})_2$ (см. п. 7). Поэтому цианид меди(II) способен окислять бензидин, образуя соединение, окрашенное в синий цвет.

Капельную реакцию с бензидином проводят на полоске фильтровальной бумаги, помещая в указанной последовательности каплю исследуемого раствора, каплю раствора бензидина и каплю раствора** KCN . В присутствии Cu^{2+} пятно синее. Ионы Ag^+ и Fe^{2+} должны отсутствовать.

8. Ацетат цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и тетрароданмеркуриат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. К капле подкисленного испытуемого рас-

* Сказанное относится и к отделению Cu^{2+} действием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который окисляется азотной кислотой до Na_2SO_4 и серы.

** Вместо раствора KCN можно применять раствор KBr или NH_4SCN , поскольку CuBr_2 и $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ неустойчивы, так же как и $\text{Cu}(\text{CN})_2$.

твор, находящейся на капельной пластинке, прибавляют по капле 1%-ных растворов $Zn(CH_3COO)_2$ и $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. При этом образуется осадок комплексного соединения роданидов цинка, ртути и меди, окрашенный в фиолетовый цвет. Для того чтобы реакция удалась, необходимо брать *очень сильно разбавленный* раствор соли меди, иначе вместо фиолетового осадка образуется желто-зеленый осадок $Cu[Hg(SCN)_4]$. Ионы Fe^{3+} , Co^{2+} и Ni^{2+} должны отсутствовать.

Предельное разбавление 1 : 500 000.

9. Микрорископическая реакция. К капле исследуемого раствора, слабо подкисленного CH_3COOH , прибавляют каплю раствора $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Выпадают характерные желто-зеленые кристаллы $Cu[Hg(SCN)_4]$ (рис. 50). Предельное разбавление 1 : 10 000. Ион Cd^{2+} также дает с $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ кристаллический осадок.

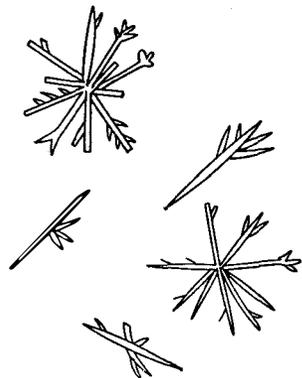


Рис. 50. Кристаллы $Cu[Hg(SCN)_4]$.

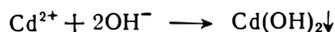
10. Реакция окрашивания пламени. Соли меди окрашивают бесцветное пламя газовой горелки в синий или зеленый цвет.

§ 74. Реакции Cd^{2+} -ионов

Ион Cd^{2+} в водных растворах бесцветен.

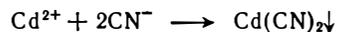
1. Едкие щелочи NaOH и KOH образуют белый осадок $Cd(OH)_2$, растворимый в кислотах.

2. Аммиак NH_4OH дает с Cd^{2+} осадок $Cd(OH)_2$, растворимый в избытке реагента с образованием аммиачного комплекса:



В отличие от $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ комплекс $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ бесцветен. Образованием этих комплексов пользуются в ходе анализа для отделения Cu^{2+} и Cd^{2+} от Bi^{3+} , дающего при действии NH_4OH осадок основной соли, нерастворимой в избытке аммиака.

3. Цианид калия KCN дает с Cd^{2+} белый аморфный осадок $Cd(CN)_2$, легко растворимый в избытке реагента с образованием комплексного иона $[Cd(CN)_4]^{2-}$:



Комплекс цианида кадмия частично диссоциирует на Cd^{2+} и CN^- ($K_{нест} = 7,8 \cdot 10^{18}$). При этом концентрация Cd^{2+} в растворе оказывается достаточной для того, чтобы при действии H_2S произведение растворимости CdS было превышено и выпал осадок.

В отличие от комплексного цианида кадмия комплекс меди очень устойчив ($K_{нест} = 5 \cdot 10^{31}$) и не разлагается при действии H_2S . Это дает возможность обнаружить Cd^{2+} в ходе анализа, не отделяя Cu^{2+} . Для этого на смесь аммиачных комплексов меди и кадмия действуют раствором KCN, прибавляя его до исчезновения синей окраски иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и еще 2—3 капли избытка. Комплекс $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ переходит в более устойчивый комплекс $[Cu(CN)_4]^{3-}$. Если после прибавления KCN пропустить в раствор H_2S , то в присутствии Cd^{2+} выпадает характерный желтый осадок CdS .

Выполняя реакцию, необходимо помнить, что KCN сильнееший яд. При работе с ним следует соблюдать крайнюю осторожность! Нельзя действовать KCN на кислые растворы, так как при этом образуется летучая и очень ядовитая синильная кислота HCN. Выливать растворы после опытов с цианидами следует в раковину (или в склянку), находящуюся в вытяжном шкафу.

4. Сероводород H_2S в не слишком сильно кислых, а также в нейтральных и щелочных растворах (при $pH \geq 0,5$) образует желтый осадок CdS , нерастворимый в едких щелочах и сульфиде натрия (отличие от SnS_2 и сульфидов мышьяка). Избыток кислоты, а также галогенидов мешает течению этой самой характерной реакции Cd^{2+} . В отличие от CdS сульфид меди CuS , имеющий гораздо меньшую величину произведения растворимости, образуется в сильноокислой среде, и даже в присутствии большого избытка NH_4Cl . Этим можно воспользоваться для отделения Cu^{2+} -ионов от Cd^{2+} -ионов, с которыми они по ходу анализа оказываются вместе в виде комплексных аммиакатов. Отделение ведется различными способами.

1) Аммиачный раствор, содержащий ионы $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, слегка подкисляют 2 н. раствором HCl до перехода темно-синей окраски комплекса меди в голубую окраску Cu^{2+} -иона, после чего прибавляют к нему равный объем 2 н. раствора HCl (или 1 каплю концентрированной HCl) на каждые 10—11 капель раствора. Полученный раствор (1 н. по содержанию HCl) нагревают почти до кипения и, не давая ему остыть, насыщают сероводородом. Убедившись в полном осаждении, осадок CuS отделяют и отбрасывают. *Центрифугат в 3—4 раза разбавляют водой** и пропускают H_2S . Желтый осадок CdS указывает на присутствие Cd^{2+} .

* Без разбавления CdS не выпадает.

2) К аммиачному раствору прибавляют 2 н. раствор HCl до кислой реакции и твердый NH₄Cl до насыщения раствора при взбалтывании. Нагрев раствор, пропускают через него H₂S. Добившись полного осаждения CuS, его отделяют и отбрасывают. Центрифугат разбавляют в несколько раз водой и пропускают H₂S. Желтый осадок CdS указывает на присутствие Cd²⁺.

3) Аммиачный раствор слегка подкисляют до перехода синей окраски аммиачного комплекса меди в голубую окраску Cu²⁺-иона, нагревают раствор и пропускают через него H₂S до полного осаждения сульфидов меди и кадмия. Осадок отделяют и нагревают со смесью 5 капель 2 н. раствора HCl и 5 капель воды. При этом CdS растворяется, а CuS остается в осадке. Отцентрифугировав осадок, центрифугат в 3 раза разбавляют водой и действуют сероводородом или свежеприготовленной сероводородной водой.

5. Отделение Cd²⁺ от Cu²⁺, Pb²⁺ и Bi³⁺ при помощи глицерина CH₂OH—CHOH—CH₂OH. Это отделение основано на том, что глицерин препятствует осаждению Cu²⁺, Pb²⁺ и Bi³⁺ едкими щелочами вследствие образования соответствующих глицериновых комплексов, называемых глицератами. Если, например, к раствору соли меди(II) прибавить глицерин и подействовать NaOH, то осадок Cu(OH)₂ не выпадает, а раствор приобретает темно-синюю окраску, свидетельствующую об образовании глицерата меди:



Аналогичные соединения, но бесцветные образуют также Pb²⁺ и Bi³⁺; Cd²⁺ комплексов с глицерином не дает и вследствие этого осаждается щелочами в присутствии глицерина. Таким образом, если на раствор, содержащий Cu²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺ и Cd²⁺, подействовать глицерином и NaOH, то в осадке окажется Cd(OH)₂, а в растворе — глицераты остальных катионов. Отделив и промыв осадок, его растворяют в HCl и исследуют на присутствие Cd²⁺. В центрифугате дробными реакциями обнаруживают Pb²⁺ и Cu²⁺ после разрушения глицератов действием CH₃COOH; Bi³⁺ обнаруживают непосредственно в щелочной среде (реакцией с SnCl₂, см. ниже, § 76, п. 4). На этом принципе основан глицерино-щелочной метод хода анализа подгруппы меди, описанный подробно в § 80.

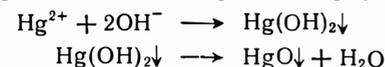
§ 75. Реакции Hg²⁺-ионов

В зависимости от выбранного хода анализа Hg²⁺ может оказаться либо в осадке вместе с остальными сульфидами подгруппы меди [если обработка всего осадка сульфидов IV группы и отделение подгруппы мышьяка проводилась при помощи (NH₄)₂S₂] или в растворе тиосолей вместе с катионами подгруппы мышьяка

[если обработка осадка сульфидов IV группы производилась при помощи Na₂S].

В зависимости от этого Hg²⁺-ион может быть отнесен к подгруппе меди или к подгруппе мышьяка.

1. Едкие щелочи NaOH и KOH образуют с солями ртути(II) желтый осадок HgO, так как гидроксид ртути неустойчива:

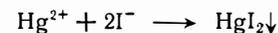


2. Аммиак NH₄OH осаждает белый осадок комплексной соли, например:

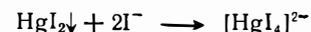


Осадок растворим в кислотах.

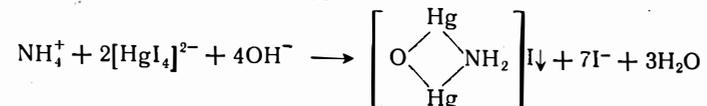
3. Иодид калия KI образует с Hg²⁺ оранжево-красный осадок HgI₂:



В избытке реагента осадок растворяется, образуя весьма устойчивый комплексный ион [HgI₄]²⁻ (K_{нест} = 1,5 · 10⁻³⁰):



Если к полученному раствору прибавить каплю раствора NH₄OH или какой-либо соли аммония и несколько капель концентрированного раствора щелочи, то выпадает характерный красно-бурый осадок иодида меркураммония:

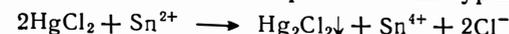


Эту реакцию под названием реакции Несслера мы уже применяли для обнаружения NH₄⁺. С таким же успехом она может быть использована и для обнаружения Hg²⁺.

4. Хромат калия K₂CrO₄ образует желтый осадок HgCrO₄, краснеющий при стоянии (вероятно, вследствие образования основной соли).

5. Восстановление Hg²⁺ до [Hg₂]²⁺ и металлической ртути. 1) При действии SnCl₂ на растворы солей ртути(II) сначала образуется белый осадок Hg₂Cl₂, который в избытке реагента постепенно сереет, восстанавливаясь до металлической ртути.

Течение реакции может быть представлено уравнениями:



2) Металлическая медь вытесняет ионы ртути из растворов ее солей, при этом выделяется металлическая ртуть:



Аналогично действуют многие другие металлы, стоящие в ряду напряжений левее ртути.

6. Дифенилкарбазид* образует с растворами солей ртути осадки фиолетового или синего цвета. Состав осадков не установлен. Чувствительность этой реакции понижается с увеличением содержания кислоты в растворе.

В нейтральных или уксуснокислых растворах окрашенные соединения с дифенилкарбазидом образуют также и другие катионы тяжелых металлов (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} и т. д.), но в растворах, содержащих 0,2 моль/л HNO_3 , реакция специфична для Hg^{2+} (если отсутствуют хроматы и молибдаты). Чувствительность реакции в азотнокислой среде характеризуется открываемым минимумом 1 мкг Hg^{2+} .

Присутствие больших количеств хлоридов затрудняет обнаружение ртути вследствие образования малодиссоциированной соли HgCl_2 .

§ 76. Реакции Bi^{3+} -ионов

Ион Bi^{3+} в водных растворах бесцветен.

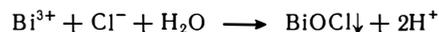
1. Действие воды (гидролиз). Раствор BiCl_3 сильно разбавляют водой. При этом выпадает белый осадок основной соли BiOCl . Сначала вследствие гидролиза по уравнению:



получается основная соль, содержащая две гидроксильные группы в молекуле. Эта соль, однако, неустойчива, и по мере образования сейчас же выделяет молекулу воды, образуя новую основную соль состава BiOCl , в которой место двух гидроксидов занимает один атом кислорода:

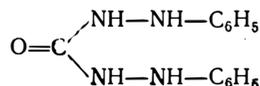


Следовательно, в результате выделения воды основная соль может не содержать гидроксильных групп в молекуле. Ионное уравнение реакции:



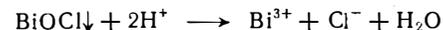
Точно так же гидролизует и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, образующий основную соль состава BiONO_3 . С нитратом висмута, однако, реакция удается хуже, так как BiONO_3 более растворим, чем BiOCl ; поэтому к раствору $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ лучше предварительно прибавить какой-либо хлорид, например NaCl , в присутствии которого образуется осадок BiOCl .

* Формула его:



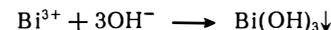
Группа $-\text{Bi}=\text{O}$, входящая в состав основных солей висмута, называется висмутилом. BiOCl и BiONO_3 называются соответственно хлоридом и нитратом висмутила.

Реакции образования основных солей обратимы. Поэтому при добавлении к BiOCl кислоты и нагревании осадок растворяется:



При разбавлении раствора водой снова выпадает основная соль.

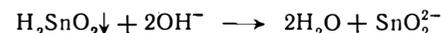
2. Едкие щелочи NaOH и KOH образуют белый осадок гидроксида висмута, растворимый в кислотах, но нерастворимый в щелочах:



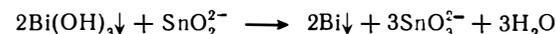
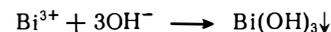
3. Аммиак NH_4OH выделяет белый осадок основной соли, состав которой меняется в зависимости от концентрации раствора и температуры.

4. Станниты калия и натрия K_2SnO_2 и Na_2SnO_2 восстанавливают Bi^{3+} до металлического висмута (осадок черного цвета).

Для выполнения реакции к 2 каплям раствора SnCl_2 прибавляют (на холоду) 8—10 капель 2 н. раствора NaOH или KOH , чтобы первоначально выпавший осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$ растворился с образованием станнита:



К полученному щелочному раствору прибавляют каплю раствора соли висмута. При этом выпадает черный осадок металлического висмута:



Эта реакция очень интересна с теоретической точки зрения. В самом деле, металлический висмут часто применяется как довольно сильный восстановитель в кислой среде ($E_{\text{BiO}^+/\text{Bi}}^0 = 0,32 \text{ в}$). В частности, металлический висмут может восстановить железо(III) до железа(II) ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ в}$).

В приведенной выше реакции висмут(III) восстанавливается до металла, так как в щелочной среде очень сильно увеличивается восстановительная способность олова(II) ($E_{\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}/\text{HSnO}_2^-, \text{OH}^-}^0 = -0,93 \text{ в}$) и становится возможным восстановление Bi^{III} до металлического висмута.

В указанных условиях медленно протекает также восстановление Pb^{II} до металлического свинца ($E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,126 \text{ в}$). Это часто вносит осложнение в ход анализа, так как при недостаточно четком разделении групп можно сделать неверное заключение о присутствии в исследуемом растворе висмута, в то время как в нем присутствует свинец.

Образующиеся при реакции Na_2SnO_3 или K_2SnO_3 называются станнатами. Они представляют собой соли метаоловянной кислоты H_2SnO_3 , отвечающей окислу SnO_2 .

Эту важнейшую реакцию Bi^{3+} можно выполнять иначе, обработав раствором станнита осадок основных солей висмута, полученный при отделении Bi^{3+} от Cu^{2+} и Cd^{2+} действием избытка NH_4OH .

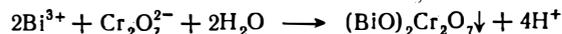
Реакция удается и со щелочным раствором комплексного соединения висмута с глицерином, поскольку при диссоциации этого соединения создается достаточная концентрация Bi^{3+} .

Выполняя реакцию, необходимо избегать прибавления концентрированной щелочи и нагревания, так как в этих условиях может выпасть черный осадок металлического олова вследствие разложения станнита:



Если избыток щелочи слишком мал, то при стоянии может образоваться черный осадок олова (II) SnO .

5. Бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дает с солями висмута желтый осадок бихромата висмута:



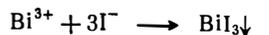
По внешнему виду осадок похож на хромат свинца, но в отличие от него растворим в уксусной кислоте и нерастворим в щелочах.

6. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 осаждает Bi^{3+} в виде белого порошкообразного осадка фосфата висмута:



Осадок практически нерастворим в разбавленной азотной кислоте. Вследствие этого образование фосфата висмута может быть использовано для отделения PO_4^{3-} (мешающих разделению катионов III и II групп действием сульфида аммония) в систематическом ходе анализа катионов (см. стр. 466).

7. Иодид калия KI выделяет из достаточно концентрированных подкисленных растворов солей висмута черный осадок BiI_3 , растворимый в избытке KI с образованием комплексных ионов $[\text{BiI}_4]^-$ оранжевого цвета:



При умеренном разбавлении водой из этого раствора снова выпадает черный осадок BiI_3 :



При сильном разбавлении вместо BiI_3 получается оранжевый осадок основной соли:



8. Тиомочевина $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$. При действии раствора тиомочевины на азотнокислые растворы солей висмута появляется желтое окрашивание вследствие образования комплексных ионов $[\text{Bi}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3]^{3+}$. Ионы Pb^{2+} и Cd^{2+} образуют с тиомочевинной малорастворимые соединения, но обнаружению Bi^{3+} они не мешают.

9. Оксихинолин $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ и иодид калия KI дают с растворами солей висмута оранжево-красный осадок (соединение оксихинолина с комплексной кислотой HBiI_4 состава $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON} \cdot \text{HBiI}_4$). В растворе должны отсутствовать Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и Pb^{2+} , осаждающие I^- , а также окислители, окисляющие I^- до I_2 , в частности, Cu^{2+} и Fe^{3+} . Мешающее влияние окислителей устраняют, прибавляя $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ или SnCl_2 . При этом поступают следующим образом. К нескольким каплям раствора прибавляют 2—3 капли реагента (смеси оксихинолина с KI) и 1 каплю раствора крахмала. Если раствор приобретает синюю окраску (вследствие выделения иода присутствующими в растворе окислителями), прибавляют по каплям раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до обесцвечивания. В присутствии Bi^{3+} выпадает оранжево-красный осадок.

Можно также выполнять реакцию капельным методом. Полоску фильтровальной бумаги смачивают раствором SnCl_2 , после чего наносят на нее по капле исследуемого раствора и раствора реагента. Для проверки полноты восстановления окислителей смачивают реакционное пятно каплей раствора крахмала. Оранжево-красная окраска указывает на присутствие Bi^{3+} .

10. Микрорископическая реакция. К капле раствора соли висмута прибавляют маленькую каплю 2 н. раствора HCl , каплю раствора KI и кристаллик CsCl (или RbCl). При этом получают оранжево-красные шестиугольные кристаллы (рис. 51) $\text{Cs}_2[\text{BiI}_5] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Rb}_2[\text{BiI}_5] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Открываемый минимум 0,13 мкг.

Аналогичные кристаллы образует Sb^{3+} .

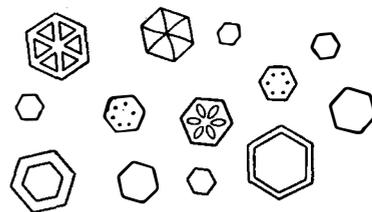


Рис. 51. Кристаллы $\text{Cs}_2[\text{BiI}_5] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

§ 77. Реакции ионов мышьяка (III) и (V)

В растворах солей мышьяковистой кислоты мышьяк(III) находится главным образом в виде аниона AsO_2^- . Однако при подкислении растворов, содержащих эти анионы, происходит

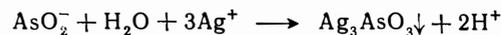
образование катионов As^{3+} в концентрациях, достаточных для течения некоторых реакций.

Мышьяк (V) образует почти исключительно анионы AsO_4^{3-} (или $HAsO_4^{2-}$). Все они в водных растворах бесцветны.

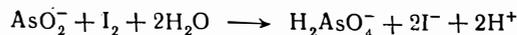
Соединения мышьяка очень ядовиты!

Реакции арсенит-ионов AsO_2^- , AsO_3^{2-}

1. **Нитрат серебра $AgNO_3$** образует с AsO_2^- желтый осадок Ag_3AsO_3 растворимый в HNO_3 и NH_4OH . В последнем случае получается комплексный ион $[Ag(NH_3)_2]^+$:



2. **Раствор иода I_2** окисляет AsO_2^- до AsO_4^{3-} в нейтральной или слабо щелочной среде:



Это легко заметить по исчезновению бурой окраски, присущей растворам иода.

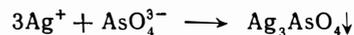
Так как стандартный потенциал пары $H_3AsO_4/HAsO_2$ ($E^0 = +0,56$ в) больше, чем пары $I_2\downarrow/2I^-$ ($E^0 = +0,54$ в), равновесие реакции смещено в направлении справа налево.

Для того чтобы реакция могла идти в обратном направлении, необходимо связывать H^+ прибавлением $NaHCO_3$; при этом равновесный потенциал пары $H_3AsO_4/HAsO_2$ становится меньше равновесного потенциала пары $I_2\downarrow/2I^-$ (см. § 69).

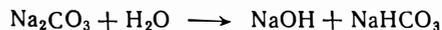
К 2—3 каплям кислого раствора $NaAsO_2$ прибавляют немного твердого $NaHCO_3$ * и после растворения его — 1 каплю раствора иода; при этом наблюдается обесцвечивание раствора иода. Анион AsO_2^- может восстанавливать и другие окислители, например хлор, бром и т. п.

Реакции арсенат-ионов AsO_4^{3-}

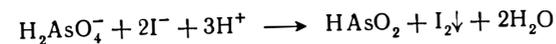
1. **Нитрат серебра $AgNO_3$** образует с AsO_4^{3-} характерный шоколадно-бурый (отличие от AsO_2^-) осадок Ag_3AsO_4 , растворимый в HNO_3 и NH_4OH :



* Заменить его Na_2CO_3 нельзя, так как карбонат натрия обесцвечивает иод и в отсутствие AsO_2^- :



2. **Иодид калия KI** окисляется в кислой среде AsO_4^{3-} до иода, вследствие чего раствор буреет:

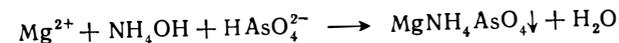


Можно повысить чувствительность реакции добавлением крахмала (синее окрашивание) или путем экстрагирования I_2 органическим растворителем: бензолом, хлороформом и др. (фиолетовое окрашивание).

Эта реакция является обратной по отношению к рассмотренной выше реакции между I_2 и AsO_2^- . В последнем случае требуется возмозно большее увеличение концентрации H^+ в растворе, что, согласно закону действия масс, способствует смещению равновесия в нужном направлении (т. е. вправо).

В соответствии со сказанным описываемую здесь реакцию проводят в присутствии нескольких капель концентрированной HCl . Прибавляют к раствору немного бензола, в котором I_2 лучше растворим, чем в воде, и взбалтывают. Большая часть иода переходит в бензольный слой, который при этом приобретает характерную фиолетовую окраску.

3. **Соли магния в присутствии NH_4OH и NH_4Cl** дают белый кристаллический осадок $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$, растворимый в кислотах, но практически нерастворимый в 2,5%-ном растворе аммиака:



Реакция аналогична реакции Mg^{2+} (см. § 28) с той лишь разницей, что вместо PO_4^{3-} в ней участвует очень сходный с ним по химическим свойствам AsO_4^{3-} .

Для выполнения реакции смешивают 2—3 капли раствора арсената с равным объемом магниальной смеси* и, если нужно, дают постоять.

4. **Молибденовая жидкость**, т. е. раствор молибдата аммония $(NH_4)_2MoO_4$ в азотной кислоте, содержащий NH_4NO_3 , образует с арсенат-ионом желтый кристаллический осадок арсеномолибдата аммония состава $(NH_4)_3[AsMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$.

Осадок легко растворяется в избытке арсената с образованием комплексного аниона. Следовательно, для реакции *требуется сравнительно большое количество реагента*.

К 2—3 каплям раствора арсената приливают 10—15 капель молибденовой жидкости, добавляют твердый NH_4NO_3 (повышающий чувствительность реакции в результате действия NH_4^+ -ионов) и несколько минут нагревают на водяной бане**.

* Смесь $MgCl_2$, NH_4Cl и NH_4OH .

** NH_4NO_3 является в этом случае также электролитом-коагулянтом (см. § 45). Нагревание также способствует коагуляции осадка.

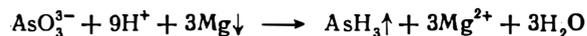
Осадок нерастворим в азотной кислоте, но легко растворяется в едких щелочах и аммиаке. Ион PO_4^{3-} выделяет аналогичный осадок $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, но с той разницей, что он выпадает уже на холоду, тогда как для осаждения $(\text{NH}_4)_3[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ требуется нагревание раствора почти до кипения.

5. Восстановление соединений As^{III} и As^{V} до AsH_3 . Для обнаружения малых количеств мышьяка в различных объектах очень часто пользуются весьма чувствительной реакцией восстановления соединений As^{III} и As^{V} до газообразного мышьяковистого водорода.

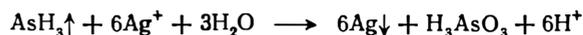
Образование AsH_3 можно установить различными способами, удобнее всего по почернению бумаги, смоченной раствором AgNO_3 . Почернение происходит вследствие восстановления Ag^+ до металлического серебра мышьяковистым водородом*.

1) Восстановление в кислой среде по Н. А. Танаеву. Помещают несколько капель раствора HCl в микро-тигель и ставят его на лист фильтровальной бумаги. Бумагу вокруг тигля смачивают раствором AgNO_3 . После этого вносят в тигель кусочек металлического магния (или цинка)** и сейчас же накрывают тигель и влажное пятно на бумаге маленькой воронкой с запаянной (или закрытой резиновым колпачком) трубкой. Через несколько минут рассматривают бумагу: если она не почернела — реактивы чистые и можно приступить к обнаружению мышьяка. При этом снова повторяют описанный опыт, поместив в тигель, кроме HCl и магния, 2—3 капли исследуемого раствора. В присутствии мышьяка бумага быстро чернеет вследствие восстановления выделяющимся AsH_3 ионов Ag^+ до металла. При этом протекает реакция:

в тигле



на бумаге



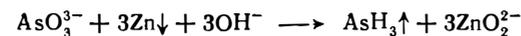
Сурьма в данных условиях образует газообразный сурьмянистый водород SbH_3 , также вызывающий почернение бумаги, смоченной AgNO_3 . Кроме того, должны отсутствовать сульфиды, так как сероводород, выделяющийся при действии на них HCl , тоже вызывает почернение бумаги вследствие образования Ag_2S .

2) Восстановление в щелочной среде. Берут вместо HCl концентрированный (30%-ный) раствор NaOH , вместо

* Мышьяковистый водород очень ядовит. Реакции следует проводить в вытяжном шкафу.

** При использовании Zn следует брать концентрированную HCl .

магния — порошок алюминия или цинковую пыль* и в остальном поступают, как и при восстановлении в кислой среде, например.



В щелочной среде восстанавливаются до AsH_3 только AsO_3^{3-} -ионы, но не AsO_4^{3-} -ионы. Следовательно, прежде всего необходимо AsO_4^{3-} восстановить до AsO_3^{3-} действием KI в присутствии H_2SO_4 . Выделившийся при реакции иод удаляют выпариванием раствора досуха (или до выделения паров в H_2SO_4), после чего остаток от выпаривания обрабатывают избытком щелочи и алюминием или цинковой пылью, как описано выше. Сурьма в щелочной среде не восстанавливается этими металлами и реакции не мешает.

6. Восстановление As^{III} и As^{V} до свободного мышьяка может быть осуществлено действием насыщенного раствора SnCl_2 в концентрированной HCl :



Этой реакцией можно обнаружить мышьяк в присутствии других катионов. Помещают в микро-тигель 1—2 капли раствора, полученного после отделения V группы действием HCl , прибавляют по 2 капли растворов NH_4OH , H_2O_2 и MgCl_2 . Перекись водорода окисляет соединения мышьяка (III) до AsO_4^{3-} , образующего с аммиаком и солью магния осадок $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$. Раствор медленно выпаривают досуха и сильно прокалывают, чтобы улетучился возможно присутствующий HgCl_2 , который маскирует реакцию. При прокаливании $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ превращается в нелетучую соль $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ (пироарсенат магния), остающуюся в тигле. После охлаждения действуют на сухой остаток несколькими каплями раствора SnCl_2 в концентрированной HCl и слегка нагревают. В присутствии мышьяка наблюдается побурение раствора или выпадение черного осадка As .

В качестве реагента нужно применять раствор SnCl_2 в концентрированной HCl , так как при этом восстанавливаются лишь катионы As^{V} и As^{III} , а они образуются в достаточной концентрации только в сильноокислой среде.

7. Микрорекристаллоскопические реакции. 1) Рассмотренную выше реакцию образования кристаллов $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можно выполнять как микрорекристаллоскопическую. Для этого каплю исследуемого раствора арсената соединяют на предметном стекле с каплей магниезиальной смеси при помощи заостренной стеклянной палочки и рассматривают образовавшиеся кристаллы под

* При использовании Zn раствор в чашке надо нагреть. Конечно, предварительное испытание чистоты реактивов необходимо и здесь.

микроскопом. Они имеют такую же форму, как и кристаллы $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (см. рис. 34 и 35). Предельное разбавление 1:20 000. Если концентрация AsO_3^{3-} больше 0,5—1%, он может давать аналогичные кристаллы.

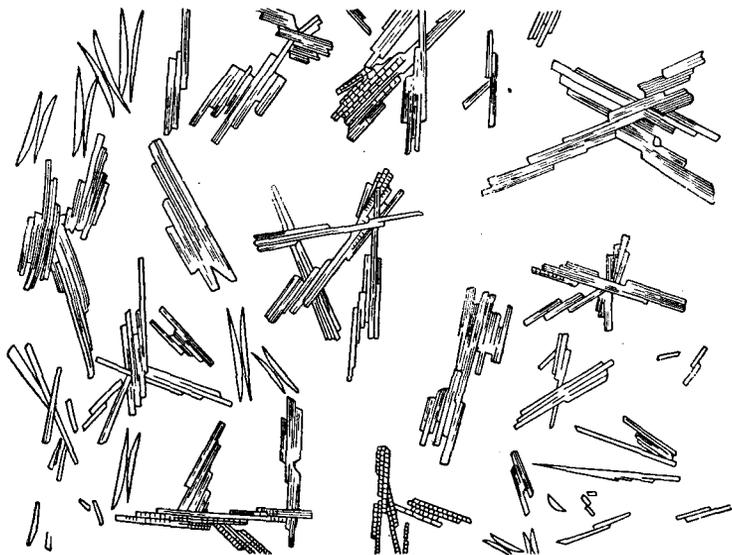


Рис. 52. Кристаллы $CaNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$.

2) В каплю аммиачного раствора арсената вносят кристаллик ацетата кальция $Ca(CH_3COO)_2$ и накрывают покровным стеклом (для защиты от действия CO_2 воздуха). Вначале выделяется аморфный осадок, из которого вскоре выпадают кристаллы $CaNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$ (рис. 52). Предельное разбавление 1:30 000.

§ 78. Реакции ионов сурьмы (III) и (V)

Сурьма, подобно мышьяку, образует два ряда соединений, в которых ее степень окисления 3+ и 5+. Растворы солей сурьмы бесцветны.

Реакции ионов сурьмы(III)

1. Действие воды (гидролиз). Несколько капель раствора соли сурьмы(III) сильно разбавляют водой. Выпадает белый осадок основной соли * $SbOCl$:

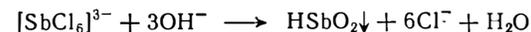


* Группа —Sb = 0 называется антимониллом или стибиллом.

Реакция аналогична соответствующей реакции Bi^{3+} . При нагревании с избытком HCl осадок * $SbOCl$ растворяется. В отличие от $BiOCl$, он растворяется также в винной кислоте с образованием комплексного соединения, вероятно, по уравнению:



2. Едкие щелочи и аммиак дают белый осадок метасурьмянистой кислоты:



Разделив выпавший осадок на две части, на одну из них действуют какой-либо сильной кислотой, а на другую — щелочью. В обоих случаях осадок растворяется. (О чем это свидетельствует?) Уравнения реакций:



3. Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ в слабокислой среде образует при нагревании с Sb^{III} красный осадок сероокиси сурьмы Sb_2OS_2 (сурьяная киноварь):



Присутствие большого избытка кислоты, разлагающей реагент с выделением SO_2 и серы, мешает реакции.

4. Восстановление Sb^{III} до металлической сурьмы. 1) Восстановление оловом. На кусочек оловянной фольги (станиоля) помещают каплю солянокислого раствора соли сурьмы(III) и оставляют на некоторое время. Образуется черное пятно металлической сурьмы:



В отличие от мышьяка, пятно сурьмы не исчезает при обработке его каплей свежеприготовленного раствора * $NaBrO$. Перед выполнением этого испытания необходимо удалить промыванием оставшийся на поверхности олова кислый исследуемый раствор, так как в присутствии кислоты может исчезнуть и пятно сурьмы. Присутствие ионов олова обнаружению сурьмы данной реакцией не мешает.

2) Восстановление цинком. На платиновую пластинку помещают 1—2 капли раствора соли сурьмы(III) и опускают

* Раствор $NaBrO$ готовят, прибавляя к 2—3 каплям насыщенной бромной воды по каплям 2 н. раствор $NaOH$ до обесцвечивания (или до бледно-желтой окраски):



в этот раствор кусочек цинка так, чтобы цинк и платина соприкасались. При этом образуется гальваническая пара, в которой отрицательным полюсом является Zn, а положительным — Pt. Получая электроны, отдаваемые цинком, платина передает их ионам сурьмы, которые восстанавливаются до металла. Вследствие этого на платиновой пластинке появляется черное пятно металлической сурьмы*. В отличие от олова, сурьма нерастворима в HCl, но растворяется в HNO₃.

Сурьма(III) восстанавливается в кислом растворе до металлической сурьмы также и многими другими металлами, стоящими в ряду напряжений левее Sb, например Mg, Fe и т. д.

5. Краситель метиловый фиолетовый.** К капле исследуемого раствора прибавляют 3 капли концентрированного (12 н.) раствора HCl и 1 каплю 1 н. раствора KNO₂ или NaNO₂. При этом Sb^{III} окисляется с образованием иона [SbCl₆]⁻, в котором сурьма пятивалентна***. Не менее чем через 1 мин (для завершения реакции) прибавляют для разрушения избытка нитрита каплю насыщенного раствора мочевины CO(NH₂)₂. Разбавляют анализируемый раствор до 3 мл водой, прибавляют 3—4 капли 0,06%-ного раствора метилового фиолетового**** и взбалтывают.

В присутствии Sb^V появляется тонкая суспензия кристаллов соли, образованной органическим катионом красителя с анионом [SbCl₆]⁻, в проходящем свете окрашенная в фиолетовый цвет. В отсутствие Sb^V раствор имеет желто-зеленую окраску.

Предельное разбавление 1:10 000 000. Обнаружение сурьмы этой реакцией возможно в присутствии олова, железа, меди, цинка и многих других элементов в количествах, более чем в 1000 раз превышающих содержание сурьмы.

Аналогично реагирует с сурьмой(V) органический краситель родамин Б*****, при этом возникает синяя или фиолетовая

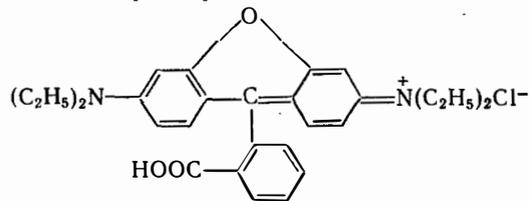
* В сильноокислой среде Zn частично восстанавливает Sb^{III} до SbH₃ [сравните с реакцией мышьяка(III)].

** Кузнецов В. И., ЖАХ, 2, 179 (1947).

*** Соединения Sb^V превратить в [SbCl₆]⁻ непосредственным действием HCl не всегда удается, поэтому Sb^V необходимо сначала восстановить до Sb^{III} действием SnCl₂. После этого реакцию выполняют, как описано, только берут больше нитрита (для окисления избытка SnCl₂).

**** См. § 63, п. 10.

***** Так называется тетраэтилродамин:



Состав соединения, образуемого при рассматриваемой реакции, неизвестен.

окраска. В отсутствие сурьмы(V) окраска розовая. Опыт ведут, как описано выше, но прибавлять мочевины в этом случае уже нет необходимости.

6. Фосфорномолибденовая кислота * H₃[PMo₁₂O₄₀]·xH₂O. Молибден(VI), входящий в состав фосфорномолибденовой кислоты, обладает, как это иногда наблюдается у комплексных соединений, повышенной реакционной способностью; он может восстанавливаться с образованием гетерополисини (смесь различных соединений молибдена низшей степени окисления) при действии таких восстановителей, с которыми молибденовая кислота и молибдаты не реагируют. Эта реакция восстановления используется для определения сурьмы(III).

На кусочек фильтровальной бумаги, пропитанный 5%-ным раствором фосфорномолибденовой кислоты и высушенный, помещают каплю исследуемого раствора. Затем выдерживают бумагу несколько минут в парах воды. В присутствии Sb^{III} появляется более или менее интенсивная синяя окраска. Предельное разбавление 1:250 000.

Такая же окраска возникает в присутствии Sn²⁺, поэтому Sn²⁺-ионы должны отсутствовать в анализируемом растворе; ионы олова(IV) реакции не мешают.

7. Тетраиодмеркуриат калия K₂[HgI₄] в присутствии щелочи восстанавливается сурьмой(III) до металлической ртути, выпадающей в виде черного осадка. Так же действует сурьма(III) на раствор Hg(CN)₂. Сурьма(V) не дает этих реакций. Аналогично ионам сурьмы(III) действуют ионы олова(II), которые поэтому должны отсутствовать в анализируемом растворе.

8. Оксихинолин C₉H₇ON в присутствии иодида калия KI в сильноокислой среде ([H⁺] = 6—7 н.) дает желтый осадок, представляющий собой, вероятно, соединение оксихинолина с комплексной кислотой HSbI₄ состава C₉H₇ON·HSbI₄ (ср. аналогичную реакцию Bi³⁺, § 76, п. 9). Ионы олова и мышьяка не мешают реакции, катионы других групп должны отсутствовать. Реакцию, следовательно, можно применять только в систематическом ходе анализа, после отделения подгруппы мышьяка от подгруппы меди.

При кислотном способе разделения ионов группы мышьяка (см. § 80, п. 5) получается раствор, содержащий 6 н. соляную кислоту и, возможно, ионы [SnCl₆]²⁻ и [SbCl₆]³⁻. Для обнаружения в этом растворе сурьмы в ополоснутую 6 н. раствором HCl (для удаления воды) пробирку помещают 2—3 капли исследуемого раствора и действуют 1—2 каплями раствора реагента (смесь

* Фосфорномолибденовую кислоту можно приготовить кипячением ее аммонийной соли с царской водкой. После того как соль полностью растворится, раствор выпаривают досуха; сухой остаток растворяют в воде, дважды перекристаллизовывают (из воды) и хранят в склянке из оранжевого стекла.

оксидинолина с KI). Если в растворе присутствуют ионы сурьмы, то на границе соприкосновения растворов сразу появляется осадок желтого цвета. При нагревании он растворяется, при охлаждении снова выпадает. Осадок растворяется и при разбавлении раствора водой. Открываемый минимум 2 мкг Sb.

Реакции ионов сурьмы(V)

1. **Действие воды.** При разбавлении раствора соли сурьмы(V) водой образуется белый осадок основной соли сурьмы(V) SbO_2Cl :



При нагревании с избытком HCl осадок растворяется.

2. **Едкие щелочи и аммиак** образуют белый осадок метасурьмяной кислоты:



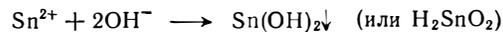
3. **Металлические Sn, Zn, Mg, Al и Fe** действуют на соли сурьмы(V) так же, как и на соли сурьмы(III).

§ 79. Реакции ионов олова (II) и (IV)

Олово образует два ряда соединений: соли закиси, в которых олово имеет степень окисления 2+, и соли окиси, в которых его степень окисления равна 4+. Растворы солей олова бесцветны.

Реакции Sn^{2+} -ионов

1. **Едкие щелочи и аммиак** дают с ионом Sn^{2+} белый осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$:



Осадок амфотерен, т. е. растворим как в кислотах, так и в щелочах (*испытайте!*). В последнем случае образуются станниты (ион SnO_2^{2-}):

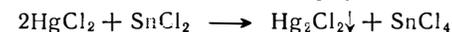


Осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$ нерастворим в избытке NH_4OH .

2. **Реакции восстановления, производимые Sn^{2+} .** Стандартный потенциал пары $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ равен +0,15 в. Соответственно этому Sn^{2+} -ион является довольно сильным восстановителем, способным восстанавливать многие окислители с большим окислительным потенциалом. Рассмотрим несколько примеров таких реакций.

1) Восстановление хлорида ртути(II). К 2—3 каплям раствора SnCl_2 прибавляют 1 каплю раствора HgCl_2 . Выпадает

белый осадок Hg_2Cl_2 , постепенно чернеющий вследствие дальнейшего восстановления до металлической ртути:



Эта реакция была описана выше как реакция на Hg^{2+} , но не менее важное значение она имеет и для обнаружения Sn^{2+} .

2) Восстановление Bi^{3+} . Эта реакция применяется также для обнаружения Bi^{3+} :



Техника ее выполнения описана на стр. 417.

3) Восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} . К капле раствора соли железа(III) прибавляют по 1 капле 2 н. растворов HCl и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. К полученной смеси добавляют каплю раствора соли олова(II). При этом сейчас же образуется темно-синий осадок турнбулевой сини:



4) Восстановление $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ион Sb^{3+} способен восстанавливать до гетерополисини только свободную фосфорномолибденовую кислоту $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или ее растворимые соли, ион Sn^{2+} , являющийся более сильным восстановителем, способен восстанавливать также и малорастворимую соль аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. На этом основана реакция на Sn^{2+} , позволяющая обнаруживать его в присутствии Sb^{3+} .

Кусочек фильтровальной бумаги смачивают раствором фосфорномолибденовой кислоты и непродолжительное время держат над горлом склянки с концентрированным раствором аммиака. На бумаге образуется осадок фосфоромолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Высушив затем бумагу, помещают на нее каплю исследуемого раствора. В присутствии Sn^{2+} , в зависимости от количества его, появляется более или менее интенсивное окрашивание. Реакция очень чувствительна. Предельное разбавление 1 : 1 670 000.

Реакцию в пробирке выполняют следующим образом. К 1 капле раствора Na_2HPO_4 прибавляют 2—4 капли молибденовой жидкости и нагревают. После охлаждения содержимое пробирки вместе с осадком фосфоромолибдата аммония разбавляют приблизительно 3 мл воды и прибавляют по каплям исследуемый раствор. Появление синей окраски подтверждает наличие Sn^{2+} .

Применяя эту реакцию для обнаружения олова(II) и (IV) в ходе анализа, необходимо учесть, что оно может присутствовать в растворе в виде анионов $[\text{SnCl}_6]^{2-}$. Эти анионы необходимо восстанавливать до Sn^{2+} действием металлического магния.

5) Восстановление пикриновой кислоты $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Очень характерна для Sn^{2+} реакция восстановления пикриновой кислоты в пикраминовую кислоту $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)OH$. Удобнее всего ее выполнять капельным методом на полоске газетной бумаги*. На бумагу наносят каплю водного раствора пикриновой кислоты и затем каплю исследуемого раствора. Для ускорения впитывания растворов полезно слабо нагреть бумагу. В присутствии Sn^{2+} появляется интенсивное оранжевое окрашивание, вызванное образованием пикраминовой кислоты.

Реакцию можно выполнять и в пробирке в щелочной среде. К 5 каплям исследуемого раствора прибавляют 1 каплю раствора пикриновой кислоты и по каплям раствор NH_4OH до выпадения осадка $Sn(OH)_2$ и нагревают. Образующаяся пикраминовая кислота окрашивает раствор и осадок в красный цвет.

Реакции мешают только ионы серебра и ртути, восстанавливающие до свободных металлов, черная окраска их мешает обнаружению красной окраски пикраминовой кислоты.

Если олово присутствует в виде Sn^{4+} , его прежде всего восстанавливают до Sn^{2+} действием металлического алюминия или магния. Реакцию проводят в присутствии HCl при нагревании и выдерживают в течение нескольких минут.

3. Металлический цинк восстанавливает Sn^{2+} и Sn^{4+} до свободного металла, оседающего в виде серого губчатого слоя. В отличие от сурьмы, олово растворимо в HCl . Поэтому при выполнении реакции раствор не должен быть слишком кислым.

Реакции ионов олова(IV)

1. Едкие щелочи и аммиак образуют белый студенистый осадок ортооловянной кислоты $Sn(OH)_4$, или H_4SnO_4 :



Осадок растворяется в щелочах с образованием станнатов**:



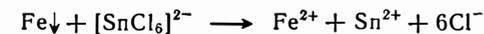
* Исаков П. М., Цветные реакции лигнина и их использование в аналитической химии, ЖПХ, 16, 234 (1943). Газетная, а не фильтровальная бумага применяется потому, что она содержит лигнин, присутствие которого способствует течению реакции.

** Приведенная формула станната упрощена. В действительности его строение отвечает формуле комплексной гексаоксиоловянной кислоты $H_2[Sn(OH)_6]$. Кроме этой кислоты, называемой для краткости α -оловянной кислотой, известна β -оловянная кислота, отличающаяся от первой нерастворимостью в кислотах. β -оловянная кислота приписывают формулу $[H_2SnO_3]_5$. Она образуется при действии концентрированных растворов HNO_3 на металлическое олово.

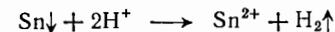
Растворяется он также и при действии концентрированной HCl , причем образуется комплексная оловохлористоводородная кислота:



2. Восстановление Sn^{IV} до Sn^{II} . В ходе анализа, принятом в учебнике, при растворении сульфида SnS_2 образуются комплексные ионы $[SnCl_6]^{2-}$, содержащие Sn^{IV} , между тем олово обычно обнаруживают, используя восстановительные свойства Sn^{2+} -ионов. Поэтому необходимо восстановить $[SnCl_6]^{2-}$ до Sn^{2+} , что достигается действием Mg , Al , Fe и других металлов, например:



Металлическое железо восстанавливает олово(IV) только до Sn^{2+} , но не до металлического олова. Восстановление же магнием или алюминием при недостатке в растворе кислоты может повести к образованию серого осадка металлического олова. При подкислении несколькими каплями концентрированной HCl оно растворяется с образованием Sn^{2+} :



3. Восстановление Sn^{IV} и Sn^{II} до SnH_4 . На часовом стекле смешивают 2—3 капли раствора соли олова(IV) или (II) с несколькими каплями концентрированной HCl и вносят в полученную смесь кусочек металлического цинка*. Далее, захватив микротигель щипцами, погружают дно его в жидкость и держат некоторое время. После этого сразу же вносят тигель в пламя горелки. В присутствии олова через некоторое время у дна тигля появляется характерное васильково-синее окрашивание пламени, образующееся в результате сгорания олововодорода SnH_4 .

4. Микрорекристаллоскопическая реакция. Можно, однако, обнаружить олово(IV) и не прибегая к восстановлению его до Sn^{II} , если воспользоваться микрорекристаллоскопической реакцией на ион $[SnCl_6]^{2-}$. В каплю исследуемого солянокислого раствора соли олова(IV) вносят кристаллик $RbCl$ или $CsCl$ и дают постоять. В присутствии олова(IV) вокруг кристаллика появляется белое облачко осадка малорастворимой соли $Rb_2[SnCl_6]$ или $Cs_2[SnCl_6]$. Под микроскопом кристаллы этих солей имеют вид мелких октаэдров (рис. 53). Более крупные кристаллы образуются обычно у краев

* Цинк не должен содержать примеси олова, в чем необходимо убедиться, проделав соответствующий контрольный опыт.

осадка. Увеличение концентрации HCl уменьшает скорость кристаллизации, способствуя росту кристаллов.

Совершенно такие же кристаллы с ионами $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ образует ион аммония. Кристаллы $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ выпадают обычно более правильной формы и более крупными, чем кристаллы $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$. Реакцию выполняют на предметном стекле. К капле солянокислого раствора соли олова(IV) прибавляют каплю 1 н. раствора аммиака. Если при этом появляется муть гидроокисей, добавляют

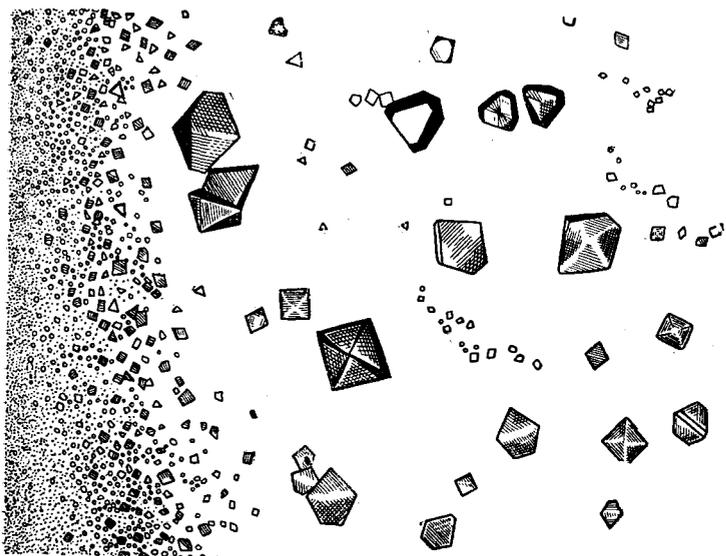


Рис. 53. Кристаллы $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$.

1 каплю 2 н. раствора HCl, после чего раствор слегка подогревают до образования небольшой каемки и дают жидкости остыть. Через 2 мин рассматривают кристаллы $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ под микроскопом. В большинстве случаев они имеют вид сравнительно крупных бесцветных октаэдров.

Реакции не мешают все другие катионы, включая и ионы титана, ванадия, молибдена и вольфрама. Конечно, катионы, осаждаемые Cl^- -ионами, следует предварительно из раствора удалить. Кроме того, прежде чем применять эту реакцию, необходимо олово(II) действием H_2O_2 в присутствии HCl окислить до олова(IV). Реакция пригодна для дробного открытия олова в отдельной порции анализируемого раствора. Предельное разбавление 1 : 20 000.

§ 80. Анализ смеси ионов IV группы

Реакции важнейших реагентов с катионами подгруппы меди приведены в табл. 23.

Таблица 23. Реакции катионов подгруппы меди

Реагенты	Катионы			
	Hg^{2+} *	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Bi^{3+}
H_2S в 0,3 н. HCl или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Черный осадок HgS , нерастворимый в HNO_3	Черный осадок CuS	Желтый осадок CdS	Черный осадок Bi_2S_3
	Растворяются в HNO_3			
HCl или хлориды	—	—	—	Белый осадок BiOCl , растворимый в избытке HCl
KOH или NaOH	Желтый осадок HgO	Голубой осадок ** $\text{Cu}(\text{OH})_2$	Белый осадок *** $\text{Cd}(\text{OH})_2$	Белый осадок ** $\text{Bi}(\text{OH})_3$
NH_4OH (избыток)	Белый осадок NH_2HgCl	Образование ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ синего цвета	Образование бесцветных ионов $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Белый осадок основных солей
$\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$	Белый, постепенно чернеющий осадок Hg_2Cl_2 , Hg	—	—	—
$\text{Na}_2\text{SnO}_2 + \text{NaOH}$	Желтый осадок HgO	Голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$	Белый осадок $\text{Cd}(\text{OH})_2$	Черный осадок Bi

* О растворимости HgS в Na_2S — см. § 72, п. 4.

** Не выпадает в присутствии глицерина.

*** Выпадает в присутствии глицерина.

Действие важнейших реагентов на ионы, образуемые элементами подгруппы мышьяка, сопоставлено в табл. 24.

При проведении анализа раствора, содержащего смесь катионов IV аналитической группы, нужно прежде всего установить степень окисления мышьяка. Как уже указывалось (см. § 71), в зависимости от pH среды мышьяк в растворах может существовать в виде ионов различного состава (AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- , AsO_3^{3-} , HAsO_3^{2-} , H_2AsO_3^-) или недиссоциированных молекул (H_3AsO_4 , H_3AsO_3 или HAsO_2). Для осаждения мышьяка в виде

Таблица 24. Реакции ионов

Реагенты	Ионы	
	AsO_3^{3-}	AsO_4^{3-}
H_2S в присутствии HCl	Желтый осадок As_2S_3	Желтый осадок As_2S_3 (или As_2S_5)
Отношение сульфидов к Na_2S и $(NH_4)_2S_2^{**}$	Растворяются с образованием тиосоли	
Отношение сульфидов к концентрированной HCl	Не растворяются	
Отношение сульфидов к $(NH_4)_2CO_3$	Растворяются	
H_2O	—	—
Едкие щелочи и NH_4OH	—	—
Железо (металлическое) в присутствии HCl	—	—
Соли висмута (III) в щелочной среде	—	—
$HgCl_2$	—	—
$MgCl_2$ в присутствии NH_4OH и NH_4Cl	—	Белый кристаллический осадок $MgNH_4AsO_4$
$(NH_4)_2MoO_4$ в присутствии HNO_3	—	Желтый осадок $(NH_4)_3[AsMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
$AgNO_3$	Желтый осадок Ag_3AsO_3	Шоколадно-бурый осадок Ag_3AsO_4
Окислители	AsO_4^{3-}	—

* Здесь же приведены реакции Sn^{II} , хотя свойства сульфида его ближе к свойствам

** Na_2S растворяет сульфиды без изменения степени окисления соответствующих элементов $(NH_4)_3SbS_4$ и $(NH_4)_2SnS_3$.

*** Растворение при действии $(NH_4)_2S_2$ происходит, так как SnS окисляется реагентом

**** Реакция идет в щелочной среде.

подгруппы мышьяка *

Ионы			
$(SbCl_6)^{3-}$	$[SbCl_6]^-$	Sn^{2+}	$[SnCl_6]^{2-}$
Оранжево-красный осадок Sb_2S_3	Оранжево-красный осадок Sb_2S_5	Бурый осадок SnS	Желтый осадок SnS_2
Растворяются		Не растворяется в Na_2S ***	Растворяется с образованием тиосоли
Растворяются			
Не растворяются			
Белый осадок $SbOCl$	Белый осадок SbO_2Cl	Белый осадок основных солей	Белый осадок основных солей
Белый осадок $HSbO_2$	Белый осадок $HSbO_3$	Белый осадок $Sn(OH)_2$	Белый осадок H_4SnO_4
Растворяются в избытке едких щелочей			
Черный осадок Sb	—	—	Восстанавливается до Sn^{2+}
—	—	Черный осадок Bi	—
—	—	Белый, чернеющий осадок $Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg$	—
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	Черный осадок Ag ****	—
SbV	—	$SnIV$	—

сульфидов подгруппы меди.

тов. При действии $(NH_4)_2S_2$ происходит окисление их с образованием тиосолей: $(NH_4)_3AsS_4$,

до SnS_2 .

сульфида надо создать достаточно кислую среду, чтобы в растворе образовалась нужная для осаждения концентрация катионов As^V и As^{III} . Особенно большое значение это имеет в случае As^V , который осаждается сероводородом только в сильноокислой среде (≥ 6 н. HCl).

1. Обнаружение As^V . К нескольким каплям испытуемого раствора добавляют равный объем концентрированной (12 н.) соляной кислоты. При этом создается среда 6 н. по HCl , если первоначальный раствор был нейтрален, и более кислая, если рН первоначального раствора имел значение < 7 . В раствор пропускают сероводород достаточно продолжительное время (2—3 мин). Если образуется желтый осадок, это указывает на присутствие в растворе As^V . Остальные сульфиды при таком низком рН не образуются.

Если установлено наличие в растворе As^V , то при осаждении всех сульфидов IV группы надо принять меры для его полного выделения. Это достигается достаточно продолжительным пропусканьем H_2S через нагретый раствор или добавлением капли спиртового раствора иода для каталитического ускорения восстановления As^V до As^{III} (раствор иода можно заменить кристалликом NH_4I).

2. Регулирование кислотности раствора и осаждение катионов IV группы сероводородом. Для того чтобы осаждение катионов IV группы сероводородом было полным, необходимо создать наиболее благоприятную концентрацию H^+ , приблизительно равную 0,3 М, т. е. рН $\approx 0,5$.

Не обращая внимания на наличие осадка ($SbOCl$, $BiOCl$), нейтрализуют в полученном растворе кислоту, присутствующую в слишком большой и точно не известной концентрации. Для нейтрализации прибавляют при тщательном перемешивании по каплям 25%-ный раствор NH_4OH до тех пор, пока от последней капли раствор не приобретет щелочной реакции (рН 9—10)*. После этого устраняют избыток аммиака, прибавляя по каплям 2 н. раствор HCl до рН ≈ 7 . Наконец, создают требуемую кислотность (0,3 М), прибавив к раствору равный объем 0,6 н. раствора соляной кислоты.

Пробирку с раствором помещают в нагретую почти до кипения воду и пропускают через раствор в течение примерно 3 мин газобразный H_2S (тяга!). Далее разбавляют содержимое пробирки приблизительно равным объемом холодной дистиллированной воды и вновь насыщают раствор на холоду сероводородом** в течение 2 мин.

* На выпадение при этой операции осадка основных солей и гидроокисей можно не обращать внимания; в дальнейшем они полностью превратятся в менее растворимые сульфиды.

** Значение отдельных условий при осаждении сероводородом подробно рассмотрено в § 72.

Осадок центрифугируют, центрифугат испытывают на полноту осаждения свежеприготовленной сероводородной водой*.

Если осаждение неполное, разбавляют раствор еще 20 каплями воды и снова насыщают H_2S . Добившись полного осаждения, осадок промывают водой, содержащей (для предотвращения пептизации осадка) NH_4Cl .

Из сульфидов олова тиосолеь образует только SnS_2 , поэтому перед осаждением сероводородом необходимо окислить Sn^{II} до Sn^{IV} . Для этого прибавляют к раствору 3—4 капли 3%-ного раствора перекиси водорода и несколько минут нагревают для разрушения избытка H_2O_2 .

Если в дальнейшем разделение ионов подгруппы меди и подгруппы мышьяка проводят с помощью $(NH_4)_2S_2$, эта операция не нужна, так как полисульфид аммония сам является окислителем.

3. Отделение подгруппы меди от подгруппы мышьяка. Промытый осадок сульфидов обрабатывают 10 каплями щелочного раствора Na_2S при слабом нагревании в течение 2—3 мин и перемешивании. При этом сульфиды ионов подгруппы мышьяка растворяются с образованием соответствующих тиосолей, а сульфиды ионов подгруппы меди остаются в осадке. Разбавив содержимое пробирки 10 каплями воды, осадок центрифугируют и отделяют от раствора, затем обрабатывают сульфидом натрия еще раз. Центрифугаты, полученные после обеих обработок, соединяют и исследуют по п. 4.

Осадок, который может содержать CuS , CdS и Bi_2S_3 , промывают водой, содержащей немного NH_4Cl , и исследуют, как описано далее (см. п. 8).

Как уже было указано выше, ионы подгруппы меди и подгруппы мышьяка можно разделить с помощью не только сульфида натрия, но и полисульфида аммония $(NH_4)_2S_2$. В этом случае в раствор перейдут тиосоли и окисоли мышьяка, сурьмы и олова (а также небольшие количества CuS_2^{2-}), а сульфид ртути HgS останется в осадке вместе с сульфидами подгруппы меди.

Для этого разделения промытый осадок сульфидов обрабатывают 15—20 каплями раствора $(NH_4)_2S_2$ при слабом нагревании (40—50 °C) и хорошем перемешивании в течение 2—3 мин. Более высокая температура недопустима, так как в раствор перейдет значительное количество меди. После центрифугирования отделяют центрифугат и в тех же условиях повторяют обработку осадка раствором $(NH_4)_2S_2$. Центрифугаты, полученные после обеих обработок, соединяют и исследуют по п. 4, учитывая, что в центрифугате нет ртути(II).

4. Разрушение тиосолей. 1) Отделение Hg^{II} от ионов подгруппы мышьяка и обнаружение Hg^{2+} . В соединенные центрифугаты, которые могут содержать ионы AsS_3^{3-} (As^V восстанавливается до As^{III} в процессе осаждения сероводородом),

* При добавлении сероводородной воды понижается концентрация H^+ и повышается концентрация S^{2-} в растворе, что способствует более полному осаждению сульфидов. Сероводородная вода должна быть свежеприготовленной, так как H_2S легко окисляется кислородом воздуха до серы.

SbS_4^{3-} , SnS_3^{2-} и HgS_2^{2-} вместе с избытком щелочного раствора Na_2S добавляют твердый NH_4Cl и слабо нагревают. Из всех ионов подгруппы мышьяка Hg^{2+} обладает самым основным характером, поэтому pH, создаваемый благодаря гидролизу NH_4Cl , оказывается достаточным для разложения тиосоли ртути. Ртуть выделяется в осадок в виде черного сульфида HgS . Осадок отделяют центрифугированием и промывают водой, содержащей NH_4Cl .

Для обнаружения Hg^{II} осадок, содержащий HgS и S , обрабатывают в течение 2—3 мин при нагревании и перемешивании смесью 2 капель концентрированной (~12 н.) HCl с 2 каплями раствора KI . При этом HgS растворяется с образованием комплексных ионов $[HgI_4]^{2-}$. Нерастворившийся осадок (S) центрифугируют и отбрасывают. Из центрифугата удаляют образовавшийся H_2S нагреванием*, после чего прибавляют 1 каплю 2 н. раствора NH_4OH и избыток концентрированного раствора $NaOH$. Образование красно-бурого осадка, указывает на присутствие Hg^{2+} .

Можно применить и другой способ обнаружения Hg^{2+} . Осадок нагревают с несколькими каплями царской водки. После растворения HgS удаляют центрифугированием серу, а центрифугат очень осторожно выпаривают в тигле для удаления избытка царской водки (не досуха, иначе образовавшийся при реакции $HgCl_2$ улетучивается). Затем разбавляют раствор 5—8 каплями воды и отдельную порцию его испытывают $SnCl_2$. Белый, чернеющий при избытке реагента осадок указывает на присутствие Hg .

Можно проделать также другие характерные реакции, описанные в § 75.

2) Разрушение тиосолей мышьяка, сурьмы и олова. Раствор, полученный после отделения HgS [п. (1)] (а если Hg^{II} отсутствует, то первоначальный раствор тиосолей), подкисляют концентрированной CH_3COOH , которую прибавляют по каплям (при постоянном перемешивании) до кислой реакции $pH \leq 5$. При этом тиосоли разрушаются и соответствующие им сульфиды As_2S_3 , Sb_2S_5 и SnS_2 вместе с серой, образовавшейся из сульфида натрия**, выпадают в осадок.

* Если H_2S не удалить, то вместо красно-бурого осадка снова образуется черный осадок HgS .

** Сера образуется в результате взаимодействия уксусной кислоты с полисульфидами, (присутствующими в растворе Na_2S вследствие окисления его кислородом воздуха), например



Осадок серы молочно-белого цвета, а сульфиды ионов подгруппы мышьяка окрашены в желтый (SnS_2 и As_2S_3) и оранжево-красный (Sb_2S_5) цвета. Следовательно, если при подкислении раствора CH_3COOH выпадает белый осадок — подгруппа мышьяка отсутствует.

Пробирку с осадком несколько минут нагревают на водяной бане, после чего центрифугируют и испытывают полноту осаждения, прибавляя еще 1 каплю CH_3COOH . Добившись полного осаждения, отделяют центрифугат от осадка и отбрасывают. Осадок промывают водой, содержащей NH_4Cl , и исследуют, как указано в п. 5.

5. Отделение As от Sb и Sn . Осадок сульфидов нагревают в течение 3—5 мин с 5—6 каплями концентрированной HCl и равным объемом воды. При этом сульфиды олова и сурьмы растворяются, образуя ионы* $[SbCl_6]^{3-}$ и $[SnCl_6]^{2-}$, тогда как As_2S_3 , нерастворимый в HCl , вместе с серой остается в осадке**. Осадок после промывания водой, содержащей KNO_3 , исследуют по п. 6. Центрифугат исследуют по п. 7.

6. Растворение осадка As_2S_3 и обнаружение мышьяка. К промытому осадку прибавляют 5—7 капель воды и избыток твердого*** $(NH_4)_2CO_3$ и слегка нагревают при перемешивании около 1 мин. При этом As_2S_3 растворяется, образуя $(NH_4)_3AsS_3$ и $(NH_4)_3AsO_3$, а S остается в осадке.

Отцентрифугировав серу, центрифугат исследуют следующим образом.

1) К части центрифугата, содержащего $(NH_4)_3AsS_3$, $(NH_4)_3AsO_3$ и избыток $(NH_4)_2CO_3$, осторожно прибавляют**** 2 н. раствор HCl до кислой реакции. Образование желтого осадка As_2S_3 указывает на присутствие As .

2) Остальной центрифугат нагревают 1—2 мин с 1—2 каплями раствора H_2O_2 . При этом AsS_3^{3-} и AsO_3^{3-} окисляются до AsO_4^{3-} .

Для обнаружения As раствор подкисляют HNO_3 и, прибавив к нему немного твердого NH_4NO_3 , действуют избытком (10—15 капель) молибденовой жидкости*****. Содержимое пробирки нагревают 5—10 мин. Образование желтого кристаллического осадка $(NH_4)_3[AsMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ подтверждает присутствие As . Вместо

* Напомним, что при растворении Sb_2S_5 в HCl Sb^V восстанавливается до Sb^{III} с образованием комплексной кислоты $H_3[SbCl_6]$. В тех же условиях Sn^{IV} не восстанавливается, но образует комплексную кислоту $H_2[SnCl_6]$.

** Небольшие количества (следы) сульфида мышьяка могут перейти в раствор. Чтобы осадить их, перед центрифугированием пропускают в горячую смесь H_2S (в течение приблизительно 1 мин).

*** Раствор $(NH_4)_2CO_3$, применяемый для осаждения катионов II группы, здесь употреблять нельзя, так как он содержит NH_4OH и потому растворит сульфиды олова и сурьмы, если они не полностью растворились в HCl . Вследствие этого As мог бы быть «переоткрыт».

**** При неосторожном прибавлении HCl бурно выделяющаяся CO_2 может выбросить жидкость из пробирки.

***** Для коагуляции и понижения растворимости $(NH_4)_3[AsMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ прибавляют NH_4NO_3 . Молибденовая жидкость должна быть взята в большом избытке, иначе осадок, вследствие его растворимости в избытке арсената, не образуется.

этого в полученном после действия H_2O_2 щелочном растворе можно обнаружить AsO_4^{3-} реакцией с магниезальной смесью или микрокристаллоскопической реакцией (см. § 77).

7. Обнаружение Sn и Sb. Центрифугат, полученный по п. 5 и содержащий ионы $[SnCl_6]^{2-}$ и $[SbCl_6]^{3-}$ вместе с избытком HCl, исследуют на олово и сурьму.

1) Обнаружение Sn^{IV} . К капле раствора на предметном стекле прибавляют каплю 2 н. раствора NH_4OH . Если образуется осадок, подкисляют каплей 2 н. раствора HCl, после чего слабо нагревают до появления каемки. После охлаждения рассматривают кристаллы под микроскопом. Образование характерных октаэдрических кристаллов $(NH_4)_2SnCl_6$ (см. рис. 53) указывает на присутствие олова. Ту же реакцию можно проделать с каплей подкисленного HCl первоначального исследуемого раствора после удаления из него осадка ионов V группы и нагревания с каплей H_2O_2 для окисления Sn^{II} до Sn^{IV} .

2) Обнаружение Sb. Каплю раствора помещают на кусочек оловянной фольги и выдерживают. Если образуется черное пятно, тщательно промывают его водой и обрабатывают каплей свежеприготовленного раствора $NaBrO$. Если при этом пятно не исчезнет, — в растворе присутствует сурьма*.

Вместо описанной реакции можно проделать также реакцию с оксинолином и KI, или реакцию с метиловым фиолетовым, или капельную реакцию с фосфорномолибденовой кислотой (см. § 78).

3) Восстановление Sn^{IV} до Sn^{II} и поверочные реакции на Sn^{II} . Если реакция образования кристаллов $(NH_4)_2SnCl_6$ не дала достаточно определенных результатов, нужно сделать поверочные реакции. Сначала необходимо восстановить Sn^{IV} до Sn^{II} . Для этого к кислому раствору, оставшемуся от испытаний по п. 7, прибавляют кусочек металлического магния и ждут до тех пор, пока он полностью не растворится**. При этом ион $[SnCl_6]^{2-}$ восстанавливается до иона $[SnCl_4]^{2-}$ или даже до металлического олова (при недостатке кислоты), а ион $[SbCl_6]^{3-}$ — до металлической сурьмы, выпадающей в виде черного осадка. После окончания растворения Mg прибавляют в пробирку 1—2 капли концентрированной HCl и слегка нагревают, чтобы растворить возможно образовавшееся металлическое олово. Остаток Sb центрифугируют***, а в центрифугате обнаруживают Sn^{II} действием $HgCl_2$ (белый оса-

* Черное пятно даст также и As, если он частично перешел в раствор при действии HCl на As_2S_3 (см. п. 5). Но пятно металлического мышьяка исчезает при действии $NaBrO$, а пятно Sb остается. В кислой среде исчезает и пятно Sb, поэтому необходимо тщательно промыть пятно водой для удаления HCl.

** Если нужно, добавляют 1—2 капли HCl.

*** Можно также растворить его нагреванием с HCl и H_2O_2 , а затем провести реакцию для обнаружения Sb.

док Hg_2Cl_2 , чернеющий при избытке Sn^{II}), реакцией с фосфоромолибдатом аммония или с пикриновой кислотой (см. § 79).

4) Поверочные реакции на Sn и Sb можно провести также, используя способность этих ионов к комплексообразованию.

Несколько капель раствора, полученного по п. 5, разбавляют равным объемом дистиллированной воды и добавляют кристаллический оксалат калия до насыщения раствора. Олово связывается в устойчивый комплекс $[Sn(C_2O_4)_3]^{2-}$. При пропускании H_2S в этот раствор получают оранжевый осадок сульфида сурьмы.

Другую порцию раствора, полученного по п. 5 и разбавленного водой, насыщают кристаллической винной кислотой. В данном случае образуется устойчивый комплекс сурьмы*. При пропускании в этот раствор сероводорода получают желтый осадок сульфида олова (IV).

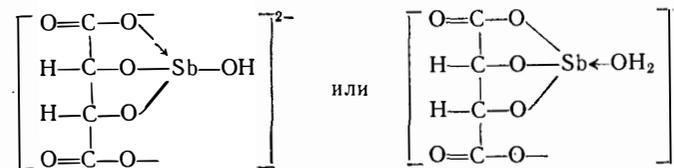
8. Растворение осадка сульфидов катионов подгруппы меди. Осадок, который может содержать CuS , Bi_2S_3 и CdS , обрабатывают 5 каплями воды и 10 каплями 6 н. раствора HNO_3 . Прибавив для ускорения реакции немного KNO_2 или $NaNO_2$, нагревают содержимое пробирки на водяной бане. Нерастворившийся остаток серы центрифугируют или собирают стеклянной палочкой и отбрасывают**.

Часть полученного раствора исследуют на Bi^{3+} . Для этого к 2—3 каплям раствора в пробирке добавляют 8—10 капель воды. Появление белой мути указывает на присутствие Bi^{3+} (образование основных солей).

9. Отделение* Bi^{3+} и обнаружение Cu^{2+} .** Приливают к центрифугату (полученному по п. 8) 25%-ный раствор NH_4OH до появления щелочной реакции, после чего добавляют еще 2—3 капли.

Ион Bi^{3+} осаждается в виде основной соли или гидроокиси.

* Вероятный состав комплекса для Sb^{III} :



Для Sb^V точный состав комплекса неизвестен.

** Если разделение сульфидов подгруппы меди и подгруппы мышьяка проводилось при помощи полисульфида аммония, то в осадке вместе с серой будет HgS (черного цвета). В этом случае осадок обрабатывают царской водкой и после удаления избытка кислот упариванием в фарфоровой чашке делают поверочные реакции на Hg^{II} .

*** Если в растворе присутствует Pb^{2+} (например, при анализе смеси катионов V—I групп), его сначала удаляют в виде $PbSO_4$, упаривая раствор с 2 н. H_2SO_4 (см. § 85, п. 13).

(белого цвета), а Cu^{2+} и Cd^{2+} связываются в аммиачные комплексы $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (синего цвета), остающиеся в растворе. После двухминутного нагревания осадка (для лучшей коагуляции) осадок центрифугируют, промывают и исследуют по п. 10. Синий цвет центрифугата указывает на присутствие меди.

Если окраска не появляется или недостаточно отчетлива, каплю центрифугата подкисляют CH_3COOH и действуют на нее каплей раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образование красно-бурого осадка $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ подтверждает присутствие Cu^{2+} .

Остаток центрифугата исследуют по п. 11.

10. Проверочные реакции на Bi^{3+} . Промытый осадок $\text{Bi}(\text{OH})_3$ обрабатывают несколькими каплями раствора станнита натрия Na_2SnO_2 и перемешивают*.

Почернение осадка вследствие образования металлического висмута подтверждает присутствие Bi^{3+} .

11. Обнаружение Cd^{2+} . 1) Если Cu^{2+} отсутствует, слабо подкисляют ($\text{pH} \geq 0,5$) аммиачный раствор 2 н. HCl и пропускают через него H_2S . Образование желтого осадка CdS , нерастворимого в 6 н. растворе NaOH , указывает на присутствие Cd^{2+} .

Примечание. Если осадок растворяется в концентрированном растворе NaOH , то он представляет собой не CdS , а какой-либо из сульфидов ионов подгруппы мышьяка (SnS_2 или As_2S_3). Это бывает при анализе смесей катионов всех пяти групп, если отделение ионов подгруппы мышьяка действием Na_2S было недостаточно полным.

2) При наличии Cu^{2+} его нужно предварительно отделить. Для этого к синему аммиачному раствору прибавляют по каплям 2 н. раствор HCl до перехода синей окраски в голубую, после чего прибавляют равный объем того же раствора HCl (или 1 каплю 12 н. раствора HCl на каждые 10—11 капель раствора). Раствор нагревают и пропускают через него H_2S . Осадок CuS центрифугируют и, проверив полноту осаждения, центрифугат в 3—4 раза разбавляют водой и снова действуют на него H_2S . Желтый осадок CdS , нерастворимый в NaOH , подтверждает присутствие Cd^{2+} . Отделять Cu^{2+} можно так же, как описано в § 74, п. 4.5 и 3.

Глицериново-щелочной метод хода анализа подгруппы меди

1. Отделение Cd^{2+} от Cu^{2+} и Bi^{3+} . К азотнокислому раствору, полученному при растворении сульфидов катионов подгруппы меди по п. 8, приливают 5—6 капель разбавленного водой (1:1) глицерина. Затем прибавляют по каплям 30%-ный раствор NaOH до

* Для приготовления раствора станнита натрия к 2 каплям раствора SnCl_2 прибавляют избыток (8—10 капель) 2 н. раствора NaOH и перемешивают.

щелочной реакции, после чего добавляют еще 8—10 капель его. При добавлении NaOH содержимое пробирки тщательно перемешивают.

При этом Cu^{2+} и Bi^{3+} образуют* комплексные соединения с глицерином и остаются в растворе, а Cd^{2+} осаждается в виде $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Нагревают раствор 1 мин, затем осадок центрифугируют и для удаления из него небольших количеств гидроокисей других металлов (особенно висмута) дважды промывают 2 н. раствором щелочи с глицерином (2—3 капли глицерина на 20 капель щелочи). В конце 1 раз промывают водой и исследуют по п. 2.

Центрифугат исследуют по п. 3.

2. Обнаружение Cd^{2+} . Промытый осадок растворяют в 4—5 каплях 2 н. раствора HCl и, разбавив раствор 20 каплями воды, пропускают в него H_2S . Желтый осадок CdS указывает на присутствие Cd^{2+} .

Примечание. Если осадок CdS вследствие неполного удаления соосажденных гидроокисей висмута или меди при промывании раствором NaOH имеет не чисто-желтую, а темноватую окраску, его следует отцентрифугировать и обработать HCl при нагревании. В полученном растворе после сильного разбавления обнаруживают Cd^{2+} действием H_2S . Осадок получается характерного для CdS лимонно-желтого цвета.

3. Обнаружение Cu^{2+} и Bi^{3+} . В отдельных порциях раствора (см. п. 1) проводят испытания на Cu^{2+} и Bi^{3+} .

1) Ион Cu^{2+} . Синий цвет раствора указывает на присутствие Cu^{2+} . При недостаточно отчетливой окраске или ее отсутствии каплю центрифугата подкисляют CH_3COOH и действуют на нее раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Красно-бурый осадок $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ указывает на присутствие Cu^{2+} .

2) Ион Bi^{3+} . К 2 каплям SnCl_2 прибавляют 8—10 капель 2 н. раствора NaOH и перемешивают. К полученному раствору станнита натрия Na_2SnO_2 прибавляют по каплям исследуемый щелочной раствор.

Выпадение черного осадка металлического висмута указывает на присутствие Bi^{3+} .

Цианистый метод разделения Cu^{2+} и Cd^{2+}

Как уже указывалось ранее (см. § 74, п. 3), комплексные цианиды меди и кадмия существенно различаются по своим константам нестойкости. Это обстоятельство можно использовать для обнаружения кадмия в присутствии меди после отделения висмута в виде гидроокиси действием аммиака.

* Если в растворе присутствует Pb^{2+} , он также дает с глицерином комплексное соединение и остается в растворе вместе с Cu^{2+} и Bi^{3+} .

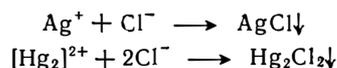
К раствору аммиаков меди и кадмия, полученному по ходу анализа (см. п. 9), добавляют раствор KCN по каплям до полного обесцвечивания, а затем еще 5—6 капель избытка (для подавления диссоциации комплекса меди). В этот раствор пропускают H₂S. Появление желтого осадка CdS свидетельствует о наличии кадмия. Если осадок получился темный, значит, был добавлен слишком маленький избыток KCN, следует повторить осаждение с новой порцией аммиачного раствора меди и кадмия, добавив избыток в 8—10 капель раствора KCN.

§ 81. Пятая группа катионов. Действие группового реагента

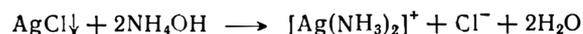
К V группе катионов принадлежат Ag⁺, [Hg₂]²⁺ и Pb²⁺ и некоторые другие катионы, реакции которых в учебнике не рассматриваются, образующие малорастворимые в воде и разбавленных кислотах хлориды. Это свойство хлоридов используется в систематическом ходе анализа для отделения катионов V группы из общей смеси всех катионов.

Отношение хлоридов AgCl, Hg₂Cl₂ и PbCl₂ к воде, избытку HCl, аммиаку и другим реагентам имеет существенное значение для полноты отделения и дальнейшего разделения катионов V группы. Поэтому мы остановимся подробнее на свойствах хлоридов этих катионов.

Разбавленная соляная кислота (а также растворы хлоридов) осаждает Ag⁺, [Hg₂]²⁺ и Pb²⁺ в виде белых осадков AgCl, Hg₂Cl₂ и PbCl₂, например:



1) Осадок AgCl при взбалтывании содержимого пробирки собирается в белые творожистые хлопья. На свету он становится фиолетовым или даже чернеет (разложение). В разбавленных кислотах (HNO₃, H₂SO₄) хлорид серебра, как соль, образованная сильной кислотой, нерастворим. Легко растворяется он в NH₄OH вследствие связывания Ag⁺-ионов в комплексные ионы [Ag(NH₃)₂]⁺:

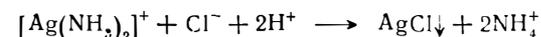


Если на полученный раствор аммиачного комплекса подействовать какой-либо кислотой, например HNO₃, то введенные с нею ионы водорода будут соединяться с молекулами NH₃ в еще более прочный комплекс NH₄⁺ и равновесие



сдвинется вправо. Следствием этого будет разрушение аммиачного комплекса серебра и накопление в растворе Ag⁺. Но так как в рас-

творе присутствуют Cl⁻-ионы, образовавшиеся в результате диссоциации [Ag(NH₃)₂]Cl по первой ступени, произведение растворимости AgCl окажется превзойденным, и эта соль будет выпадать в осадок. Общее уравнение рассматриваемой реакции:

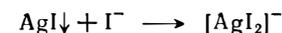


Действие NH₄OH используется в ходе анализа для отделения AgCl от Hg₂Cl₂, а действие HNO₃ на полученный раствор [Ag(NH₃)₂]⁺ — для обнаружения Ag⁺. Для обнаружения Ag⁺ можно использовать и то обстоятельство, что Ag⁺ образует с I⁻ малорастворимый осадок AgI, произведение растворимости которого чрезвычайно мало (P_рAgI = 8,3 · 10⁻¹⁷). Следовательно, для образования этого осадка достаточно даже той небольшой концентрации Ag⁺, которая содержится в растворе аммиачного комплекса [Ag(NH₃)₂]⁺ (K_{нест} = 5,8 · 10⁻⁸).

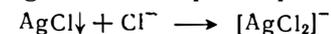
К нескольким каплям аммиачного раствора, полученного при растворении AgCl в аммиаке, добавляют 2—3 капли раствора KI. Выпадает желтый осадок AgI:



В избытке KI осадок несколько растворим вследствие образования комплекса:

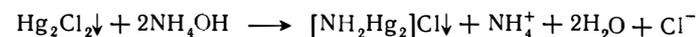


Подобный комплекс дает Ag⁺ и с Cl⁻ в качестве лиганда (при большой его концентрации). Поэтому в концентрированных растворах HCl и хлоридов AgCl заметно растворим:

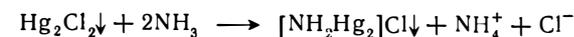


Из сказанного следует, что при осаждении катионов V группы нельзя слишком повышать концентрацию соляной кислоты, так как Ag⁺ может быть осажден не полностью.

2) Осадок Hg₂Cl₂ белого цвета, несколько растворим в избытке HCl с образованием комплекса; Hg₂Cl₂, в отличие от AgCl, не растворяется, а чернеет при действии NH₄OH. При этом вначале образуется комплексное соединение ртути(I):



или



Соединение [NH₂Hg₂]Cl по составу отвечает NH₄Cl, в котором два атома водорода замещены двумя атомами Hg^I. Оно неустойчиво и быстро распадается:



Как видно из уравнения, здесь происходит реакция диспропорционирования:



Оба амидосоединения — $[\text{NH}_2\text{Hg}_2]\text{Cl}$ и NH_2HgCl — белого цвета. Почернение осадка происходит вследствие образования металлической ртути. Это важнейшая реакция иона $[\text{Hg}_2]^{2+}$, которую обычно используют для обнаружения Hg^I .

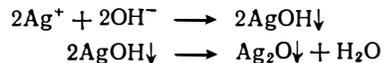
3) Осадок PbCl_2 белого цвета, растворим в избытке HCl и хлорида щелочного металла. Он также хорошо растворим в горячей воде. Этим пользуются для отделения PbCl_2 от AgCl и Hg_2Cl_2 .

Довольно значительна растворимость PbCl_2 и в холодной воде (~ 10 г/л при 20°C). Вследствие этого Pb^{2+} отделяется соляной кислотой неполно; часть, оставшаяся в растворе, осаждается впоследствии вместе с катионами IV группы в виде PbS .

§ 82. Реакции Ag^+ -ионов

Ион Ag^+ в водных растворах бесцветен.

1. **Едкие щелочи NaOH и KOH** дают с Ag^+ бурый осадок Ag_2O , который образуется вследствие распада получающейся в первый момент неустойчивой гидроокиси серебра:



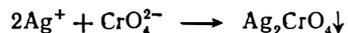
Растворение осадка в NH_4OH обусловлено образованием аммиачного комплекса серебра:



Растворение Ag_2O в NH_4OH необходимо вести в присутствии соли аммония, так как иначе возможно образование азиды серебра Ag_3N , взрывающегося от малейшего сотрясения.

При действии NH_4OH на растворы солей серебра может также выпасть осадок Ag_2O , который, однако, сейчас же растворяется в избытке реагента.

2. **Хромат калия K_2CrO_4** образует с Ag^+ осадок Ag_2CrO_4 кирпично-красного цвета:



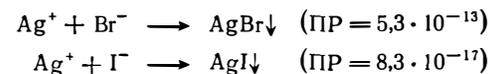
Осадок растворим в HNO_3 и в NH_4OH , но весьма трудно растворяется в CH_3COOH .

Реакцию следует проводить при $\text{pH} \approx 7$. В щелочной среде выпадает осадок окиси серебра (Ag_2O). В аммиачной среде и в сильноокислой среде осадок не образуется.

3. **Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4** образует с Ag^+ желтый осадок Ag_3PO_4 , растворимый в HNO_3 и NH_4OH :



4. **Растворы бромидов и иодидов (ионы Br^- и I^-)** дают с Ag^+ бледно-желтый осадок AgBr и желтый AgI :



В отличие от хлорида серебра ($\text{ПР} = 1,78 \cdot 10^{-10}$), иодид серебра нерастворим в NH_4OH , а бромид серебра растворяется в нем незначительно. Различное отношение их к NH_4OH связано с различием их произведений растворимости.

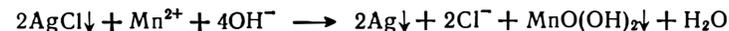
Если, однако, действовать на осадки растворами KCN или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, образующими с Ag^+ комплексы $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$, менее диссоциированные по сравнению с $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, то растворяются также AgBr и AgI . В этом можно убедиться на опыте, подействовав на отцентрифугированный осадок избытком раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ *.

5. **Восстановление Ag^+ до металлического серебра.** Ион Ag^+ имеет сравнительно высокий стандартный потенциал ($E_0 = 0,80$ в.) и поэтому может быть восстановлен до металлического серебра различными восстановителями.

1) Восстановление иона формальдегидом HCHO . В пробирку, очищенную от жира промыванием хромовой смесью и затем водой, помещают несколько капель раствора соли серебра и разбавляют 10 каплями воды. Туда же добавляют 8—10 капель 2 н. раствора NH_4OH и несколько капель разбавленного раствора формальдегида (формалина). При погружении пробирки в горячую воду на стенках ее образуется блестящее зеркало металлического серебра:



2) Восстановление ионами Mn^{2+} . Эту реакцию мы уже применяли в качестве капельной реакции на ион Mn^{2+} (см. § 62, п. 7):



Реакция может быть использована также и для обнаружения Ag^+ капельным методом. В этом случае раствор соли серебра заменяют каплей исследуемого раствора, а Mn^{2+} вводят с каплей

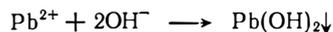
* Растворение AgI в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ происходит лишь в концентрированных растворах реагента (см. § 52).

раствора $Mn(NO_3)_2$. Признаком присутствия Ag^+ является моментальное почернение пятна при действии щелочи*. Предельное разбавление 1 : 25 000.

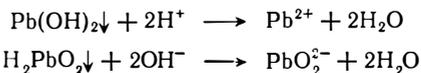
§ 83. Реакции Pb^{2+} -ионов

Ион Pb^{2+} в водных растворах бесцветен.

1. **Щелочи (NaOH, KOH) и NH_4OH** с Pb^{2+} образуют белый осадок гидроксида свинца:

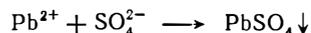


Осадок обладает амфотерными свойствами, т. е. растворяется в кислотах и щелочах. В последнем случае образуются плюмбиты Na_2PbO_2 или K_2PbO_2 :

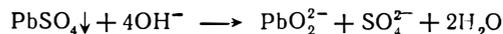


В аммиаке осадок $Pb(OH)_2$ нерастворим.

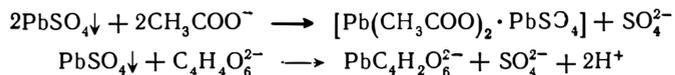
2. **Серная кислота и растворимые сульфаты (SO_4^{2-} -ион)** осаждают Pb^{2+} в виде белого осадка $PbSO_4$:



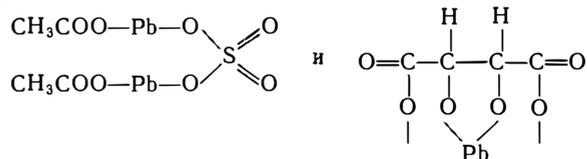
Осадок растворим при нагревании в растворах едких щелочей вследствие образования плюмбитов, например:



Сульфат свинца также растворяется при нагревании с концентрированным (30%-ным) раствором CH_3COONH_4 или $(NH_4)_2C_2H_4O_6$:



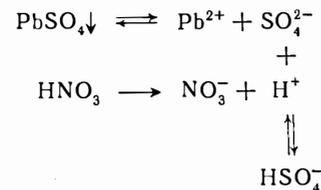
Структуру образующихся соединений можно представить следующим образом:



Кислоты HCl и HNO_3 также значительно повышают растворимость $PbSO_4$. Это происходит в результате связывания SO_4^{2-} -ионов,

* Медленное потемнение его связано с превращением Mn^{2+} в $MnO(OH)_2$ или $MnO_2 \cdot xH_2O$ под действием кислорода воздуха.

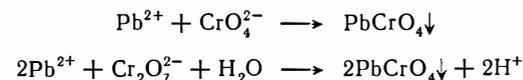
отдаваемых сульфатом свинца в раствор, ионами H^+ с образованием аниона HSO_4^- :



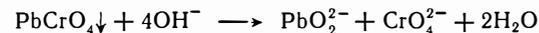
Отсюда следует, что полное отделение Pb^{2+} в виде $PbSO_4$ возможно лишь после удаления из раствора указанных кислот.

Присутствие кислот не вызывает заметного растворения $BaSO_4$ вследствие значительно меньшей величины произведения растворимости $BaSO_4$ ($IP = 1,1 \cdot 10^{-10}$) по сравнению с величиной произведения растворимости $PbSO_4$ ($IP = 1,6 \cdot 10^{-8}$).

3. **Хромат калия K_2CrO_4 и бихромат калия $K_2Cr_2O_7$** образуют малорастворимый хромат свинца желтого цвета ($IP = 1,8 \cdot 10^{-14}$):



Осадок легко растворяется в растворах едких щелочей:



Осадок $PbCrO_4$ мало растворяется в разбавленной азотной кислоте. В аммиаке, уксусной кислоте, ацетате и тартрате аммония он практически нерастворим. Это одна из наиболее важных реакций Pb^{2+} .

4. **Иодид калия KI** дает с Pb^{2+} желтый осадок PbI_2 :



Получив осадок, прибавляют в пробирку несколько капель воды и 2 н. раствора CH_3COOH и нагревают. При этом осадок растворяется, но при погружении пробирки в холодную воду PbI_2 снова выпадает в виде блестящих золотистых кристаллов. Эта характерная для Pb^{2+} реакция является в то же время одной из наиболее красивых аналитических реакций.

5. **Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4** образует белый осадок $Pb_3(PO_4)_2$:



Фосфат свинца $Pb_3(PO_4)_2$ сравнительно мало растворим в разбавленной азотной и в уксусной кислотах, чем иногда пользуются для отделения PO_4^{3-} от катионов III, II и I групп, растворим в щелочах.

§ 85. Анализ смеси катионов V—I групп

В общем систематическом ходе анализа смеси катионов всех пяти групп часто испытываемый раствор содержит осадок хлоридов и сульфатов ряда катионов: AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , (CaSO_4) ; этот осадок может содержать также хлорокиси сурьмы и висмута, SbOCl и BiOCl . Рассмотрим полный анализ этого осадка.

Прежде всего следует убедиться в том, что сульфаты, если они есть (см. § 66), осаждены полностью. Для этого центрифугируют небольшую часть раствора и делят на две части. В одной делают пробу на сульфат-ион, добавив в подкисленный HCl раствор несколько капель BaCl_2 . Выпадение осадка покажет, что SO_4^{2-} присутствует в растворе, значит Ba^{2+} , Sr^{2+} и Pb^{2+} (если они есть) осаждены практически полностью.

Если проба на SO_4^{2-} дала отрицательный результат, то к другой части центрифугата добавляют несколько капель Na_2SO_4 или 2 н. раствора H_2SO_4 . Появление осадка покажет, что в растворе присутствуют ионы, способные давать нерастворимые в разбавленных кислотах сульфаты (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+}).

Если установлено, что в первоначальном осадке находятся нерастворимые в кислотах сульфаты, но они не осаждены полностью, то следует их доосадить. Эти катионы надо выделить из всего раствора в виде сульфатов добавлением 2 н. раствора H_2SO_4 до полноты осаждения (при дальнейшем добавлении серной кислоты осадок не должен появляться). Доосаждение рекомендуется проводить потому, что Ba^{2+} и Sr^{2+} легко «потерять» в процессе анализа: они будут распределены между осадком и раствором и могут выпасть в осадок вместе с катионами III группы, если сульфид аммония, используемый для осаждения, содержит SO_4^{2-} (вследствие окисления S^{2-} кислородом воздуха), или раствор аммиака содержит CO_3^{2-} (вследствие поглощения CO_2 из воздуха). В осадке сульфатов катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} и Pb^{2+} могут быть легко обнаружены.

При большом избытке HCl хлориды V группы растворяются с образованием комплексных ионов, поэтому избытка HCl надо избегать. Но, с другой стороны, концентрация HCl должна быть достаточной для того, чтобы осадок практически не содержал примеси SbOCl и BiOCl . Наилучшие условия осаждения хлоридов создаются при $\text{pH} \approx 2$. При этом pH раствора хлорида серебра, ртути(I) и свинца осаждаются практически полностью, а хлорокиси сурьмы и висмута (а также олова) попадают в осадок в незначительных количествах.

Учитывая все сказанное выше, мы предлагаем следующий систематический ход анализа смеси катионов V—I групп, который

может быть изменен, если студент в процессе работы не найдет тот или иной элемент.

1. Предварительные наблюдения и испытания. Анализ, как всегда, начинают с предварительных наблюдений и испытаний. Прежде всего обращают внимание на окраску раствора, по которой иногда можно обнаружить присутствие Cu^{2+} . Чтобы сделать эту окраску более интенсивной, полезно к капле раствора прибавить 1—2 капли 25%-ного раствора аммиака для связывания Cu^{2+} в $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Нужно, однако, иметь в виду, что слабое посинение может появиться вследствие образования аммиаката никеля $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Далее необходимо в отдельных порциях раствора проделать реакции на Fe^{3+} и Fe^{2+} (так как после действия H_2S все железо окажется в растворе в виде Fe^{2+} и определить степень окисления будет уже невозможно), а также на NH_4^+ , который вводится при регулировании кислотности раствора перед осаждением катионов IV группы сероводородом.

Кроме того, как всегда, нужно определить pH раствора. Низкая величина pH может зависеть от присутствия в растворе свободных кислот или особенно сильно гидролизующихся солей висмута и ртути*, а также титана и железа. Если значение pH заметно не изменяется после *осторожной* нейтрализации порции раствора до появления исчезающей мути, можно предполагать, что вероятно присутствуют какие-либо из этих катионов. Если раствор имеет щелочную реакцию, то, значит, из катионов IV и V групп в нем могут присутствовать PbO_2^{2-} , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и некоторые другие комплексные ионы, например комплексные цианиды, тартраты, глицераты и т. п. Мышьяк, сурьма и олово в этом случае могут находиться в растворе в виде анионов соответствующих оксикислот.

Здесь же проводится испытание в отдельных порциях раствора на SO_4^{2-} и на ионы, способные давать нерастворимые сульфаты. Сульфаты могут быть осаждены из всего анализируемого раствора путем добавления по каплям 2 н. раствора H_2SO_4 до полноты осаждения.

2. Осаждение катионов V группы. В коническую пробирку помещают 2 капли концентрированной HCl (12 н.) и прибавляют при перемешивании 25 капель исследуемого раствора вместе с взмученным в нем осадком (если он присутствует). Осадок центрифугируют и промывают холодной водой, содержащей несколько капель 2 н. раствора HCl (для понижения растворимости PbCl_2).

* По данным Н. А. Тананаева [ЖПХ, 10, 924 (1937)], соли висмута и ртути(II) создают в растворе (без подкисления) $\text{pH} \approx 2$, за исключением HgCl_2 , растворы которого имеют $\text{pH} \approx 4$.

Осадок, который может содержать AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 и частично CaSO_4 вместе с основными солями висмута (а также Sb и Sn)* исследуют по п. 3 и последующим пунктам.

Центрифугат, содержащий катионы IV, III, II и I групп, подготавливают для осаждения IV группы сероводородом согласно хода анализа, изложенного в § 80 (см. п. 9).

3. Обнаружение Pb^{2+} и удаление PbCl_2 . Осадок обрабатывают 10 каплями дистиллированной воды и нагревают; часть PbCl_2 растворяется. Горячий раствор быстро отделяют от осадка и испытывают на присутствие Pb^{2+} реакциями с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или KI . Выпадение желтого осадка PbCrO_4 , растворимого в едких щелочах, или золотистого (после нагревания раствора и последующего охлаждения) осадка PbI_2 указывает на присутствие Pb^{2+} .

Если Pb^{2+} присутствует, его полностью удаляют из осадка. Для этого прибавляют в пробирку, в которой находится осадок, избыток (2—3 мл) дистиллированной воды и нагревают почти до кипения. Нерастворившийся осадок (AgCl , Hg_2Cl_2 , PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 и частично CaSO_4) и основные соли (если они не были полностью отмыты при операции по п. 2) быстро центрифугируют и исследуют по п. 4. Центрифугат, содержащий PbCl_2 , не исследуется.

Промывание осадка горячей водой следует делать несколько раз, до полного растворения PbCl_2 (проба на отсутствие ионов Pb^{2+} в промытой жидкости).

4. Отделение Ag^+ и обнаружение $[\text{Hg}_2]^{2+}$. К осадку прибавляют в зависимости от его количества, 4—8 капель концентрированного 25%-ного раствора NH_4OH и хорошо перемешивают. При этом AgCl растворяется с образованием комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, а Hg_2Cl_2 превращается в смесь $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl} + \text{Hg}$ черного цвета. Следовательно, мгновенное почернение осадка при действии аммиака указывает на присутствие $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Вывод этот убедителен лишь при отсутствии ионов IV группы, так как почернение осадка может произойти и в результате восстановления AgCl до металлического серебра основной солью олова(II). Значит, если присутствие ионов IV группы возможно, окончательное заключение о наличии $[\text{Hg}_2]^{2+}$ можно сделать только после поверочных испытаний на ртуть, описанных в п. 8.1. Нерастворившийся остаток центрифугируют и исследуют по п. 6. Центрифугат, содержащий $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, исследуется по п. 5.

5. Обнаружение Ag^+ . К части центрифугата добавляют каплю фенолфталеина и по каплям 5 н. раствор HNO_3 (до исчезновения

* Прибавление исследуемого раствора к концентрированному раствору HCl (а не наоборот) рекомендуется потому, что при таком отделении V группы осаждаются меньше основных солей.

красной окраски) и 1—2 капли избытка HNO_3 . Образование белого осадка (мути) AgCl указывает на присутствие в исследуемом растворе Ag^+ .

На другую порцию аммиачного раствора можно подействовать каплей *разбавленного** раствора KI . Образование бледно-желтого осадка AgI подтверждает присутствие Ag^+ .

Если от действия NH_4OH (см. п. 4) осадок почернел, а в аммиачном растворе серебра не найдено, вывод о его отсутствии *ненадежен*, так как Ag^+ мог полностью восстановиться до металла при взаимодействии с металлической ртутью (образовавшейся при реакции между Hg_2Cl_2 и аммиаком) или с основной солью олова(II). В таких случаях, не найдя серебра в растворе, необходимо искать его в осадке [см. п. 8.1].

Если Ag^+ обнаружен, нужно полностью удалить его из осадка V группы, для этого повторно обрабатывают осадок аммиаком (по п. 4) до отрицательной реакции центрифугата на Ag^+ .

6. Отделение PbSO_4 . Удалив AgCl из осадка, промывают его один раз водой, после чего обрабатывают при нагревании 10—15 каплями 30%-ного раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. При этом PbSO_4 и $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl}$ растворяются**. Отцентрифугировав осадок, в порции центрифугата проводят испытания на Pb^{2+} реакциями с K_2CrO_4 или H_2SO_4 . Если Pb^{2+} присутствует, повторяют обработку осадка $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ до полного удаления PbSO_4 , затем нерастворившийся остаток промывают один раз водой и исследуют по п. 7.

7. Растворение основных солей. Остаток после обработки ацетатом аммония по п. 6 нагревают несколько минут с 1—3 каплями концентрированной HCl и двойным объемом воды (2—6 капель). При этом возможно присутствующие в осадке основные соли висмута (а также сурьмы и олова) растворяются. Отцентрифугировав нерастворившийся остаток, центрифугат соединяют с раствором, полученным при отделении катионов V группы действием HCl (по п. 2), и исследуют по п. 9—15. Осадок исследуют по п. 8.

8. Поверочные реакции на серебро и ртуть; обнаружение BaSO_4 и SrSO_4 . 1) Если осадок чернеет от действия NH_4OH (см. п. 4), он после обработки HCl по п. 7 может содержать, кроме сульфатов бария и стронция, также металлическую ртуть и серебро (см. п. 5). Для отделения ртути и серебра и обнаружения их (если обнаружить серебро в растворе по п. 5 не удалось) нагревают этот осадок со смесью 1 капли 6 н. раствора HNO_3 с 3 каплями концентрированной HCl . При этом ртуть переходит в раствор в виде

* Раствор KI должен быть достаточно разбавленным, так как избыток KI растворяет осадок AgI вследствие образования комплекса $[\text{AgI}_2]^-$.

** Присутствие $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl}$ в полученном растворе можно доказать, подействовав на отдельную порцию раствором SnCl_2 . При этом получается черный (или серый) осадок, содержащий основные соли олова вместе с металлической ртутью. Если $[\text{Hg}_2]^{2+}$ отсутствует, получается белый осадок основных солей олова.

HgCl₂, тогда как серебро превращается в AgCl. Отцентрифугировав осадок, к капле центрифугата прибавляют несколько капель раствора * SnCl₂. Белый, чернеющий осадок (Hg₂Cl₂ → Hg) подтверждает присутствие ртути.

Не растворившийся при действии кислот остаток (AgCl, BaSO₄, SrSO₄) промывают и обрабатывают несколькими каплями концентрированного раствора NH₄OH. Отцентрифугировав осадок, в центрифугате, содержащем комплексный ион [Ag(NH₃)₂]⁺, находят Ag⁺, как указано в п. 5.

Осадок, содержащий BaSO₄ и SrSO₄, исследуют, как описано выше (см. § 42, п. 3).

2) Если осадок не чернел при добавлении NH₄OH, остаток после обработки по п. 7 содержит только BaSO₄ и SrSO₄. Его исследуют сразу, как указано выше (см. § 42, п. 3).

9. Регулирование кислотности раствора и осаждение катионов IV группы сероводородом. В смеси центрифугатов, полученных по пунктам 2 и 7, обнаруживают As^v (см. § 80, п. 1). Далее окисляют Sn^{II} до Sn^{IV}, создают нужный pH раствора (~0,5) и осаждают IV группу сероводородом (см. § 80, п. 2). После отделения сульфидов центрифугат обрабатывают по п. 15.

10. Отделение подгруппы мышьяка от подгруппы меди проводится согласно методике, указанной в § 80, п. 3.

11. Анализ подгруппы мышьяка проводится по п. 4—7, § 80.

12. Растворение осадка сульфидов катионов подгруппы меди CuS, Bi₂S₃, CdS и PbS проводится по п. 8, § 80.

13. Осаждение Pb²⁺ и удаление HNO₃. Свинец осаждается в виде PbCl₂ и PbSO₄ в сильнокислой среде не полностью, поэтому его следует отделить от других катионов подгруппы меди. Поместив раствор в тигель (или фарфоровую чашку), прибавляют к нему 5—6 капель 2 н. раствора H₂SO₄ и выпаривают до появления густого белого тумана серной кислоты (*тяга!*). При этом из раствора удаляется свободная HNO₃, в присутствии которой нельзя достигнуть полного осаждения Pb²⁺ в виде PbSO₄. Азотная кислота мешает также отделению Cu²⁺ в виде металлической меди и обнаружению Cd²⁺ в виде CdS. Одновременно все нитраты переходят в сульфаты вследствие меньшей летучести H₂SO₄ по сравнению с HNO₃.

В концентрированной H₂SO₄ осадок PbSO₄ растворим, поэтому раствор следует разбавить дистиллированной водой для полноты отделения PbSO₄. После охлаждения к остатку в тигле осторожно прибавляют 10—12 капель дистиллированной воды и переносят содержимое тигля в коническую пробирку. Отцентрифугировав выпавший осадок сульфата свинца, проверяют его на содержание

* Избыток SnCl₂ необходим для восстановления имеющейся в растворе HNO₃.

примеси основных солей висмута. Для этого осадок обрабатывают при нагревании 30%-ным раствором CH₃COONH₄. В полученном растворе делают поверочные реакции на Pb²⁺ с K₂CrO₄ или H₂SO₄.

Если при действии CH₃COONH₄ остается не растворившийся остаток, нагревают его с несколькими каплями HCl, после чего полученный раствор сильно (до верха пробирки) разбавляют водой. Появление белой мути указывает на присутствие Bi³⁺.

14. Обнаружение Cu²⁺, Bi³⁺ и Cd²⁺. Раствор, полученный после отделения PbSO₄ по п. 13, исследуют по п. 9—11, § 80.

15. Подготовка раствора к обнаружению катионов III—I групп. Центрифугат, полученный после отделения катионов IV группы действием H₂S (по п. 9), переносят в тигель и упаривают для удаления H₂S до объема около 20 капель *. Выпавшую серу отделяют центрифугированием и отбрасывают. Центрифугат исследуют на катионы III, II и I групп, как указано в § 66.

Таблица 26. Схема хода анализа осадка хлоридов V группы в присутствии сульфатов (PbSO₄, BaSO₄, SrSO₄, частично CaSO₄) и хлорокисей BiOCl и SbOCl

1. Проба на присутствие в растворе SO₄²⁻ и катионов, осаждаемых в виде сульфатов. При наличии таких катионов их осаждают 2 н. раствором H₂SO₄

2. Отделение V группы действием HCl (на холоду)

Осадок: AgCl, PbCl₂ (частично), PbSO₄, Hg₂Cl₂, BiOCl, SbOCl, сульфаты катионов II группы

3. Обработка осадка горячей водой

Осадок: AgCl, PbSO₄, Hg₂Cl₂, BiOCl, SbOCl, сульфаты катионов II группы

4. Обработка осадка раствором NH₄OH

Раствор: PbCl₂. Обнаружение Pb²⁺

Осадок: [NH₂Hg]Cl+Hg (черного цвета), PbSO₄, BiOCl, Ag, сульфаты катионов II группы

5. Обработка осадка раствором CH₃COONH₄

Раствор: [Ag(NH₃)₂]Cl. Обнаружение Ag⁺

Осадок: BiOCl, Hg, Ag и сульфаты катионов II группы

6. Растворение BiOCl в HCl при нагревании

Раствор: Pb²⁺ и Hg²⁺. Обнаружение Pb²⁺

Осадок: Hg, Ag, сульфаты катионов II группы

7. Исследование осадка на присутствие серебра и ртути [см. § 85, п. 8. 1] и на присутствие сульфатов катионов II группы [см. § 85, п. 8. 2]

Раствор: Bi³⁺ и Sb^{III} (HCl). Присоединяют к раствору, полученному при действии HCl по п. 2

* Удалять H₂S не требуется, если исключены предварительные испытания на катионы III группы.

Таблица 27. Схема хода анализа

1. Предварительные наблюдения и испытания: цвет раствора, pH раствора, чух. Обнаружение ионов NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , As^{V}			
2. Испытание на SO_4^{2-} и наличие катионов, образующих нерастворимые в кис H_2SO_4			
3. Отделение хлоридов катионов V группы вместе с сульфатами (PbSO_4 и (с примесью основных солей висмута, сурьмы и олова) анализируют по			
4. Центрифугат: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} (частично), Bi^{3+} , Hg^{2+} , As^{III} , As^{V} ,			
5. Окисление Sn^{II} до Sn^{IV} действием H_2O_2			
6. Регулирование кислотности раствора и осаждение IV группы сероводоро			
7. Осадок содержит сульфиды: CuS , CdS , PbS , Bi_2S_3 , HgS , As_2S_3 , Sb_2S_5 , мышьяка действием $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$			
9. Осадок: PbS , CuS , CdS , Bi_2S_3 . Обработка осадка при нагревании разбавленной HNO_3			
10. Раствор: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} (HNO_3)			
11. Удаление HNO_3 и осаждение Pb^{2+} выпариванием раствора с H_2SO_4 до появления белого тумана серной кислоты. Разбавление водой			
Осадок: PbSO_4 ; растворение в $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и обнаружение Pb^{2+}	Раствор: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} (H_2SO_4)		
	12. Отделение Bi^{3+} действием NH_4OH . Обнаружение Cu^{2+}		
	Осадок: основные соли висмута	Раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, (NH_4OH)	
	14. Отделение Cu^{2+} действием H_2S в присутствии I н. HCl (или насыщенного раствора NH_4Cl) *		
13. Обнаружение Bi^{3+}	Осадок: CuS	Раствор: Cd^{2+} (HCl или NH_4Cl); Разбавление и обнаружение Cd^{2+}	

* Для обнаружения Cd^{2+} можно использовать также глицериновый или ционидный метод

смеси катионов V — I групп

наличие или отсутствие осадка, его цвет и растворимость в кислотах и щело-

лотах сульфаты. В случае необходимости — доосаждение их 2 н. раствором

сульфаты II группы) действием HCl на холоду. Осадок хлоридов и сульфатов схеме, указанной в табл. 26 и в § 85 (п. 3—8)

Sb^{III} , Sb^{V} , Sn^{II} , Sn^{IV} , катионы III, II и I групп, а также избыток HCl и H_2SO_4

дом (если был обнаружен As^{V} осаждение ведут в присутствии I_2 или NH_4I)

SnS_2 (S). Отделение подгруппы меди от подгруппы

AsS_3^{3-} , SbS_4^{3-} , SnS_3^{2-} , HgS_2^{2-} (Na_2S , NaOH). Действие NH_4Cl

17. Центрифугат: тиосоли As^{III} , Sb^{V} и Sn^{IV} . Действие CH_3COOH (разрушение тиосолей)

18. Осадок As_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS_2 (S). Действие концентрированной HCl

19. Осадок $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}$; растворение действием $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ или концентрированной HNO_3 . После окисления As^{III} до As^{V} обнаружение мышьяка в виде $(\text{NH}_4)_3[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

20. Центрифугат: $[\text{SbCl}_6]^{3-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ (HCl)

21. Восстановление Sb^{III} до Sb и Sn^{IV} до Sn^{II} магнием

22. Осадок: металлическая Sb

23. Раствор Sn^{II} и магний. Обнаружение Sn^{II}

Можно также провести испытания на Sb^{III} и Sn^{IV} в растворе по п. 20 с использованием щавелево-кислого и виннокислого комплексов (§ 80, п. 7. 4)

8. Центрифугат: катионы III, II и I групп. Удаление H_2S и концентрирование раствора выпариванием. Исследование на катионы III — I групп проводится по схеме, данной в § 66 (табл. 18 или 19)

Схемы хода анализа смеси катионов V—I групп приводятся в табл. 26 и 27. Если в испытуемом растворе содержится PO_4^{3-} , что устанавливается специальными пробами, перед осаждением III группы катионов его следует удалить. Некоторые методы обнаружения и удаления PO_4^{3-} , а также метод анализа смеси III—I групп катионов без удаления PO_4^{3-} рассмотрены в § 87.

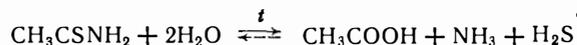
§ 86. Использование тиацетамида как заменителя сероводорода в систематическом ходе качественного анализа

Сероводород весьма токсичен, поэтому были сделаны многочисленные попытки заменить сероводород в систематическом ходе качественного анализа другими серосодержащими реагентами, например тиацетамидом, который при гидролизе образует сероводород. Осаждение тиацетамидом является примером так называемого гомогенного осаждения, или, как его правильнее называть, методом возникающих реагентов. В этом методе в качестве реагента используют тот или иной продукт, возникающий в растворе постепенно в результате определенной реакции.

Ниже приводится краткое описание метода осаждения сульфидов III и IV групп катионов с использованием тиацетамида.

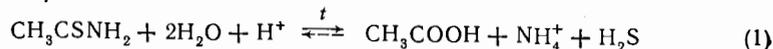
Тиацетамид CH_3CSNH_2 является амидом тиоуксусной кислоты. В водных растворах тиацетамид разлагается, давая в качестве промежуточных продуктов тиоуксусную кислоту CH_3COSH и ацетамид CH_3CONH_2 .

С повышением температуры скорость разложения возрастает и реакция в конечном счете идет по уравнению:



Скорость разложения тиацетамида увеличивается также в присутствии H^+ и OH^- . Суммарные уравнения реакций в этих случаях можно представить следующим образом:

в кислой среде



в щелочной среде



Как видно из приведенных уравнений, в кислой среде концентрация S^{2-} значительно ниже, чем в щелочной среде, так как диссоциация сероводородной кислоты подавляется наличием в растворе свободных H^+ . Однако этой концентрации S^{2-} -ионов, полученных за счет диссоциации H_2S , достаточно для превышения величины произведения растворимости сульфидов всех катионов IV аналитической группы, если осаждение ведут при нагревании раствора до $80-90^\circ\text{C}$ и при $[\text{H}^+] \approx 0,3$ н.

Таким образом, условия осаждения сульфидов IV аналитической группы катионов тиацетамидом почти ничем не отличаются от условий осаждения сероводородом, т. е. осаждение ведется из кислой среды при $\text{pH} \approx 0,5$ (0,3 н. раствор по соляной кислоте) при нагревании до $80-90^\circ\text{C}$. После отделения сульфидов IV аналитической группы раствор нейтрализуют аммиаком до $\text{pH} \approx 9$, причем осаждаются сульфиды и гидроксиды катионов III аналитической группы (также при нагревании до $80-90^\circ\text{C}$). Обработка сульфидов катионов IV

и III аналитических групп производится совершенно аналогично тому, как это принято при сероводородном методе анализа. Когда сероводород необходим для обнаружения катионов сурьмы, кадмия, цинка, можно использовать также тиацетамид.

1. Осаждение сульфидов IV группы катионов. В растворе, полученном после отделения осадка хлоридов V группы и сульфатов свинца и катионов II группы, Sn^{II} предварительно окисляют до Sn^{IV} . Для обнаружения мышьяка(V) делают предварительную пробу с тиацетамидом в растворе 6 н. по HCl . В случае выпадения желтого осадка сульфида мышьяка(V) полезно при осаждении всех сульфидов катионов IV группы добавить каплю иодной воды, которая ускоряет реакцию восстановления As^V до As^{III} . Однако при достаточно продолжительном нагревании раствора на водяной бане осаждение будет полным и без добавления иодида.

Помещают в стакан 2 мл анализируемого раствора, содержащего все катионы I—IV аналитических групп и нейтрализуют аммиаком до $\text{pH} \approx 7$, затем добавляют равный объем 0,6 н. раствора HCl . При этом создается $\text{pH} \approx 0,5$. К полученному раствору, не обращая внимания на образовавшийся осадок (хлорокиси сурьмы и висмута), добавляют тиацетамид (тяга!) до полного осаждения (~ 2 мл 1 М раствора). Помещают раствор с осадком в две пробирки, нагревают на водяной бане 3—5 мин и центрифугируют. Часть раствора разбавляют вдвое и добавляют при нагревании несколько капель раствора тиацетамида. При выпадении желтого осадка сульфида кадмия весь центрифугат разбавляют водой и проводят доосаждение, затем промывают и обрабатывают сульфиды обычным путем (см. § 85). Сульфиды мышьяка, сурьмы и олова растворяют смесью 30%-ного едкого натра и тиацетамида. В этих условиях ртуть(II) дает тиосоли и переходит в раствор вместе с тиосолями мышьяка, сурьмы и олова, где ее обнаруживают обычным путем (осаждение проводят твердым хлористым аммонием).

2. Осаждение сульфидов и гидроксидов III группы катионов. После отделения IV группы катионов раствор, содержащий катионы III, II и I групп и избыток тиацетамида, нейтрализуют аммиаком до $\text{pH} \approx 9$ и нагревают на водяной бане до $80-90^\circ\text{C}$ в течение 3—5 мин. Делают пробу на полноту осаждения. Если осаждение неполное, добавляют несколько капель тиацетамида и снова нагревают. Осадок сульфидов и гидроксидов катионов III группы отделяют и далее промывают и обрабатывают осадок обычным путем (см. § 66).

Центрифугат исследуют на катионы II и I групп по схеме, приведенной в § 42.

§ 87. Обнаружение и удаление фосфат-ионов

Присутствие в растворе PO_4^{3-} -ионов мешает отделению катионов III группы от катионов II и I групп, так как фосфаты катионов II группы и магния нерастворимы в воде, но растворимы в кислотах, и выпадают в осадок, когда для осаждения катионов III группы сульфидом аммония (см. § 57) исследуемый раствор из кислого делают щелочным или нейтральным.

Ясно, что в присутствии PO_4^{3-} действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ уже нельзя отделить катионы III группы от катионов II группы, которые вместе с Mg^{2+} целиком или частично в зависимости от количества PO_4^{3-} могут выпасть в осадок. Чтобы достигнуть разделения, используя рассмотренный в данной книге метод, необходимо сначала удалить PO_4^{3-} . Для этого существует ряд способов: осаждение PO_4^{3-} растворами хлорида олова(IV) или нитрата цирко-

ния (IV) в солянокислой среде, ионами висмута (III) в азотнокислой среде или ионами железа (III) в присутствии ацетатной буферной смеси и т. д.

Остановимся прежде всего на последнем методе. Он основан на том, что в присутствии ацетатной буферной смеси $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONH}_4$, создающей в растворе $\text{pH} \approx 5$, PO_4^{3-} может быть полностью осажден в виде FePO_4 . При этом pH ионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} , а также Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{2+} (т. е. фактически все двухзарядные катионы) остаются в растворе. Наоборот, фосфаты алюминия, хрома и титана осядут вместе с FePO_4 .

Железо (III) используют в качестве осадителя PO_4^{3-} по ряду причин: а) катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} могут быть легко обнаружены в первоначальном растворе; б) из фосфатов катионов III группы фосфат железа наименее растворим ($\text{ПР}_{\text{FePO}_4} = 1,3 \cdot 10^{-22}$); в) для полноты осаждения фосфат-иона нужен избыток Fe^{3+} ; этот избыток легко обнаружить по красной окраске образующегося ацетатного комплекса железа; алюминий дает с ацетат-ионом бесцветный основной ацетат, а хром — растворимое комплексное соединение.

Чтобы удалить избыток Fe^{3+} и полностью отделить PO_4^{3-} , раствор кипятят. При этом Fe^{3+} -ионы осаждаются в виде основного ацетата. Вместе с ним выпадут также основные ацетаты алюминия и хрома (в присутствии железа комплексный растворимый ацетат хрома разлагается и выпадает осадок основного ацетата хрома), а также титановая кислота, образующаяся вследствие гидролиза соли титана при указанном выше pH раствора.

Полученный осадок исследуют на присутствие Al^{3+} , Cr^{3+} и Ti^{IV} (если он не был обнаружен ранее), а раствор — на катионы III, II и I групп.

Если анализируемый раствор может содержать катионы всех пяти аналитических групп и PO_4^{3-} , то отделение и анализ катионов V и IV групп ведут, как обычно (см. § 85). Полученный после их отделения раствор, содержащий катионы III, II и I групп, исследуют, как указано ниже.

Отделение PO_4^{3-} в виде FePO_4

1. Предварительные испытания. 1) Если испытуемый раствор, содержащий смесь катионов III, II и I групп, получен после отделения V и IV групп, в нем не надо обнаруживать NH_4^+ , Fe^{2+} и Fe^{3+} , так как это было сделано раньше. Если анализируют раствор, в котором не было катионов V и IV групп, эти испытания надо проделывать.

Желательно также предварительно отделить Ba^{2+} и Sr^{2+} в виде сульфатов.

2) При всех методах отделения фосфат-иона, описанных ниже, титан обнаруживают в предварительной пробе после удаления сероводорода (если катионы IV группы отделяли в виде сульфидов). Вследствие малой растворимости фосфата титана в кислотах он практически полностью окажется в осадке (частично в виде $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) и легко может быть «потерян».

Для обнаружения титана раствор, полученный после отделения ионов IV группы сероводородом, упаривают для удаления H_2S до объема 20—30 капель и, отцентрифугировав выпавшую серу, делают пробу на Ti^{IV} , используя реакцию с H_2O_2 или хромотроповой кислотой (см. § 60).

Титан следует обнаруживать до окисления Fe^{II} , так как железо (III) своей окраской может помешать обнаружению титана.

Если IV группу сероводородом не отделяли и в растворе обнаружен Fe^{III} -ион, его следует восстановить, добавляя несколько капель SnCl_2 в солянокислый раствор.

3) До обнаружения PO_4^{3-} , если в растворе имеется Fe^{II} , его следует окислить до Fe^{III} нагреванием с несколькими каплями концентрированной HNO_3 , затем в отдельной пробе обнаружить PO_4^{3-} действием молибденовой жидкости.

Для этого к двум каплям исследуемого раствора прибавляют каплю концентрированной HNO_3 и выпаривают досуха (*под тягой!*) для удаления HCl , мешающей испытанию на присутствие фосфат-иона. Сухой остаток обрабатывают двумя каплями воды и каплей концентрированной HNO_3 . Если нужно, нагревают до полного растворения осадка, прибавляют к полученному раствору кристаллик NH_4NO_3 и 6 капель раствора молибдата аммония и нагревают. Появление желтого осадка $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ указывает на присутствие фосфат-ионов в анализируемом растворе.

Если PO_4^{3-} обнаружен, анализ ведут по п. 2. При его отсутствии раствор анализируют, как описано в § 66 (см. табл. 18 или 19).

2. Отделение PO_4^{3-} . К остальному раствору прибавляют по каплям NH_4OH до появления не исчезающей при перемешивании муты фосфатов и гидроокисей или до щелочной реакции, если муты не образуется*. Затем прибавляют к раствору по каплям 2 н. раствор HCl до растворения осадка или до кислой реакции (большого избытка HCl избегать).

* Если при добавлении аммиака до щелочной реакции осадка (муты) не образуется, можно считать, что катионы II группы и Mg^{2+} отсутствуют, а из катионов III группы могут присутствовать лишь Zn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} , фосфаты которых хорошо растворимы в NH_4OH и могут при действии его не выпасть в осадок.

К полученному слабокислому раствору прибавляют 15—20 капель 30%-ного раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и проверяют pH-раствора*.

Прибавлением HCl или $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ доводят pH до ~ 5 .

Если Fe^{3+} -ионы находятся в избытке по сравнению с количеством их, требуемым для осаждения PO_4^{3-} , раствор окрашивается в красно-бурый цвет, свойственный растворам ацетатного комплекса железа(III). Если этого не наблюдается или если железо вообще отсутствует в растворе, прибавляют по каплям раствор FeCl_3 до тех пор, пока не появится красно-бурая окраска. Затем раствор вместе с осадком выливают в стакан с 5—10 мл горячей дистиллированной воды и кипятят 2—3 мин. При этом осаждаются оксиацетаты Al^{III} , Cr^{III} и Fe^{III} , а также титановая кислота. Не давая жидкости остыть, быстро отфильтровывают осадок через маленький фильтр при помощи прибора для фильтрования** (см. рис. 18). Осадок на фильтре промывают горячей водой, промывные воды отбрасывают.

Промытый осадок фосфатов, основных ацетатов и титановой кислоты исследуйте по п. 3, фильтрат — по п. 4.

3. Обнаружение Al^{3+} и Cr^{3+} . Осадок, полученный по п. 2, переносят в пробирку и обрабатывают избытком 30%-ного раствора

Таблица 28. Схема анализа смеси катионов III — I групп в присутствии PO_4^{3-} ацетатным методом

1. Удаление H_2S кипячением. Обнаружение PO_4^{3-} и Ti^{IV} (если надо, NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+}) в отдельных порциях раствора. Окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} действием концентрированной HNO_3

2. Отделение PO_4^{3-} действием FeCl_3 в присутствии ацетатной буферной смеси (pH ≈ 5). Осаждение избытка Fe^{III} , Al^{III} и Cr^{III} в виде оксиацетатов, а также титановой кислоты кипячением

3. Осадок: FePO_4 , оксиацетаты Fe^{III} , Cr^{III} , Al^{III} , титановая кислота
Осадок обрабатывают 30%-ным NaOH и 3%-ной H_2O_2

Осадок: FePO_4 ,
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (не исследуется)

Центрифугат: AlO_2^- ,
 CrO_4^{2-}
Обнаружение Al^{III}
и CrO_4^{2-}

Фильтрат: остальные катионы III группы вместе с катионами II и I групп.
4. Раствор исследуется на присутствие катионов III, II и I групп (см. § 66, табл. 18 или 19)

* При добавлении избытка $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ к раствору, содержащему свободную HCl , образуется эквивалентное количество CH_3COOH . Таким образом, в растворе появляется ацетатная буферная смесь, нужная для проведения реакции отделения PO_4^{3-} .

** Осадок обычно плохо центрифугируется, поэтому лучше отделять его фильтрованием.

NaOH и несколькими каплями 3%-ной H_2O_2 . Нагревают раствор с осадком в кипящей водяной бане в течение 2—3 мин. При этом Cr^{3+} окисляется до CrO_4^{2-} , который вместе с AlO_2^- переходит в раствор. Фосфат железа(III), гидроокись железа(III) и титановая кислота остаются в осадке. Так как ионы Fe^{III} и Ti^{IV} были обнаружены раньше, осадок не исследуется. Его отделяют и отбрасывают.

В отдельных порциях центрифугата делают испытания на CrO_4^{2-} и Al^{III} , как описано при анализе катионов III группы (§ 66).

4. Обнаружение катионов III, II и I групп. Фильтрат, полученный по п. 2, может содержать остальные катионы III группы вместе с катионами II и I групп. Анализ его, поскольку PO_4^{3-} удален, ведется обычными способами (см. § 66).

Отделение PO_4^{3-} соосаждением с оловянной кислотой

Метод основан на образовании адсорбционного соединения фосфата с оловянной кислотой и на малой растворимости осадка в разбавленной (приблизительно 0,5 н.) соляной кислоте. Оловянная кислота получается вследствие гидролиза Sn^{IV} при этой кислотности раствора и при нагревании.

Реагент готовят, взбалтывая при комнатной температуре 1 г $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с 1 мл воды. Перед прибавлением реагента к испытуемому раствору рекомендуется добавить 2—3 капли 0,5 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, так как в случае малой концентрации фосфат-ионов в растворе оловянная кислота плохо отделяется при центрифугировании и раствор над осадком получается мутным.

Удаление PO_4^{3-} ведут по этому способу следующим образом. Прежде всего в испытуемом растворе проводят все необходимые предварительные испытания, как это было описано выше (см. § 87, п. 1). Затем помещают исследуемый раствор в коническую пробирку и прибавляют 3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Прибавляют по каплям 10%-ный раствор аммиака до слабокислой реакции на лакмус (образующийся от прибавления аммиака осадок должен медленно растворяться при перемешивании). Далее добавляют 4 капли 6 н. соляной кислоты и воды до 2 мл, нагревают до кипения и осаждают фосфат-ионы, прибавляя постепенно 3—4 капли раствора реагента. Раствор с осадком тщательно перемешивают и центрифугируют. Взяв две капли полученного прозрачного раствора, проводят испытание на полноту осаждения фосфат-иона, используя для этого реакцию с молибдатом аммония.

Если установлено, что фосфат-ионы осаждены не полностью, надо повторить осаждение, прибавив еще каплю реагента и нагрев

раствор до кипения. Когда реакция на PO_4^{3-} с молибдатом аммония даст отрицательный результат, осадок оловянной кислоты с адсорбированным PO_4^{3-} отделяют и отбрасывают.

Доводят рН среды до нужного значения ($\sim 0,5$) и осаждают сероводородом оставшиеся в растворе ионы Sn^{IV} в виде SnS_2 . Осадок центрифугируют, из раствора удаляют сероводород кипячением, упаривают до объема 1—2 мл и исследуют на катионы III, II и I групп обычным образом (см. § 66, табл. 18 или 19).

Отделение PO_4^{3-} в виде BiPO_4

Этот метод основан на том, что фосфат висмута практически нерастворим в разбавленной (0,5 н.) HNO_3 . В соляной кислоте он, однако, растворяется гораздо лучше, и потому ионы Cl^- должны в растворе отсутствовать. Удаление их может быть достигнуто двукратным выпариванием раствора с HNO_3 почти досуха.

Отделяют PO_4^{3-} по этому методу следующим образом. Поместив исследуемый раствор в микротигель (или чашку), упаривают его до объема нескольких капель. Прибавляют 5—6 капель HNO_3 (6 н.) и выпаривают раствор почти досуха (не прокалывать). Прибавив еще несколько капель HNO_3 , повторяют выпаривание. Затем прибавляют несколько капель воды, переносят содержимое тигля в коническую пробирку емкостью не менее 4 мл и разбавляют до объема около 2 мл. Раствор нейтрализуют аммиаком по лакмусу, затем прибавляют HNO_3 по одной капле при перемешивании до тех пор, пока от последней капли реакция не станет кислой. После этого добавляют по расчету столько капель кислоты, чтобы концентрация ее в растворе стала приблизительно 0,5 н. *. Раствор разбавляют до объема 3 мл, нагревают и осаждают PO_4^{3-} , прибавляя 0,1 М раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ порциями по 5 капель до полного осаждения. Добавив небольшой избыток нитрата висмута, содержимое пробирки нагревают несколько минут (для лучшей коагуляции осадка), центрифугируют и снова проверяют полноту осаждения. Если осаждение полное, переносят центрифугат в другую пробирку и удаляют избыток Bi^{3+} -ионов, осаждая их H_2S . Добившись полноты осаждения, осадок Bi_2S_3 отделяют центрифугированием и отбрасывают. Из центрифугата удаляют H_2S ; концентрируют упариванием до объема 1 мл и исследуют на катионы III, II и I групп, как указано выше (см. § 66, табл. 18 или 19).

Отделение PO_4^{3-} в виде $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$

Этот метод основан на том, что фосфат циркония $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ практически нерастворим в 0,3 н. растворе HCl , а избыток введенного Zr^{IV} может быть удален действием аммиака.

* При расчете исходят из нормальности HNO_3 и учитывают, что общий объем раствора при осаждении равен 3 мл.

Ион PO_4^{3-} осаждают следующим образом. Из раствора, полученного после отделения IV группы, прежде всего удаляют H_2S кипячением и прибавляют к нему немного твердого NH_4Cl . Приливают по каплям при тщательном перемешивании стеклянной палочкой 10—15 капель раствора * $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ и раствор аммиака до щелочной реакции по лакмусу, нагревают около 5 мин на водяной бане и подкисляют 2 н. раствором HCl . Кислоту прибавляют по каплям до появления кислой реакции по лакмусу, затем добавляют избыток ее из расчета 1 капля HCl на каждые 10 капель раствора. Снова нагревают пробирку на бане для растворения гидроокисей катионов III группы. В осадке остаются $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ и метациркониевая кислота H_2ZrO_3 . Она образуется при нагревании гидроокиси циркония (выпадающей при действии аммиака) и представляет собой вещество, практически нерастворимое в разбавленной HCl .

Выпавший осадок центрифугируют и отбрасывают. Несколько капель центрифугата выпаривают досуха с HNO_3 и, растворив сухой остаток в 2—3 каплях HNO_3 , испытывают на присутствие PO_4^{3-} молибденовой жидкостью (10—15 капель) при нагревании. Если осаждение PO_4^{3-} неполное, к раствору прибавляют еще некоторое количество раствора $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ и снова повторяют осаждение.

Добившись полного осаждения и отделив осадок от раствора, анализируют его на катионы III, II и I групп.

Осаждение Zr^{IV} в виде H_2ZrO_3 — неполное, и небольшое количество его попадает в раствор. При дальнейшем отделении катионов III группы действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в аммиачной среде цирконий полностью осаждается. При разделении III группы на подгруппы он окажется в осадке вместе с гидроокисями железа (III), алюминия и хрома (III). При последующей обработке осадка избытком NaOH и H_2O_2 очень небольшое количество циркония может перейти в раствор вместе с CrO_4^{2-} и AlO_2^- . С присутствием циркония приходится считаться лишь при обнаружении Al^{3+} , так как после подкисления раствора и действия на него аммиаком вместе с $\text{Al}(\text{OH})_3$ выпадает осадок гидроокиси циркония, похожий на осадок гидроокиси алюминия.

Чтобы избежать ошибки, прежде чем действовать на подкисленный раствор аммиаком, следует создать в нем ту же кислотность, что и при осаждении PO_4^{3-} (т. е. избыток 2 н. раствора HCl должен равняться 1 капле на каждые 10 капель раствора). После этого прибавляют 1—2 капли раствора Na_2HPO_4 и нагревают 3—5 мин. Если образуется осадок $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, его отделяют и

* В 1 мл этого раствора должно содержаться 50 мг нитрата циркония.

отбрасывают, а в центрифугате осаждают Al^{3+} прибавлением аммиака до щелочной реакции*.

Кроме описанных выше методов применяются методы отделения PO_4^{3-} в виде фосфатов свинца и титана.

Отделение ионов PO_4^{3-} хроматографическим методом**

Хроматографический метод отделения PO_4^{3-} и других мешающих анионов основан на поглощении всех катионов, имеющих в растворе, при пропускании его через колонку какого-либо Н-катионита. При этом все анионы (в том числе, PO_4^{3-}) остаются в растворе в виде соответствующих свободных кислот. Промыв колонку водой, вытесняют поглощенные катионы раствором HCl и после нового промывания исследуют полученный раствор хлоридов вместе с промывными водами на катионы. Ниже приводится описание этого метода по несколько измененной методике И. Г. Лаккина.

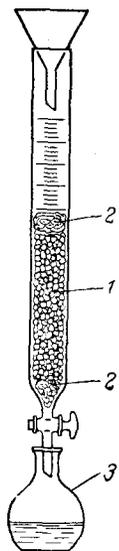


Рис. 54. Прибор для отделения иона PO_4^{3-} хроматографическим методом:

1 — катионит; 2 — тампоны из стеклянной ваты; 3 — колба для собирания раствора.

не будут иметь $pH \geq 4$).

1. Подготовка катионита. Опыт ведут в бюретке со стеклянным краном емкостью 25 мл (рис. 54). В узкую предкрановую часть бюретки помещают немного стеклянной ваты и на нее насыпают 10 г катионита СБС или КУ-2, предварительно не менее суток выдержанного в воде. Верхнюю поверхность катионита также закрывают тампоном из стеклянной ваты. Прежде чем приступить к опыту, необходимо подготовить катионит. Подготовка заключается в пропускании через слой катионита 15—20 мл 6 н. раствора HCl для вытеснения всех возможных содержащихся в нем катионов, которые замещаются при этом ионами H^+ . Раствор кислоты должен вытекать из бюретки со скоростью не более 1—2 капель в 1 сек. Когда над слоем катионита в бюретке останется не больше 1 мл раствора кислоты, катионит промывают водой до тех пор, пока капля промывной воды не перестанет окрашивать в розовый цвет бумагу, пропитанную метиловым оранжевым (т. е. пока промывание воды

* Алюминий осаждается в виде $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, так как $PR_{Al(OH)_3} = 1 \cdot 10^{-32}$, а $PR_{AlPO_4} = 5,75 \cdot 10^{-19}$.

** Сущность хроматографического метода рассмотрена в § 12.

2. Поглощение катионов и отделение их от PO_4^{3-} и других анионов. Определяют pH исследуемого раствора, значение pH не должно быть меньше 1,5—2. Более сильноокислые растворы (1—2 мл) нейтрализуют аммиаком до появления мути, растворяют ее в 1—2 каплях 6 н. раствора HCl и разбавляют раствор водой до объема 10 мл. Этот раствор с той же скоростью (1—2 капли в 1 сек) пропускают через слой катионита, причем имевшиеся в растворе катионы поглощаются, вытесняя из катионита эквивалентное количество H^+ . Чтобы удалить из колонки пропитывающий ее раствор, в котором находятся H_3PO_4 и другие кислоты, колонку снова тщательно промывают (до тех пор, пока pH промывной воды не станет приблизительно равен 4)*.

3. Выделение поглощенных катионов и регенерация катионита. После окончания промывания через колонку катионита (подставив под бюретку колбу или стакан) пропускают с той же скоростью 15—20 мл 6 н. раствора соляной кислоты. Затем промывают колонку водой для удаления из нее вытесненных катионов, собирая промывные воды в тот же сосуд. Когда общий объем жидкости в нем станет 40—50 мл, жидкость переливают в фарфоровую чашку, упаривают на водяной бане до первоначального объема (1—2 мл) и исследуют на катионы, как обычно. Катионит может быть использован для новых определений.

Выделение катионов по этому методу несколько затруднено вследствие необходимости трижды промывать колонку и затем выпаривать большой объем раствора.

Метод анализа смеси катионов III—I аналитических групп без отделения PO_4^{3-}

Для анализа смеси катионов III—I групп может быть использована методика, основанная на различной растворимости фосфатов катионов этих групп в кислотах, щелочах и аммиаке. Если в растворе PO_4^{3-} отсутствует, его специально вводят. Таким образом, PO_4^{3-} служит осадителем, при помощи которого, изменяя кислотность раствора, можно разделить катионы указанных групп.

В растворе, полученном после отделения IV группы сероводородом, проводят все предварительные пробы, указанные выше (см. стр. 462). Ионы Fe^{2+} окисляют до Fe^{3+} действием концентрированной HNO_3 .

Если ионы железа отсутствуют, то их следует ввести для дальнейшего полного осаждения фосфата хрома, который в отсутствие ионов железа (III) плохо выделяется. Далее разделение проводят по следующей схеме.

* Необходимо сделать пробу на полноту отмывания PO_4^{3-} реакцией с молибденовой жидкостью.

1. Осаждение фосфатов, нерастворимых в аммиаке. Анализируемую смесь катионов (после удаления H_2S) в объеме 1 мл медленно, при непрерывном перемешивании, прибавляют к 2—3 мл 25%-ного раствора аммиака. Затем осаждают из этого раствора фосфаты, нерастворимые в аммиаке, добавляя раствор $(NH_4)_2HPO_4$.

Осадок содержит $FePO_4$, $AlPO_4$, $SrPO_4$, $Ti(HPO_4)_2$, $MnNH_4PO_4$, $MgNH_4PO_4$, $Ba_3(PO_4)_2$, $Sr_3(PO_4)_2$ и $Ca_3(PO_4)_2$.

Раствор содержит ионы $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, K^+ , Na^+ и NH_4^+ , введенный с осадителем и аммиаком.

Осадок центрифугируют и исследуют по п. 2—4. Центрифугат исследуют по п. 5, 6.

2. Отделение фосфатов, растворимых в CH_3COOH , от фосфатов, нерастворимых в ней. Осадок, полученный по п. 1, тщательно промывают 10%-ным раствором NH_4OH и обрабатывают при нагревании 30%-ным раствором CH_3COOH . При этом растворяются фосфаты магния, бария, стронция, кальция и марганца. В осадке остаются $FePO_4$, $AlPO_4$, $SrPO_4$ и $Ti(HPO_4)_2$. Осадок центрифугируют, промывают дистиллированной водой и анализируют по п. 3. Центрифугат исследуют по п. 4.

3. Исследование осадка $FePO_4$, $AlPO_4$, $SrPO_4$ и $Ti(HPO_4)_2$. Промытый осадок обрабатывают 30%-ным раствором $NaOH$ и 3%-ным раствором H_2O_2 . При этом $AlPO_4$ растворяется и алюминий переходит в раствор в виде AlO_2^- . Хром (III) окисляется до CrO_4^{2-} и также переходит в раствор. Оба эти иона легко обнаружить обычными способами (см. § 66). $FePO_4$ и $Ti(HPO_4)_2$ в указанных условиях не растворяются. Так как ионы железа и титана были обнаружены раньше, то, естественно, необходимость исследовать осадок отпадает.

4. Отделение Mn^{2+} от Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} . К центрифугату, полученному по п. 2, прибавляют 5 капель концентрированной HNO_3 и несколько кристаллов $KBrO_3$. Смесь нагревают. Ионы Mn^{II} окисляются до Mn^{IV} , который выделяется в виде бурого осадка $MnO(OH)_2$. Осадок отделяют, промывают и испытывают на марганец (см. § 62).

Раствор, содержащий Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} нейтрализуют 10%-ным раствором щелочи и осаждают катионы II группы и Mg^{2+} насыщенным раствором карбоната щелочного металла. Полученный осадок хорошо промывают, растворяют при нагревании разбавленным раствором уксусной кислоты. Далее катионы II группы отделяют* от Mg^{2+} и обнаруживают их обычным способом (см. § 42). В фильтрате обнаруживают Mg^{2+} .

* Если Ba^{2+} и Sr^{2+} были осажжены в начале анализа смеси V—I групп катионов в виде сульфатов, то здесь осаждается только $CaCO_3$.

В центрифугате после отделения карбонатов II группы катионов обнаруживают магний характерными для него реакциями (см. § 28).

5. Отделение сульфидов кобальта, никеля и цинка от катионов I группы. К раствору, полученному по п. 1, прибавляют $(NH_4)_2S$ до полного осаждения сульфидов CoS , NiS и ZnS . Смесь нагревают на водяной бане до 60—70 °C и оставляют на 20—30 мин. Выпавший осадок сульфидов центрифугируют, промывают и анализируют обычным способом (см. § 66).

В центрифугате после удаления S^{2-} (подкисление HCl и кипячение до полного удаления H_2S и NH_4^+) обнаруживают K^+ и Na^+ , предварительно создав надлежащую среду (см. § 29).

Глава VII

ЭЛЕМЕНТЫ V, Mo, W

§ 88. Общая характеристика

Элементы V, Mo и W причисляли раньше к «редким» элементам. Однако они достаточно широко распространены в природе. Эти элементы широко применяются в производстве специальных сталей и ферросплавов.

В периодической системе элементов Д. И. Менделеева рассматриваемые элементы расположены в первой половине IV, V и VI больших периодов, и довольно сильно различаются по своим химическим свойствам.

Химия ванадия, молибдена и вольфрама чрезвычайно сложна. Обладая переменной степенью окисления, эти элементы образуют большое число соединений, в состав которых они входят в виде катиона или аниона.

Особенно сложным является вопрос о состоянии этих элементов в водных растворах. Они образуют в зависимости от условий (прежде всего от кислотности среды) целый ряд различных комплексных ионов: аквакомплексов, оксо- и гидроксокомплексов, полимерных ионов и т. д.

В учебнике нет возможности сколько-нибудь подробно осветить эти вопросы. Достаточно подробные сведения можно найти в специальной литературе*. Здесь будут рассмотрены свойства только тех соединений ванадия, молибдена и вольфрама, которые получают при растворении сплавов этих элементов в кислотах.

Так как для растворения этих сплавов используется концентрированная азотная кислота в смеси с 2 н. серной кислотой или царская водка, указанные элементы переходят в свои высшие степени окисления: V^V, Mo^{VI} и W^{VI}. Поэтому мы остановимся на свойствах соединений этих элементов в высшей степени окисления.

Ванадий в степени окисления 5⁺ может давать в растворе ряд ионов различного состава: VO₄³⁻, [VO₃(OH)]²⁻, [V₂O₆(OH)]³⁻, [VO₂(OH)₂]⁻, [V₃O₉]³⁻ и др. Для упрощения написания реакций будем писать ион VO₃⁻, так как известны твердые соли, содержащие этот анион, например NH₄VO₃, хотя в водном растворе данная

соль, гидратируясь, образует в зависимости от среды указанные выше сложные ионы.

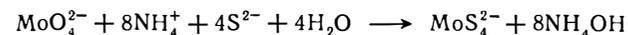
Для молибдена (VI) и вольфрама (VI) известны природные соединения и твердые соли, содержащие анионы MoO₄²⁻ и WO₄²⁻. Например, PbMoO₄, MgMoO₄, (NH₄)₂MoO₄, FeWO₄, MnWO₄, CaWO₄, PbWO₄. Поэтому, хотя в растворах, как и в случае ванадия (V), могут существовать различные комплексные ионы, в уравнениях реакций будем использовать формулу анионов MoO₄²⁻ и WO₄²⁻.

Что касается гидроокисей Mo^{VI} и W^{VI}, то они соответствуют формулам MeO₃·H₂O или MeO₃·2H₂O, где Me — Mo^{VI} или W^{VI}.

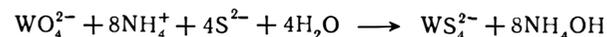
Ионы рассматриваемых элементов, отвечающие высшей степени окисления их, именно V^V (ион VO₃⁻), Mo^{VI}, (ион MoO₄²⁻) и W^{VI} (ион WO₄²⁻), не составляют отдельной аналитической группы.

Наибольшее значение для выяснения принадлежности ионов, образуемых ванадием, молибденом и вольфрамом, к той или иной аналитической группе имеет их отношение к (NH₄)₂S.

Ионы VO₃⁻, MoO₄²⁻ и WO₄²⁻ не осаждаются (NH₄)₂S, но образуют тиосоли. Например, раствор молибдата аммония (NH₄)₂MoO₄ при добавлении (NH₄)₂S бурлит вследствие образования тиомолибдата:



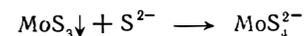
Аналогично реагируют с (NH₄)₂S вольфраматы и ванадаты*:



Образующиеся при этой реакции тиосоли сходны по свойствам с тиосолями мышьяка, сурьмы и олова. Все они хорошо растворимы в воде и разлагаются кислотами, например:



Сульфид молибдена (VI) MoS₃ выпадает в виде темно-бурого осадка. Если этот осадок обработать избытком (NH₄)₂S или Na₂S, он снова переходит в раствор с образованием тиосоли:



Аналогично ведут себя и ионы WO₄²⁻ и VO₃⁻. Так, тиосоли, получающиеся при действии на Na₂WO₄ и NaVO₃ сульфидом аммония (или натрия), растворимы в воде и разлагаются при

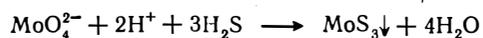
* Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч. 3. М., «Мир», 1969.

* При этом могут образоваться также окситиосоли (т. е. продукты частичного замещения кислорода в молекулах солей кислородных кислот на серу). Образование их обуславливает постепенное изменение окраски соответствующих растворов.

кипячении с кислотами, образуя сульфиды вольфрама(VI) (светло-бурого цвета) и ванадия(V) (бурого цвета).

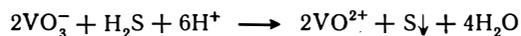
Подобно MoS_3 , эти сульфиды при действии $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или Na_2S снова растворяются с образованием тиосолей, т. е., как и сульфиды мышьяка, сурьмы и олова, сульфиды ванадия, вольфрама и молибдена имеют кислотный характер, связанный с положением соответствующих элементов в группах периодической системы.

Основываясь на этих свойствах, ионы VO_3^- , MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} следует отнести к подгруппе мышьяка IV аналитической группы катионов. От других ионов этой подгруппы они отличаются, однако, своим отношением к H_2S . В то время как ионы, образуемые мышьяком, сурьмой и оловом, осаждаются сероводородом в кислой среде, из ионов, рассматриваемых в настоящей главе, им осаждается только ион MoO_4^{2-} :



К тому же вследствие образования коллоидного раствора MoS_3 полное его осаждение достигается, только если оно проводится под давлением. Ионы VO_3^- и WO_4^{2-} сероводородом совсем не осаждаются.

Вследствие этого при систематическом ходе анализа катионов только молибден попадает в ту группу, к которой он относится. Ион WO_4^{2-} осаждается при действии HCl в виде малорастворимой вольфрамовой кислоты $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вместе с группой серебра и, таким образом, отделяется от большинства катионов. В противоположность WO_4^{2-} ион VO_3^- не осаждается ни HCl , ни сероводородом, восстанавливающим его до ванадила:



При действии $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на полученный раствор (в аммиачной среде) ион ванадила осаждается в виде сульфида VOS вместе с катионами III группы.

Все эти элементы образуют по несколько степеней окисления. Следовательно, среди их аналитических реакций большое значение должны иметь реакции окисления — восстановления, тем более, что они обычно сопровождаются изменением окраски раствора.

Необходимо иметь в виду, что такие реакции протекают довольно медленно, поэтому если они сразу не удаются, реагирующую смесь нужно оставить на достаточно длительное время.

Ионы VO_3^- , MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} бесцветны.

§ 89. Реакции VO_3^- -ионов

1. Кислоты при действии на растворы ванадатов окрашивают их в оранжево-желтый цвет вследствие образования поливанадатов различного состава (см. стр. 472).

2. Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ при осторожном прибавлении к раствору метаванадата выделяет коричневый осадок, медленно растворяющийся при добавлении избытка реагента с образованием тиосоли (иона VS_3^-).

3. Сероводород H_2S в кислой среде не осаждает VO_3^- , а лишь восстанавливает его до ванадила, окрашенного в синий цвет:



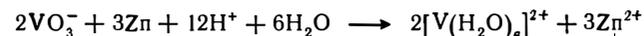
Реакция идет медленно на холоду, быстрее при нагревании. Аналогично действуют и некоторые другие восстановители, например SO_2 или Fe^{2+} .

4. Восстановление VO_3^- до V^{III} может быть осуществлено действием KI на подкисленный раствор ванадата:

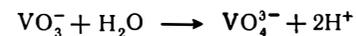


Гидратированные ионы ванадия(III) окрашены в зеленый цвет. Зеленая окраска становится, однако, заметной только после удаления иода, образовавшегося при реакции, кипячением, экстракцией органическим растворителем или восстановлением тиосульфатом $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

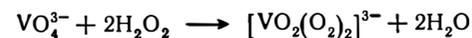
5. Восстановление VO_3^- до V^{II} достигается действием на подкисленный раствор ванадата металлическим цинком; при этом появляется фиолетовая окраска, присущая $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$:



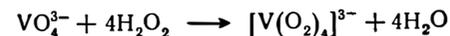
6. Перекись водорода H_2O_2 . К подкисленному раствору ванадата прибавляют каплю раствора H_2O_2 . Появляется вишнево-красная или розовато-коричневая окраска раствора вследствие образования пероксосоединений V^V . При этом, по-видимому, сначала VO_3^- -ион гидратируется и образует VO_4^{3-} :



Затем два или четыре атома кислорода в ионе VO_4^{3-} замещаются на перекисные группы O_2^{2-} :



или



Избыток H_2O_2 ослабляет окраску и понижает чувствительность реакции.

7. Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Соединения ванадия(V) восстанавливаются в азотнокислом растворе солянокислым анилином $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$

до соединений ванадия (IV) при одновременном окислении анилина до так называемого анилинового черного. Реакция, предложенная Н. А. Тананаевым, выполняется следующим образом.

Помещают на фильтровальную бумагу каплю раствора анилина в концентрированной HCl и затем каплю исследуемого раствора, предварительно подкисленного концентрированной HNO₃. В присутствии VO₃⁻ появляется в зависимости от его концентрации черное или сине-зеленое пятно или кольцо. Открываемый минимум 3 мкг ванадия.

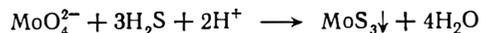
8. Лигнин. При нанесении на газетную бумагу (содержащую «инкрустирующее» вещество — лигнин) капли раствора метаванадата и капли фосфорной кислоты моментально образуется черно-зеленое окрашивание вследствие восстановления ванадия (V) до его низших окислов. Фосфорную кислоту можно заменить азотной кислотой, но с ней реакция идет хуже. При замене газетной бумаги фильтровальной, не содержащей лигнина, черно-зеленой окраски не получается*.

§ 90. Реакции MoO₄²⁻-ионов

1. Кислоты при действии на растворы молибдатов выделяют белый осадок молибденовой кислоты, растворимый в избытке кислоты (отличие от вольфрама). При выпаривании растворов молибдата аммония с несколькими каплями концентрированной H₂SO₄ получается темно-синий осадок, составу которого приблизительно отвечает формула Mo₃O₈·xH₂O.

2. Сероводород H₂S при действии на подкисленный раствор молибдата вызывает сначала посинение раствора вследствие образования «молибденовой сини», т. е. соединений со смешанной степенью окисления молибдена (5+) и (6+).

Затем выпадает бурый осадок MoS₃:

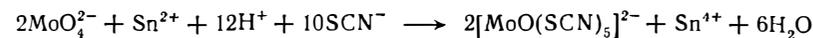


Полное осаждение достигается только при действии H₂S под давлением. Осадок MoS₃ растворяется в (NH₄)₂S с образованием тиосоли (NH₄)₂MoS₄. Эта тиосоли может быть получена также действием (NH₄)₂S на (NH₄)₂MoO₄. При подкислении раствора тиосоли она разлагается на MoS₃ и H₂S (уравнения реакций — см. стр. 473).

3. Роданид аммония NH₄SCN в присутствии хлорида олова SnCl₂. При действии на раствор молибдата подкисленным раствором SnCl₂ происходит восстановление Mo^{VI} до Mo^V. При дальнейшем прибавлении роданида аммония Mo^V образует комплекс

* Исаков П. М., Цветные реакции лигнина и использование их в аналитической химии, ЖПХ, 16, 234 (1943).

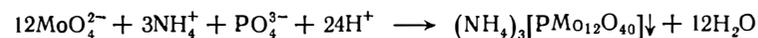
[MoO(SCN)₅]²⁻, имеющий характерную интенсивно-красную окраску:



Как известно, при действии роданидов Fe³⁺ дает такую же окраску, поэтому Fe³⁺ связывают в комплекс [Fe(PO₄)₂]³⁻ фосфорной кислотой. Окраска молибденового комплекса под действием H₃PO₄ не исчезает.

Рассматриваемую реакцию можно выполнять в пробирке и на бумаге. В последнем случае поступают так. На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю кислого раствора SnCl₂, и образовавшееся влажное пятно последовательно обрабатывают каплей исследуемого раствора, например (NH₄)₂MoO₄, и каплей раствора NH₄SCN. На бумаге появляется красное пятно вследствие образования (NH₄)₂[MoO(SCN)₅]. От действия концентрированной HCl окраска исчезает. Присутствие ионов Fe³⁺ здесь не мешает реакции*, так как они восстанавливаются SnCl₂ до Fe²⁺-ионов, не реагирующих с NH₄SCN. Предельное разбавление 1 : 500 000.

4. Гидрофосфат натрия Na₂HPO₄. Подкислив 5–6 капель раствора (NH₄)₂MoO₄ азотной кислотой, нагревают раствор приблизительно до 50 °C и действуют 1–2 каплями раствора Na₂HPO₄. Выпадает желтый кристаллический осадок фосфоромолибдата аммония:



Напомним, что ион AsO₄³⁻ образует аналогичный осадок (NH₄)₃[AsMo₁₂O₄₀], эта реакция использовалась в ходе анализа для обнаружения AsO₄³⁻.

5. Ксантогенат калия** является наиболее чувствительным и специфическим реагентом на молибден (VI). Он дает с молибдатами интенсивно-красную окраску. При больших количествах молибдена (VI) выделяют почти черные маслянистые капли.

К капле нейтрального или слабокислого исследуемого раствора прибавляют на капельной пластинке крупинку ксантогената калия и 2 капли 2 н. раствора HCl. Предельное разбавление 1 : 250 000.

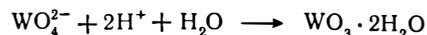
В отличие от MoO₄²⁻, ксантогенат с Cu²⁺ дает осадок желтого цвета.

* Однако при большой концентрации Fe³⁺ в растворе, например при анализе сталей, хлорида олова может не хватить для полного восстановления Fe³⁺. Поэтому образовавшееся красное пятно следует еще раз смочить раствором SnCl₂. Только если окраска не исчезает, можно сделать заключение о наличии молибдена.

** Формула его KS—(S)C—OC₂H₅. Соединение, образующееся при реакции с молибденом (VI), имеет формулу MoO₃[SC(SK)(OC₂H₅)₂].

§ 91. Реакции WO_4^{2-} -ионов

1. **Кислоты.** При действии на растворы вольфраматов концентрированными минеральными кислотами, например HCl, выпадает белый осадок вольфрамовой кислоты:



При кипячении $WO_3 \cdot 2H_2O$ превращается в $WO_3 \cdot H_2O$ желтого цвета. Вольфрамовая кислота нерастворима в концентрированных кислотах (отличие от $MoO_3 \cdot H_2O$). Реакция ее образования применяется для отделения WO_4^{2-} от других ионов.

2. **Сероводород H_2S** в кислом растворе не осаждает WO_4^{2-} .

3. **Сульфид аммония $(NH_4)_2S$** образует с вольфраматами растворимые в воде тиосоли, например:



При подкислении тиосоли разлагается с образованием светлорубого осадка WS_3 .

4. **Восстановление WO_4^{2-} .** 1) На раствор вольфрамата, подкисленный HCl или H_2SO_4 , действуют в фарфоровой чашке или в тигле кусочком металлического цинка и оставляют на некоторое время. Образовавшийся сначала осадок вольфрамовой кислоты при этом синее вследствие образования продуктов переменного состава, содержащих соединения W^{VI} и W^V .

2) То же соединение получается при замене Zn раствором $SnCl_2$.

Для восстановления можно вместо раствора Na_2WO_4 взять осадок вольфрамовой кислоты, полученной, как описано выше (п. 1).

§ 92. Анализ смеси VO_3^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} -ионов

Общую схему хода анализа смеси катионов в присутствии ионов ванадия, молибдена и вольфрама рассматривать не будем. Вместо этого разберем лишь тот представляющий наибольший практический интерес случай, когда эти ионы присутствуют совместно с катионами II группы (исключая Zn^{2+}) и Cu^{2+} , что наблюдается при анализе специальных сталей и ферросплавов*.

В основу рассматриваемого ниже хода анализа положены следующие свойства изучаемых элементов: а) нерастворимость $WO_3 \cdot H_2O$ как в воде, так и в избытке HCl; б) способность MoO_4^{2-} и Cu^{2+} осаждаться при действии H_2S в кислой среде; в) способ-

* Поскольку рассматриваемые элементы определяются в сплавах, степень окисления железа устанавливать не надо.

ность большинства катионов III группы осаждаться избытком едкой щелочи при нагревании, в то время как VO_3^- вместе с AlO_2^- остаются в растворе*.

* Схема хода анализа приведена в табл. 29.

1. **Отделение WO_4^{2-} .** Взяв в пробирку 20—25 капель исследуемого раствора вместе с осадком** (если он имеется), прибавляют 4—5 капель концентрированной HCl и 2—3 мин нагревают.

При этом WO_4^{2-} осаждается в виде $WO_3 \cdot 2H_2O$ (белого цвета), постепенно переходящей при нагревании в $WO_3 \cdot H_2O$ (желтого цвета), а также растворяются составные части осадка***, растворимые в кислотах.

Осадок отделяют центрифугированием, затем промывают его горячей водой, содержащей несколько капель 2 н. раствора HCl и исследуют по п. 2.

Центрифугат исследуют по п. 3.

2. **Обнаружение WO_4^{2-} .** К осадку прибавляют 1—2 капли концентрированной HCl и действуют кусочком металлического цинка или 2—3 каплями раствора $SnCl_2$ и оставляют на некоторое время. Образование «вольфрамовой сини» указывает на присутствие WO_4^{2-} .

3. **Осаждение Cu^{2+} и MoO_4^{2-} .** Прибавив к раствору, полученному после отделения WO_4^{2-} 1—2 капли раствора**** $(NH_4)_2S_2O_8$ и нагрев смесь, пропускают через нее H_2S в течение 3 мин. После этого разбавляют раствор равным объемом холодной воды и снова 2—3 мин насыщают сероводородом. Испытав полноту осаждения, отделяют осадок и упаривают центрифугат в чашке или тигле приблизительно до половины объема. Если выпадет еще некоторое количество осадка (MoS_3), отделяют его центрифугированием и присоединяют к отделенному ранее осадку.

Соединенные осадки промывают и после этого исследуют, как указано в п. 4.

Центрифугат исследуют по п. 6.

4. **Растворение осадка и удаление HNO_3 .** Осадок, который может содержать CuS , MoS_3 и S, растворяют при нагревании в

* На холоду в раствор перешел бы также Cr^{III} в виде CrO_2^- . При нагревании же хроматы гидролизуются с образованием осадка $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$.

** Осадок может содержать вольфрамовую кислоту, а также различные растворимые в HCl соединения, например гидроокиси, карбонаты или сульфиды катионов III группы и т. п.

*** Прибавление HCl необходимо и для последующего осаждения молибдена и меди сероводородом.

**** Роль $(NH_4)_2S_2O_8$ заключается в том, что он окисляет H_2S до свободной серы, которая является коллектором, т. е. выпадая в осадок, увлекает за собой MoS_3 из коллоидного раствора. Молибден осаждается все же не полностью, но это дальнейшему анализу не мешает.

5—6 каплях 6 н. раствора HNO_3 . Удалив нерастворившийся остаток серы, переносят раствор в тигель.

Затем прибавляют 4—5 капель 2 н. раствора H_2SO_4 и выпаривают раствор для удаления HNO_3 до появления белого тумана серной кислоты*. После охлаждения разбавляют раствор 5 каплями воды и, хорошо перемешав, переносят в пробирку и исследуют по п. 5.

5. Обнаружение Cu^{2+} и MoO_4^{2-} . 1) Обнаружение Cu^{2+} . К 2—3 каплям раствора прибавляют избыток 25%-ного раствора NH_4OH . Синяя окраска, обусловленная образованием иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, указывает на присутствие** Cu^{2+} .

2) Обнаружение MoO_4^{2-} . На полоску фильтровальной бумаги наносят по одной капле кислого раствора SnCl_2 , исследуемого раствора и раствора NH_4SCN . Появление красной окраски вследствие образования $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ указывает на присутствие MoO_4^{2-} . С другой каплей раствора можно проделать реакцию на MoO_4^{2-} с ксантогенатом калия (см. § 90, п. 5).

6. Окисление ионов VO^{2+} и Fe^{2+} и удаление избытка кислот. В растворе, полученном по п. 3, могут присутствовать Ti^{IV} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} вместе с избытком HCl , а также VO^{2+} и Fe^{2+} , образовавшиеся в результате восстановления V^V и Fe^{III} сероводородом.

Прибавив к этому раствору 2 капли 6 н. раствора HNO_3 и 4 капли 2 н. раствора H_2SO_4 , выпаривают его в чашке или в тигле до появления белого тумана серной кислоты (не досуха)***. При этом окисляются ионы VO^{2+} и Fe^{2+} и удаляется избыток HCl и HNO_3 .

После охлаждения разбавляют раствор 5 каплями воды, переносят в пробирку и исследуют по п. 7.

7. Отделение VO_3^- и Al^{3+} . К раствору прибавляют 30%-ный раствор NaOH до появления щелочной реакции, после чего добавляют еще 4—5 капель и нагревают в течение 1—2 мин****. При этом большинство катионов III группы выпадает в осадок, а ионы VO_3^- и AlO_2^- остаются в растворе. Осадок отделяют центрифугированием, 2 раза промывают водой и исследуют по п. 8.

Центрифугат исследуют по п. 9.

* Присутствие HNO_3 как сильного окислителя помешало бы в дальнейшем обнаружению MoO_4^{2-} действием восстановителей SnCl_2 или Zn .

** Применять реакцию с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ здесь нельзя, так как реагент дает с молибденом (VI) осадок, похожий на $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

*** Выпаривать досуха нельзя, так как могут образоваться окислы и основные сернокислые соли, которые после прокалывания нередко становятся нерастворимыми в кислотах.

**** Нагревание не должно быть продолжительным, иначе $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ из-за обезвоживания перейдет в малорастворимую в кислотах метатитановую кислоту.

8. Обнаружение катионов III группы. Промытый осадок растворяют при нагревании в 6—8 каплях 2 н. раствора H_2SO_4 . Если при этом остаются бурые хлопья $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, растворяют их при нагревании, прибавив 1—2 капли раствора KNO_2 или NaNO_2 *.

В отдельных порциях полученного сернокислого раствора обнаруживают катионы III группы.

1) Ион Ti^{IV} . К 3 каплям полученного раствора прибавляют 2 капли раствора H_3PO_4 для связывания Fe^{3+} в бесцветный комплекс** $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ и осторожно по стенкам пробирки добавляют несколько капель H_2O_2 , так, чтобы H_2O_2 по возможности не смешивалась с исследуемым раствором.

Появление на границе соприкосновения растворов желтого или оранжевого кольца пероксисоединения титана указывает на присутствие Ti^{IV} (см. § 60, п. 5).

Можно также обнаружить Ti^{IV} капельной реакцией с хромотроповой кислотой (см. § 60, п. 6).

2) Ион Mn^{2+} . Обнаруживают реакцией окисления до MnO_4^- (см. § 62, п. 5).

3) Ион Cr^{3+} . Обнаруживают реакцией образования $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ действием KMnO_4 в присутствии HNO_3 с последующим превращением в надхромовую кислоту и другими реакциями с предварительным окислением Cr^{III} до Cr^{VI} (см. § 59, п. 5).

4) Ион Ni^{2+} . Обнаруживают капельной реакцией с диметилглиоксимом на подстилке Na_2HPO_4 (см. § 65, п. 5).

5) Ионы Fe^{3+} и Co^{2+} . Прибавляют к 2 каплям раствора 8 капель насыщенного раствора NH_4SCN (или твердой соли). Красная окраска $[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-}$ (или комплексов другого состава) указывает на присутствие Fe^{3+} . Окраску устраняют прибавлением твердого NH_4F или NaF , затем добавляют несколько капель амилового спирта (или смесь амилового спирта с эфиром) и взбалтывают (экстракция).

Синяя окраска спиртового слоя указывает на присутствие Co^{2+} .

9. Обнаружение VO_3^- и Al^{3+} . К раствору, полученному, как указано в п. 7, прибавляют HCl до слабокислой реакции ($\text{pH} \approx 3-5$)*** и в отдельных порциях его обнаруживают VO_3^- и Al^{3+} .

1) Ион VO_3^- . К 6—8 каплям слабокислого раствора осторожно прибавляют по стенке несколько капель H_2O_2 так, чтобы слои растворов по возможности не смешивались. Образование

* При действии нитрита Mn^{IV} восстанавливается до Mn^{II} .

** Ион Fe^{3+} из-за присущей ему желтой окраски помешал бы в дальнейшем обнаружению Ti^{IV} в виде пероксититанового соединения.

*** Для обнаружения VO_3^- и Al^{3+} требуется кислая среда, в то время как исследуемый раствор имеет сильнощелочную реакцию. Таким образом, правильное выполнение операции подкисления определяет успех дальнейших опытов.

красновато-бурого кольца пероксосоединений V^V указывает на присутствие VO₃⁻ (см. § 89, п. 6).

Можно, смешав каплю раствора с каплей 6 н. раствора HNO₃, обнаружить в полученной смеси VO₃⁻ капельной реакцией с ани-

Таблица 29. Схема хода анализа смеси ионов VO₃⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻, и Cu²⁺ с катионами III группы (в отсутствие Zn²⁺)

1. Отделение WO₄²⁻ и растворение некоторых составных частей осадка действием концентрированной HCl

Осадок WO ₃ ·2H ₂ O (белый) или WO ₃ ·H ₂ O (желтый)	Центрифугат: V ^V , MoO ₄ ²⁻ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Ti ^{IV} , Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺
--	--

2. Обнаружение WO₄²⁻

Осадок: CuS, MoS ₃ (S)	Центрифугат: Ti ^{IV} , V ^{IV} , (MoO ₄ ²⁻), Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Cr ³⁺ , Al ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺
-----------------------------------	--

4. Растворение осадка в HNO ₃ . Удаление избытка HNO ₃ выпариванием с H ₂ SO ₄	6. Окисление V ^{IV} и Fe ²⁺ действием HNO ₃ . Удаление избытка кислот (HCl и HNO ₃) выпариванием с H ₂ SO ₄
--	--

Раствор: Cu ²⁺ , MoO ₄ ²⁻ .	Раствор: Ti ^{IV} , V ^V , (MoO ₄ ²⁻), Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Cr ³⁺ , Al ³⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺
--	---

5. Обнаружение Cu²⁺ и Mo^{VI} в отдельных порциях раствора

Осадок: TiO ₂ ·xH ₂ O, Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O, Cr ₂ O ₃ ·xH ₂ O, Mn(OH) ₂ , Co(OH) ₂ , Ni(OH) ₂ частично MnO ₂ ·xH ₂ O	Центрифугат: AlO ₂ ⁻ , VO ₃ ⁻ , (MoO ₄ ²⁻)
---	---

8. Растворение осадка в H₂SO₄. Обнаружение в отдельных порциях раствора Ti^{IV}, Mn²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Fe³⁺, Co²⁺

9. Обнаружение ионов V^V и Al³⁺ в отдельных порциях подкисленного раствора

лином (см. § 89, п. 7) или применить реакцию с лигнином в присутствии H₃PO₄ (см. § 89, п. 8).

2) Ион Al³⁺. К остальному (кислому) раствору прибавляют 30%-ный раствор NH₄OH до слабощелочной реакции (pH ≈ 9) и нагревают. Белый хлопьевидный осадок Al₂O₃·xH₂O указывает на присутствие Al³⁺. Для проверки отделяют осадок центрифугированием, промывают водой, растворяют при нагревании в 2 н. растворе HCl, а затем, создав нужную среду (добавлением твердого CH₃COONa), прodelьвают поверочные реакции на Al³⁺ с ализарином, алюминоном или морином (см. § 58, п. 6, 7, 8).

Глава VIII

АНИОНЫ

§ 93. Классификация анионов

Классификация анионов основывается в большинстве случаев на различной растворимости солей бария и серебра соответствующих кислот. Эта классификация не является строго установленной, так как различные авторы подразделяют анионы на различное число групп, исходя из других свойств.

Н. А. Тананаев, например, подразделяет анионы на следующие группы: I группа — анионы-окислители (MnO_4^- , CrO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , AsO_4^{3-} , $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и др.); II группа — анионы-восстановители (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SCN^- , AsO_3^{3-} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $C_2O_4^{2-}$ и др.); III группа — индифферентные анионы (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- , SiO_3^{2-} , CO_3^{2-} , F^- , CH_3COO^- и др.).

Мы будем подразделять изучаемые анионы на три группы, как показано в табл. 30.

Анионы в большинстве случаев не мешают обнаружению друг друга. Поэтому к реакциям отделения приходится прибегать в сравнительно редких случаях. Чаще обнаружение анионов ведут дробным методом, т. е. в отдельных порциях исследуемого раствора. В соответствии с этим при анализе анионов групповые реагенты применяют обычно не для разделения групп, а в основном для того, чтобы установить их наличие или отсутствие. Понятно, если установлено отсутствие данной группы, то нет смысла проводить реакции на отдельные входящие в нее анионы. Таким образом, проведение групповых реакций значительно облегчает работу.

С большинством реакций анионов мы уже встречались при изучении катионов. Например, Ba^{2+} и Pb^{2+} обнаруживали при помощи анионов SO_4^{2-} и CrO_4^{2-} . Наоборот, эти анионы можно обнаружить при помощи солей бария и свинца. Реагентом на Ag^+ является Cl^- и, наоборот, Cl^- можно обнаружить при помощи Ag^+ и т. д.

ПЕРВАЯ ГРУППА АНИОНОВ

К I группе анионов относятся ионы: SO_4^{2-} (сульфат-ион), SO_3^{2-} (сульфит-ион), $S_2O_3^{2-}$ (тиосульфат-ион), CO_3^{2-} (карбонат-ион), PO_4^{3-} (фосфат-ион), AsO_4^{3-} (арсенат-ион), AsO_3^{3-} или AsO_2^- (арсенит-ион), BO_2^-

Таблица 30. Классификация анионов

Номер группы	Характеристика группы	Анионы, образующие группу	Групповой реагент
I	Соли бария мало-растворимы в воде	SO_4^{2-} (сульфат-ион) SO_3^{2-} (сульфит-ион) $S_2O_3^{2-}$ (тиосульфат-ион) CO_3^{2-} (карбонат-ион) PO_4^{3-} (фосфат-ион) AsO_4^{3-} (арсенат-ион) AsO_3^{3-} (арсенит-ион) BO_2^- (борат-ион) или $B_4O_7^{2-}$ (тетраборат-ион) CrO_4^{2-} (хромат-ион) $Cr_2O_7^{2-}$ (бихромат-ион) F^- (фторид-ион) SiO_3^{2-} (силикат-ион) $C_2O_4^{2-}$ (оксалат-ион) и др.	$BaCl_2$ в нейтральном или слабощелочном растворе
II	Соли серебра мало-растворимы в воде и разбавленной HNO_3 *	Cl^- (хлорид-ион) Br^- (бромид-ион) I^- (иодид-ион) S^{2-} (сульфид-ион) SCN^- (роданид-ион) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (гексацианоферрат (II), или ферроцианид-ион) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (гексацианоферрат (III), или феррицианид-ион) CN^- (цианид-ион) BrO_3^- (бромат-ион) IO_3^- (иодат-ион) ClO^- (гипохлорит-ион) и др.	$AgNO_3$ в присутствии 2н. HNO_3
III	Соли бария и серебра растворимы в воде	NO_3^- (нитрат-ион) NO_2^- (нитрит-ион) CH_3COO^- (ацетат-ион) ClO_3^- (хлорат-ион) MnO_4^- (перманганат-ион) и др.	Группового реагента нет

* Сульфид серебра растворяется в HNO_3 при нагревании.

(борат-ион) или $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (тетраборат-ион), CrO_4^{2-} (хромат-ион) или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (бихромат-ион), F^- (фторид-ион), SiO_3^{2-} (силикат-ион), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (оксалат-ион) и др. Перечисленные анионы образуют с Ba^{2+} малорастворимые в воде соли, которые (за исключением BaSO_4) растворимы в разбавленных минеральных кислотах. Поэтому анионы I группы, кроме SO_4^{2-} , не осаждаются из кислых растворов в виде солей бария.

В соответствии со сказанным групповым реагентом I группы анионов является BaCl_2 в нейтральном или слабощелочном (pH 7—9) растворе.

Соли, образуемые анионами I группы с Ag^+ , в отличие от солей, образуемых анионами II группы, растворимы в разбавленных кислотах и даже в воде (Ag_2SO_4 и AgF).

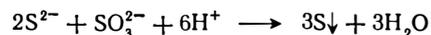
Реакции анионов AsO_4^{3-} и AsO_3^{3-} (или AsO_2^-) были рассмотрены ранее при изучении свойств As^{V} и As^{III} (см. § 77). Реакции ионов CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ описаны в § 59, где рассмотрены свойства Cr^{III} .

§ 94. Реакции SO_4^{2-} -ионов

Сульфат-ион SO_4^{2-} является анионом серной кислоты. H_2SO_4 представляет собой сильную кислоту, несколько уступающую по силе только галоидоводородным кислотам HCl , HBr , HI и азотной кислоте.

Из солей серной кислоты малорастворимы в воде соли бария, стронция, свинца и кальция. Остальные сульфаты хорошо растворимы. Растворы Na_2SO_4 и K_2SO_4 нейтральны. Наоборот, 0,1 н. растворы NaHSO_4 и KHSO_4 имеют кислую реакцию (pH \approx 2). Ион SO_4^{2-} бесцветен.

1. Хлорид бария BaCl_2 . Ba^{2+} -ион при взаимодействии с растворами, содержащими SO_4^{2-} , образует белый осадок BaSO_4 . Как малорастворимая соль сильной кислоты, сульфат бария *нерастворим в кислотах*. Этим BaSO_4 отличается от солей бария всех других анионов, чем и пользуются при обнаружении SO_4^{2-} . Некоторое осложнение при этом обнаружении вносит присутствие в анализируемом растворе $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ или смеси SO_3^{2-} и S^{2-} , так как в обоих случаях при подкислении выделяется белый осадок серы, подобно BaSO_4 , нерастворимый в кислотах:



Отличить BaSO_4 от серы можно, используя способность сульфата бария к образованию с KMnO_4 смешанных кристаллов (см. § 46) розового цвета.

При этом к 2—3 каплям исследуемого раствора, подкисленного HCl , прибавляют 5 капель 0,01 н. раствора KMnO_4 и раствор BaCl_2 . Затем избыток KMnO_4 восстанавливают действием H_2O_2 , причем раствор обесцвечивается, а осадок окрашивается в розовый цвет, что и служит доказательством присутствия в нем BaSO_4 . Соосажденный KMnO_4 не реагирует с перекисью водорода, потому что он находится внутри кристаллов BaSO_4 . Однако этой реакцией нельзя пользоваться в присутствии SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, так как они окисляются перманганатом до SO_4^{2-} , который может быть таким образом «переоткрыт».

2. Соли стронция (Sr^{2+}) образуют белый осадок SrSO_4 , почти нерастворимый в кислотах.

3. Соли свинца (ион Pb^{2+}) дают белый осадок PbSO_4 , растворимый в едких щелочах и в ацетате аммония.

4. Нитрат серебра AgNO_3 с разбавленными растворами сульфатов осадка не выделяет, так как Ag_2SO_4 довольно хорошо растворим в воде. Однако в концентрированных растворах сульфатов осадок Ag_2SO_4 (белого цвета) может образоваться.

5. Микрорископическая реакция. К капле испытуемого на SO_4^{2-} раствора прибавляют небольшую каплю раствора $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и нагревают до появления каемки. Образуются кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 41 и 42). Предельное разбавление 1 : 86 000.

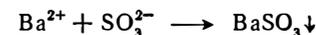
§ 95. Реакции SO_3^{2-} -ионов

Сульфит-ион SO_3^{2-} является анионом сернистой кислоты H_2SO_3 . Безводная H_2SO_3 неизвестна. При вытеснении из солей она разлагается на ангидрид и воду. Раствор SO_2 в воде имеет кислую реакцию и содержит H_2SO_3 в незначительных количествах. Сернистая кислота относится к кислотам средней силы.

Из солей сернистой кислоты в воде растворимы лишь соли щелочных металлов. Остальные сульфиты более или менее растворимы в воде, но растворяются в кислотах, например в HCl . Водные растворы Na_2SO_3 и K_2SO_3 имеют вследствие гидролиза щелочную реакцию (pH \approx 9). Кислые соли тех же металлов имеют в растворах слабокислую реакцию (pH 4—5).

В водных растворах сульфиты постепенно окисляются в сульфаты. Анион SO_3^{2-} бесцветен.

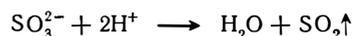
1. Хлорид бария BaCl_2 образует с SO_3^{2-} белый осадок BaSO_3 : (растворимый в кислотах):



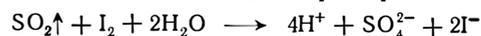
2. Нитрат серебра AgNO_3 дает с растворами сульфитов белый осадок Ag_2SO_3 , растворимый в HNO_3 и в избытке SO_3^{2-} -ионов.

3. Соли стронция (Sr^{2+}) образуют с растворами сульфитов белый осадок SrSO_3 (отличие от $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), также растворимый в кислотах.

4. Минеральные кислоты разлагают все сульфиты, растворимые и нерастворимые в воде, с выделением сернистого ангидрида SO_2 , который легко распознать по запаху горячей серы:



Для обнаружения SO_2 используют его способность обесцвечивать растворы иода или KMnO_4 , например:



Перманганат калия KMnO_4 окисляет SO_2 частично до серной, а частично до дитионовой кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$:



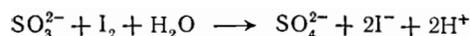
Реакцию проводят в одном из приборов для обнаружения газов (см., например, рис. 23).

Помещают несколько капель *очень разбавленного* раствора иода, окрашенного раствором крахмала в синий цвет, в одно колено прибора, в другое колено его вносят несколько капель исследуемого раствора сульфита и прибавляют к нему раствор HCl или H_2SO_4 . Отверстие прибора сейчас же закрывают резиновой пробкой и наблюдают обесцвечивание раствора иода под влиянием выделяющегося SO_2 . Для ускорения реакции колено прибора с сульфитом подогревают. Можно пользоваться и другими приборами для обнаружения газов (см. рис. 55, 56 или 57).

Раствор иода в описанном опыте можно заменить очень разбавленным раствором KMnO_4 .

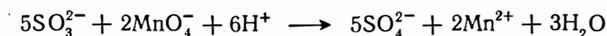
Кроме сульфитов при подкислении выделяют SO_2 и тиосульфаты. Сульфиды при действии кислот выделяют H_2S , тоже обесцвечивающий растворы иода и KMnO_4 . Таким образом, в присутствии $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и S^{2-} указанная проба неприменима.

5. Реакции восстановления, производимые SO_3^{2-} . Иод восстанавливается не только газообразным SO_2 , но и растворами сульфитов:

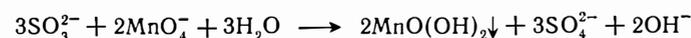


При этом раствор приобретает кислую реакцию, что является дополнительным признаком наличия SO_3^{2-} . Ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и S^{2-} при восстановлении иода кислоты не образуют (см. § 96, п. 4).

Перманганат также восстанавливается сульфитами, причем реакцию можно проводить и в кислой, и в щелочной среде. Например, если к раствору Na_2SO_3 , подкисленному серной кислотой, прибавлять по каплям раствор KMnO_4 , последний обесцвечивается (восстановление до Mn^{2+}):



При восстановлении в щелочной среде реакция протекает иначе. Сначала малиновая окраска MnO_4^- переходит в зеленую вследствие образования аниона марганцовистой кислоты MnO_4^{2-} , отвечающего марганцу в степени окисления 6+. Если полученный зеленый раствор нагреть, он буреет и выделяет бурый осадок марганцоватистой кислоты $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



Подобным же образом перманганат в щелочной среде восстанавливается до $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и многими другими анионами-восстановителями, например S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и I^- .

6. Восстановление SO_3^{2-} . Степень окисления серы в SO_3^{2-} имеет промежуточное значение (4+), поэтому она может не только повышаться, но и понижаться. Другими словами, SO_3^{2-} способен и окисляться, и восстанавливаться. Продуктами восстановления SO_3^{2-} могут быть либо свободная сера, либо H_2S .

1) Смешав по 2 капли растворов Na_2SO_3 и Na_2S , подкисляют смесь соляной или серной кислотой. При этом выпадает осадок серы вследствие окисления сероводорода сернистой кислотой, которая восстанавливается до серы:

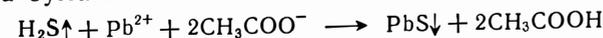


2) К раствору сульфита прибавляют избыток 2 н. раствора HCl и кусочек металлического цинка. Нагревают. При этом выделяется H_2S , который может быть обнаружен по запаху или по почернению бумаги, смоченной раствором $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или Na_2PbO_2 .

Реакция в пробирке



реакция на бумаге



7. Обесцвечивание красителей фуксина или малахитового зеленого. Сульфиты обесцвечивают растворы некоторых органических красителей, например фуксина или малахитового зеленого, что может быть использовано для обнаружения SO_3^{2-} .

К капле раствора фуксина или малахитового зеленого (или их смеси), помещенной в углубление капельной пластинки, прибавляют каплю нейтрального исследуемого раствора. В присутствии SO_3^{2-} раствор обесцвечивается.

Кислые растворы предварительно нейтрализуют NaHCO_3 , щелочные растворы насыщают CO_2 до обесцвечивания окраски, вызванной прибавлением капли фенолфталеина. Ион S^{2-} мешает реакции, так как тоже обесцвечивает эти красители.

8. Нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ окрашивает нейтральные растворы сульфитов в розово-красный цвет. При добавлении раствора ZnSO_4 окраска становится интенсивнее. Если же прибавить еще каплю раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, то образуется красный осадок. Кислоты уничтожают окраску, поэтому кислые растворы необходимо нейтрализовать. Ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ не дает такой реакции. Ион S^{2-} дает с нитропруссидом натрия фиолетовую окраску и следовательно, мешает обнаружению SO_3^{2-} .

§ 96. Реакции $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов

Тиосульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ является анионом тиосерной (или серноватистой) кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Эта кислота еще более неустойчива, чем H_2SO_3 , и при выделении в свободном состоянии разлагается с образованием SO_2 и S . Из тиосульфатов хорошо растворимы в воде соли щелочных металлов, а также стронция, цинка, кадмия, никеля, кобальта, марганца и железа(II). Остальные тиосульфаты малорастворимы. Ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ бесцветен. Реакция водных растворов тиосульфатов щелочных металлов близка к нейтральной, так как $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ довольно сильная, хотя и непрочная кислота.

1. Хлорид бария BaCl_2 , прибавленный в избытке, образует с анионом $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ белый осадок BaS_2O_3 . Тиосульфат бария способен к образованию пересыщенных растворов, поэтому при выполнении реакции следует потирать стенки пробирки стеклянной палочкой.

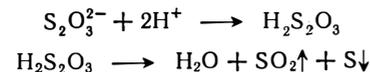
2. Нитрат серебра AgNO_3 , прибавленный в избытке, выделяет белый осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который быстро желтеет, затем буреет и в конце концов становится черным вследствие превращения в сульфид серебра*:



Это одна из наиболее характерных реакций $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Выполняя ее, следует иметь в виду, что осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ растворяется в избытке тиосульфата с образованием комплексных ионов $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$ и $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$. Поэтому осадок выпадает только при избытке Ag^+ .

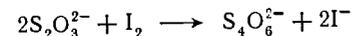
* Этот процесс идет особенно быстро при нагревании.

3. Кислоты выделяют из растворов тиосульфатов свободную $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, которая разлагается на H_2O , SO_2 и S :



Образующаяся при реакции сера вызывает помутнение раствора, которое наступает тем скорее, чем больше концентрация тиосульфат-иона и выше температура раствора. Так как сульфиты в аналогичных условиях выделяют SO_2 , но мусть серы не образуется, реакция позволяет обнаруживать $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в присутствии SO_3^{2-} и является одной из важнейших реакций тиосульфат-иона.

4. Раствор иода обесцвечивается растворами тиосульфатов с образованием тетраионов (т. е. солей тетраионовой кислоты $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$), например:



Реакция иода с тиосульфатом широко применяется в количественном анализе.

5. Перманганат калия KMnO_4 восстанавливается тиосульфатами в кислой среде до Mn^{2+} , а в щелочной — до $\text{MnO}(\text{OH})_2$, выпадающего в виде бурого осадка. При этом образуются сульфаты и тетраионаты.

6. Хлорид железа(III) дает с растворами тиосульфатов быстро исчезающее темно-фиолетовое окрашивание, обусловленное образованием комплексного соединения $\text{Na}[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. Окраска исчезает вследствие восстановления железа(III) до железа(II):



§ 97. Реакции CO_3^{2-} -ионов

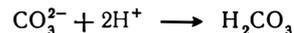
Карбонат-ион CO_3^{2-} является анионом угольной кислоты H_2CO_3 , неизвестной в свободном состоянии. При получении из солей она почти полностью распадается на ангидрид (CO_2) и воду. Так как H_2CO_3 весьма слабая кислота, карбонаты щелочных металлов имеют щелочную реакцию. Из средних солей растворимы в воде только соли калия, натрия и аммония. Катионы остальных групп осаждаются CO_3^{2-} в виде средних и основных карбонатов, а некоторые (например, Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{IV}) — в виде гидроокисей. Вследствие гидролиза 0,1 н. растворы Na_2CO_3 и K_2CO_3 имеют сильнощелочную реакцию ($\text{pH} \approx 11,6$). Ион CO_3^{2-} бесцветен.

1. Хлорид бария BaCl_2 осаждает CO_3^{2-} в виде белого осадка BaCO_3 , растворимого в разбавленных минеральных кислотах

и даже в CH_3COOH с выделением CO_2 . При действии серной кислоты одновременно с растворением BaCO_3 образуется малорастворимый сульфат бария.

2. Нитрат серебра AgNO_3 выделяет белый осадок Ag_2CO_3 , растворимый в кислотах. При действии HCl образуется AgCl . При кипячении Ag_2CO_3 разлагается на Ag_2O и CO_2 .

3. Кислоты разлагают карбонаты с выделением CO_2 ,



Выделение CO_2 можно обнаружить по помутнению известковой или баритовой воды, т. е. насыщенных растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Помутнение этих растворов при действии CO_2 происходит вследствие образования осадков CaCO_3 или BaCO_3 , например:



Реакцию можно выполнять в приборах, показанных на рис. 23 (см. стр. 52) или на рис. 55. Если применяется прибор, изображенный на рис. 55, в склянку помещают немного твердого вещества или 5—8 капель исследуемого раствора и приливают примерно равный объем 2 н. раствора HCl . Сейчас же неплотно вставляют пипетку с 1—2 каплями известковой воды*. После этого пробку с пипеткой вдвигают глубже в горло склянки, чтобы капля известковой воды несколько поднялась по трубке (что свидетельствует о герметичности прибора).

Склянку держат против света и, слегка постукивая по нижней части ее пальцем, наблюдают помутнение известковой воды. Оно скоро исчезает вследствие образования растворимой в воде кислой соли:



Помутнение можно, однако, вызвать снова, прибавляя в пипетку еще раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Вместо описанного выше простейшего прибора для обнаружения CO_2 можно применять более сложные приборы, дающие более надежные результаты. К числу их относится, например, прибор Шуго (рис. 56). В пробирку 1 помещают по

* Известковая вода должна быть свежеприготовленной и совершенно прозрачной. Пригодность известковой воды необходимо проверить, пропуская при помощи трубки через несколько капель ее воздух, выдыхаемый изо рта. Вместо известковой воды можно также применять баритовую воду. Однако ее нужно тщательно защищать от соприкосновения с воздухом, иначе она может довольно сильно помутнеть и в отсутствие CO_3^{2-} в исследуемом растворе.



Рис. 55. Прибор для обнаружения CO_2 и SO_2 .

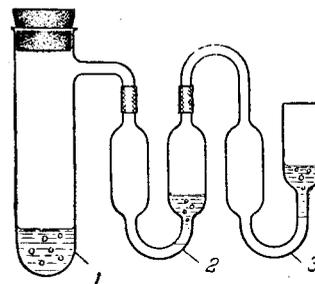


Рис. 56. Прибор Шуго для обнаружения CO_2 и SO_2 : 1—пробирка; 2—поглотительная трубка; 3—трубка со щелочью.

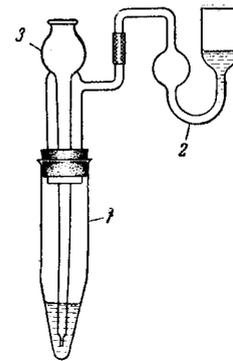


Рис. 57. Прибор для обнаружения CO_2 и SO_2 : 1—пробирка; 2—трубка с известковой водой; 3—воронка.

несколько капель исследуемого раствора и 2 н. раствор HCl . Пробирку сейчас же плотно закрывают пробкой и нагревают на водяной бане. Образующийся при реакции CO_2 пропускают через несколько капель известковой воды, помещенной в поглотительную трубку 2. Присоединяемая к ней трубка 3 содержит едкую щелочь, защищающую раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от действия CO_2 воздуха.

Прибор, предложенный В. Н. Алексеевым, показан на рис. 57. Образование CO_2 в этом приборе происходит в пробирке 1 при нагревании в течение 1—2 мин на водяной бане. Если помутнения известковой воды в трубке 2 не происходит, то в пробирку 1 наливают воду через воронку 3 до самого верха воронки. Таким

путем легко обнаружить выделение CO_2 , даже если объем его очень мал. Вытеснять CO_2 необходимо, не снимая прибора с бани, иначе при охлаждении его через раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ будет просасываться наружный воздух, содержащий CO_2 . Чтобы избежать этого, можно присоединить к прибору дополнительную трубку со щелочью, как это сделано в приборе Шуго. Воду при вытеснении CO_2 (для уменьшения его растворимости) лучше употреблять горячую*.

4. Обнаружение CO_3^{2-} в присутствии SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Присутствие SO_3^{2-} или $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ мешает обнаружению CO_3^{2-} , так как SO_2 , выделяющийся при действии кислот на сульфиты и тиосульфаты при поглощении раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$, может дать белый осадок CaSO_3 . Обнаружив данные анионы, необходимо их окислить. Для этого перед прибавлением H_2SO_4 к раствору прибавляют избыток (4—6 капель) раствора H_2O_2 . Затем опыт ведут, как описано выше (п. 3). Перекись водорода можно заменить и другими окислителями, например KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т. п.

* Перед употреблением обоих описанных выше приборов нужно тщательно промывать отдельные их части. Поглотительные трубки 2 промывают сначала разбавленной HCl , а затем дистиллированной водой.

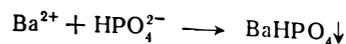
§ 98. Реакции PO_4^{3-} -ионов

Фосфат-ион PO_4^{3-} является анионом ортофосфорной кислоты H_3PO_4 , представляющей собой кислоту средней силы. Как трехосновная кислота, она дает три ряда солей:

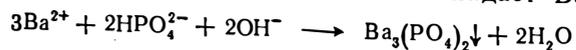
Фосфаты: Na_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, AlPO_4 и др.
 Гидрофосфаты: Na_2HPO_4 , CaHPO_4 и др.
 Дигидрофосфаты: NaH_2PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и др.

Из солей фосфорной кислоты в воде растворимы соли щелочных металлов и аммония, а также дигидрофосфаты щелочноземельных металлов, например $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Остальные соли нерастворимы в воде, но растворяются в минеральных кислотах, а многие также и в уксусной кислоте. Нерастворимы в уксусной кислоте FePO_4 и AlPO_4 . Соль висмута BiPO_4 малорастворима в разбавленной (0,5 н.) HNO_3 . Фосфаты щелочных металлов имеют сильнощелочную реакцию. Так, вычисление для 0,1 М раствора Na_3PO_4 дает $\text{pH} \approx 12$. При той же концентрации раствор Na_2HPO_4 имеет $\text{pH} \approx 9,98$, а раствор NaH_2PO_4 имеет $\text{pH} \approx 4,7$ (см. табл. 15, стр. 265). Ион PO_4^{3-} бесцветен.

1. Хлорид бария BaCl_2 образует с раствором Na_2HPO_4 белый осадок BaHPO_4 , растворимый в кислотах:



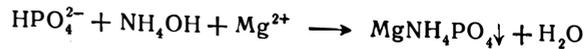
Если вести реакцию в присутствии щелочей или NH_4OH , ион HPO_4^{2-} превращается в PO_4^{3-} и в осадок выпадает $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$:



Осадок относится к кислотам так же, как и BaHPO_4 .

2. Нитрат серебра AgNO_3 образует желтый осадок Ag_3PO_4 , растворимый в HNO_3 и NH_4OH . Напомним, что очень сходный с PO_4^{3-} ион AsO_4^{3-} образует с Ag^+ шоколадно-бурый осадок Ag_3AsO_4 .

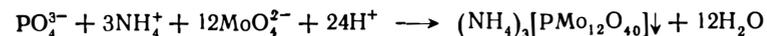
3. Магнезиальная смесь, т. е. смесь MgCl_2 с NH_4OH и NH_4Cl выделяет белый кристаллический осадок MgNH_4PO_4 :



Эта реакция рассматривалась при изучении Mg^{2+} (см. § 28). Подобный же осадок в этих условиях образует и ион AsO_4^{3-} (см. § 77). Ион AsO_4^{3-} не дает осадка с магнезиальной смесью, если концентрация его не слишком велика.

4. Молибденовая жидкость, т. е. раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в HNO_3 , образует с фосфатами характерный жел-

тый кристаллический осадок фосфомолибдата или, по современной номенклатуре, 12-молибдофосфата аммония:



Осадок представляет собой аммонийную соль 12-молибдофосфорной гетерополиокислоты $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$.

Осадок фосфомолибдата аммония растворяется в избытке фосфата. Поэтому *реагент необходимо прибавлять в большом избытке*. Напомним, что арсеномолибдаты также растворяются в избытке AsO_4^{3-} .

К 1—2 каплям раствора фосфата прибавляют 8—10 капель молибденовой жидкости и слегка нагревают (до 40—50° С). Если нужно, выдерживают некоторое время.

Чувствительность реакции повышается при добавлении твердого NH_4NO_3 (влияние одноименных ионов NH_4^+ , понижающих растворимость осадка).

Присутствие в растворе восстановителей, например SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} и т. д., мешает реакции, так как они восстанавливают Mo^{VI} до молибденовой сини (смеси соединений молибдена различной степени окисления). Эти восстановители могут восстанавливать и гетерополианионы $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ до гетерополисини, в которой молибден находится в низшей степени окисления. В растворе также не должно быть больших количеств хлоридов. Для окисления восстановителей и удаления части Cl^- следует прокипятить 1—2 капли раствора с 2—3 каплями 6 н. раствора HNO_3 и с полученным раствором проделать описанную выше реакцию.

5. Бензидин $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$. Как указывалось, при рассмотрении комплексных соединений, ион молибдена(VI), связанный в комплекс с AsO_4^{3-} или PO_4^{3-} , обладает повышенной реакционной способностью и может окислять такие вещества, которые молибдатами не окисляются. К подобным веществам относится, например, неоднократно применявшийся нами бензидин $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$, образующий продукт окисления синего цвета; синий цвет имеет и получающаяся при реакции гетерополисинь. Это, а также то обстоятельство, что одна молекула фосфата связывает и, следовательно, активизирует 12 молекул MoO_3 , делает реакцию с бензидином весьма чувствительной.

Гетерополианион молибдена(VI) обладает повышенной окислительной способностью по сравнению с другими комплексными ионами молибдена(VI).

Выполнять реакцию удобнее всего капельным методом. На кусочек беззольного фильтра наносят каплю кислого исследуемого на PO_4^{3-} раствора, а затем по одной капле (одну за другой) азотнокислого раствора молибдата аммония и бензидина. Для

понижения кислотности раствора влажное пятно выдерживают в парах аммиака или обрабатывают каплей раствора CH_3COONa . В присутствии PO_4^{3-} появляется синяя окраска, интенсивность которой зависит от концентрации PO_4^{3-} .

В таких условиях AsO_4^{3-} не реагирует, поскольку образование $(\text{NH}_4)_3[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}]$ на холоду происходит чрезвычайно медленно. Однако аналогичную (но растворимую в воде) соль образует также SiO_3^{2-} , присутствие небольших количеств которого всегда возможно вследствие извлечения растворами следов силикатов из стекла посуды. Поэтому опыт лучше вести в присутствии винной кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, которая препятствует образованию молибденкремневой и молибденомышьяковой кислот. Молибденоформная кислота образуется и в присутствии винной кислоты.

Обнаружение PO_4^{3-} этим методом ведется, как описано выше, с той разницей, что в качестве реагента применяется раствор молибдата аммония, содержащий винную кислоту. Перед тем как прибавлять CH_3COONa (или действовать NH_3) полезно для ускорения реакции влажное пятно подержать над нагретой проволочной сеткой.

Реакция позволяет обнаружить 1,5 мкг PO_4^{3-} в присутствии 500-кратного количества кремневой кислоты. Предельное разбавление 1 : 33 000.

Ход анализа смеси PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} и AsO_3^{3-}

Обнаружение PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} и AsO_3^{3-} при совместном присутствии можно вести, как описано ниже.

1. Отделение AsO_4^{3-} и PO_4^{3-} от AsO_3^{3-} . К 5—8 каплям исследуемого раствора прибавляют 3 капли 2 н. раствора NH_4Cl и NH_4OH до щелочной реакции ($\text{pH} \approx 9$), после чего действуют 4—5 каплями раствора соли магния. Если осадок выпадает не сразу, стенки пробирки протирают стеклянной палочкой. Через 15 мин выпавший осадок, содержащий $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$, MgNH_4PO_4 и другие соли магния*, отделяют центрифугированием, промывают водой, содержащей несколько капель NH_4OH (для понижения растворимости осадка), и исследуют по п. 2.

Центрифугат исследуют по п. 3.

2. Обнаружение AsO_4^{3-} и PO_4^{3-} . Осадок растворяют в нескольких каплях 2 н. раствора CH_3COOH и в отдельных порциях раствора обнаруживают ионы AsO_4^{3-} и PO_4^{3-} .

1) Ион AsO_4^{3-} . К подкисленной равным объемом концентрированной (12 н.) HCl порции раствора прибавляют 1 каплю рас-

* Образовавшиеся вследствие присутствия других анионов в растворе.

твора KI и несколько капель бензола C_6H_6 . Появление при взбалтывании фиолетовой окраски бензольного слоя (выделение I_2) указывает на присутствие * AsO_4^{3-} .

2) Ион PO_4^{3-} . С каплей раствора проводят капельную реакцию на PO_4^{3-} с $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в присутствии винной кислоты (см. § 98, п. 5).

Вместо этой реакции при отсутствии AsO_4^{3-} можно обнаружить PO_4^{3-} действием молибденовой жидкости в присутствии HNO_3 (см. § 98, п. 4).

3. Обнаружение AsO_3^{3-} . Раствор, полученный после отделения AsO_4^{3-} и PO_4^{3-} по п. 1, подкисляют несколькими каплями 2 н. раствора HCl , нагревают и пропускают в него H_2S . Быстрое выпадение желтого осадка ** As_2S_3 , растворимого в NH_4OH и снова выпадающего при подкислении раствора, указывает на присутствие иона AsO_3^{3-} .

§ 99. Реакции $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$ - и VO_2^- -ионов

Свободная борная (ортоборная) кислота H_3BO_3 представляет собой твердое кристаллическое вещество белого цвета, довольно хорошо растворимое в воде; она принадлежит к числу самых слабых кислот.

Соли борной кислоты, бораты, отвечают по составу не ортоборной, а метаборной кислоте HBO_2 или тетраборной кислоте $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

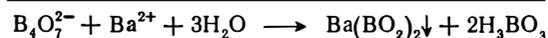
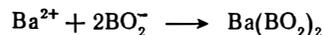
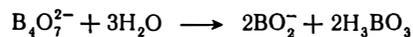
Из боратов растворимы в воде лишь соли щелочных металлов. Важнейшим из них является тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, называемый бурой. Как соли весьма слабой кислоты, все растворимые метабораты в водных растворах сильно гидролизуются и имеют щелочную реакцию ($\text{pH} \approx 11$). Нерастворимые в воде бораты растворяются в кислотах. Растворы боратов бесцветны.

1. Хлорид бария BaCl_2 образует с не слишком разбавленным раствором $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ белый осадок метабората бария $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$, растворимый в кислотах.

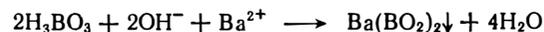
* В присутствии окислителей (NO_2^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^-), которые могут соосаждаться с $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$, эта реакция не надежна. В таких случаях следует, подкислив часть раствора равным объемом концентрированной HCl , пропускать H_2S . Желтый осадок As_2S_3 укажет на присутствие AsO_3^{3-} .

** Очень медленное выпадение осадка As_2S_3 может быть следствием неполноты осаждения AsO_3^{3-} в виде $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ (медленное восстановление AsO_4^{3-} до AsO_3^{3-} и осаждение его сероводородом).

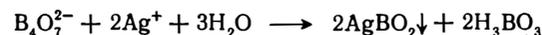
Образование его можно представить уравнениями:



Как видно из уравнения реакции, в осадок выделяется лишь половина присутствующего в растворе метаборат-иона. Для полного осаждения его реакцию следует проводить в щелочной среде:



2. Нитрат серебра AgNO_3 дает белый осадок AgVO_2 , растворимый в HNO_3 и NH_4OH :



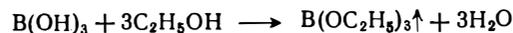
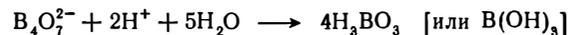
3. Реакция с куркумовой бумагой. Наносят на куркумовую бумагу каплю подкисленного раствора бората и высушивают ее. При этом появляется пятно буро-красного цвета, не меняющегося от действия кислот. При действии щелочей пятно становится зеленовато-черным или (при очень разбавленных растворах) фиолетовым.

4. Окрашивание пламени. Летучие соединения бора окрашивают бесцветное пламя горелки в зеленый цвет. Вследствие нелетучести боратов реакцию проводят одним из следующих способов.

1) В тигле выпаривают* досуха 5—6 капель раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, после охлаждения сухой остаток соскабливают стеклянной лопаткой, тщательно смешивают с порошком CaF_2 и смачивают смесь 2—3 каплями концентрированной H_2SO_4 . При этом образуется настолько летучее соединение бора (BF_3), что если немного полученной смеси поднести на стеклянной палочке к пламени, не касаясь его, то через некоторое время край пламени окрасится в зеленый цвет.

2) В тигле выпаривают 4—5 капель раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Сухой остаток после охлаждения обрабатывают 3—4 каплями концентрированной H_2SO_4 , 5—6 каплями этилового (или метилового) спирта, хорошо перемешивают и зажигают. Пламя горящего спирта окрашивается по краям в зеленый цвет.

Реакция идет по уравнению:



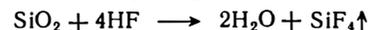
* Свободная H_3BO_3 улетучивается с парами воды, поэтому нельзя выпаривать кислые растворы боратов, их необходимо предварительно подщелачивать NaOH .

Образующийся борно-этиловый эфир $\text{V}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ является весьма летучим соединением и поэтому окрашивает пламя в характерный зеленый цвет.

§ 100. Реакции F^- -ионов

Ион F^- является анионом фтористоводородной* кислоты HF , представляющей собой летучую жидкость, кипящую при $19,4^\circ\text{C}$. Пары ее обладают резким запахом и *сильно ядовиты*. В отличие от остальных галогеноводородных кислот, HF кислота средней силы. Особенность ее заключается в неспособности F^- окисляться под действием химических реагентов до свободного F_2 , так как фтор является наиболее сильным из всех известных окислителей. Другое отличие от этих кислот состоит в том, что фторид серебра AgF хорошо растворим в воде, в то время как AgCl , AgBr и AgI в ней практически нерастворимы.

Характерной особенностью HF является ее способность взаимодействовать с SiO_2 и силикатами с выделением газообразного фторида кремния SiF_4 , например:



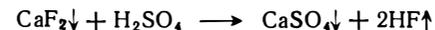
Фториды щелочных металлов и аммония, а также серебра, алюминия, олова и ртути в воде растворимы. Фториды щелочноземельных металлов, свинца, меди и цинка практически нерастворимы. Реакция растворов фторидов близка к нейтральной. Ион F^- бесцветен.

1. Хлорид бария BaCl_2 дает с F^- объемистый белый осадок BaF_2 , растворимый в избытке минеральной кислоты и в солях аммония**.

2. Хлорид кальция CaCl_2 образует белый осадок CaF_2 мало растворимый в минеральных кислотах и нерастворимый в уксусной кислоте.

3. Образование SiF_4 . Помещают в *сухую* пробирку прибора, изображенного на рис. 22 (см. стр. 52), небольшое количество (объемом с рисовое зерно) сухого фторида (например, CaF_2) и обрабатывают его несколькими каплями концентрированной H_2SO_4 . Затем вносят в пробирку в ушке проволочки каплю воды и выдерживают. Вода мутнеет вследствие образования осадка кремневой кислоты.

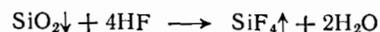
Фторид реагирует сначала с H_2SO_4 :



* Водный раствор фтористого водорода называют плавиковой кислотой.

** Растворение идет под действием кислоты, образовавшейся в результате гидролиза аммонийной соли.

Получающийся фтористый водород действует на силикаты стекла пробирки, образуя соли кремнефтористоводородной кислоты H_2SiF_6 и газообразный фторид кремния SiF_4 . Состав обыкновенного стекла приблизительно отвечает формуле $Na_2SiO_3 \cdot CaSiO_3 \cdot 4SiO_2$, поэтому происходящую реакцию можно представить уравнением:



Более полное уравнение этой реакции таково:



Образовавшийся SiF_4 , реагируя с находящейся в ушке проводочки водой, гидролизует и дает гель ортокремневой кислоты:

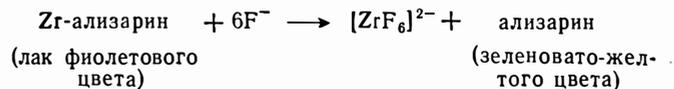


Образование ортокремневой кислоты является причиной помутнения капли. Это наиболее характерная реакция F^- .

При обнаружении F^- таким способом раствор следует предварительно выпарить досуха. Вместо этого можно сначала осадить F^- действием $CaCl_2$ в присутствии CH_3COOH , осадок CaF_2 отделяют центрифугированием, *тщательно высушивают* и исследуют на F^- , как описано выше.

4. Ализарин и нитрат циркония (IV). Если каплю раствора ализарина смешать с каплей раствора соли циркония (IV), образуется осадок циркон-ализаринового лака, окрашенный в фиолетовый цвет.

Если затем к полученной смеси прибавить немного фторида, то ионы циркония (IV) будут связаны в более устойчивый комплекс $[ZrF_6]^{2-}$. Вследствие этого фиолетовая окраска циркон-ализаринового лака исчезает и появляется зеленовато-желтая окраска ализарина. Схематически реакцию можно представить следующим образом:



Фосфаты и оксалаты мешают реакции.

5. **Микрорентгенографическая реакция.** К капле исследуемого раствора, подкисленного соляной кислотой, прибавляют немного твердой кремневой кислоты и затем крупинку $NaCl$. Образуются кристаллы $Na_2[SiF_6]$ (рис. 58), окрашенные в бледно-розовый цвет. Предельное разбавление 1 : 2500.

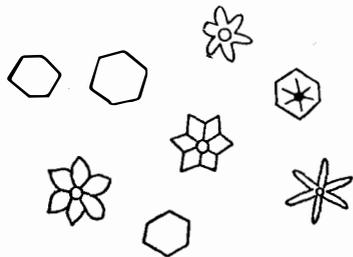


Рис. 58. Кристаллы $Na_2[SiF_6]$.

§ 101. Реакции SiO_3^{2-} -ионов

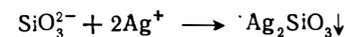
В природных условиях существуют и могут быть получены искусственно весьма разнообразные соединения кремния, называемые силикатами. Они представляют собой соли различных кремневых кислот, состав которых может быть выражен общей формулой $mSiO_2 \cdot nH_2O$.

В большинстве случаев кремневые кислоты не удается выделить в чистом виде, и о существовании их приходится заключать лишь на основании наличия соответствующих солей. Из них растворимы в воде лишь соли щелочных металлов метакремневой кислоты Na_2SiO_3 и K_2SiO_3 , называемые «растворимыми стеклами». Водные 0,1 н. растворы их вследствие гидролиза имеют сильнощелочную реакцию ($pH > 12$). Некоторые нерастворимые в воде силикаты разлагаются минеральными кислотами с образованием свободных кремневых кислот; другие, наоборот, таким путем не разлагаются. Нерастворимые в воде и неразлагаемые кислотами силикаты могут быть переведены в раствор сплавлением со смесью Na_2CO_3 и K_2CO_3 , причем образуются растворимые силикаты щелочных металлов.

Растворы силикатов бесцветны.

1. **Хлорид бария $BaCl_2$** дает с SiO_3^{2-} белый осадок $BaSiO_3$. Кислоты разлагают его с образованием студенистого осадка, являющегося смесью различных кремневых кислот.

2. **Нитрат серебра $AgNO_3$** выделяет из растворов силикатов желтый осадок Ag_2SiO_3 , растворимый в HNO_3 :

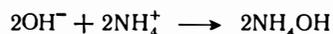
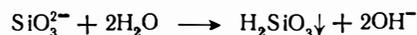


3. **Разбавленные кислоты** при медленном прибавлении к очень разбавленным растворам силикатов выделяют белый студенистый осадок (гель) кремневых кислот. Иногда все содержимое пробирки превращается в студень. При быстром прибавлении избытка кислоты, особенно к разбавленным растворам силиката, осадок выпадает не сразу, либо не выпадает в течение очень долгого времени. При этом кремневые кислоты остаются в растворе в виде коллоида (золя). Частично коллоидный раствор получается и при образовании студня. Поэтому осаждение кремневых кислот при действии кислот не может быть полным.

Для полного выделения кремневых кислот раствор несколько раз выпаривают досуха с концентрированной HCl . При этом кремневые кислоты обезвоживаются и переходят в практически нерастворимое состояние и после обработки остатка подкисленной водой могут быть отделены центрифугированием.

4. **Соли аммония** выделяют из растворов силикатов кремневую кислоту полнее, чем кислоты. Течение этой реакции является

следствием нарушения равновесия гидролиза силиката и коагуляции силиката NH_4^+ -ионами соли аммония:



Если на холоду осадок не выпадает, раствор нагревают несколько минут на водяной бане.

Следует иметь в виду, что алюминаты при нагревании с NH_4Cl дают осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$, по виду очень похожий на осадок кремневых кислот. Точно так же соединения олова и сурьмы при действии NH_4Cl выделяют аналогичные осадки гидроокисей. Поэтому во избежание ошибки рекомендуется делать поверочную реакцию на SiO_3^{2-} . Для этого часть исследуемого раствора досуха выпаривают, сухой остаток переносят на фильтр и обрабатывают 0,5%-ным уксуснокислым раствором красителя метиленового голубого. После промывания холодной водой остается студенистый осадок кремневой кислоты, окрашенный метиленовым голубым в синий цвет.

5. Микрорекристаллоскопическая реакция. Крупинку исследуемого вещества растворяют во фтористоводородной кислоте (или обрабатывают раствором NH_4F в HCl) на предметном стекле, покрытом слоем парафина (или на фотопленке, с которой удален светочувствительный слой). В полученный раствор вносят крупинку NaCl . В присутствии кремния образуются кристаллы $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ (см. рис. 58). Предельное разбавление 1:20000.

§ 102. Реакции $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов

Оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ является анионом щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Свободная щавелевая кислота — вещество белого цвета, кристаллизующееся с двумя молекулами кристаллизационной воды. Она хорошо растворима в воде и является двухосновной кислотой средней силы. При умеренном нагревании легко возгоняется. Сильное прокалывание вызывает разложение ее на H_2O , CO_2 и CO . Из солей $\text{H}_2\text{O}_2\text{O}_4$ (оксалатов) растворимы лишь соли щелочных металлов и магния. Остальные оксалаты малорастворимы в воде, но растворяются в минеральных кислотах.

Для щавелевой кислоты характерна ее способность образовывать комплексные анионы с Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} и некоторыми другими, например $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ и т. д.

Анион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ бесцветен.

1. Хлорид бария BaCl_2 дает с $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ белый осадок BaC_2O_4 , растворимый в минеральных кислотах и (при кипячении) в уксусной кислоте.

2. Нитрат серебра AgNO_3 осаждает белый творожистый осадок $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, растворимый в HNO_3 и NH_4OH .

3. Соли кальция (Ca^{2+}) осаждают $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в виде белого осадка CaC_2O_4 , растворимого в минеральных кислотах, но *нерастворимого в уксусной кислоте*. Отношение к уксусной кислоте отличает CaC_2O_4 от солей кальция всех других изучаемых анионов, за исключением CaF_2 (и CaSO_4 , который может образоваться в случае большой концентрации ионов SO_4^{2-} в растворе).

4. Перманганат калия KMnO_4 в кислой среде окисляет $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ до CO_2 :

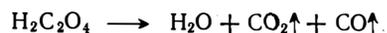


Реакцию ведут при нагревании раствора до 70—80°C. Течение реакции легко заметить по обесцвечиванию перманганата, прибавляемого по каплям к нагретому кислому исследуемому раствору. Обесцвечивание обычно начинается не сразу. Прибавление 1—2 капель раствора MnSO_4 каталитически ускоряет реакцию. Так как обесцвечивать (т. е. восстанавливать) KMnO_4 способны и другие восстановители, например сульфиды, сульфиты, тиосульфаты, нитриты, то, обнаруживая этой реакцией $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, его отделяют от восстановителей осаждением CaCl_2 в присутствии CH_3COOH .

Для этого, взяв в пробирку несколько капель исследуемого раствора, *слегка* подщелачивают его NaOH . Устранив таким образом возможно присутствующие в растворе сильные кислоты, которые помешали бы осаждению CaC_2O_4 , подкисляют раствор уксусной кислотой до pH 4—5. К уксуснокислому раствору прибавляют избыток раствора CaCl_2 и несколько минут нагревают. Отцентрифугировав осадок солей кальция, *тщательно* промывают его горячей водой (для удаления остатков раствора, возможно содержащего отделяемые восстановители) и обрабатывают при нагревании 2 н. H_2SO_4 . Отделив осадок, к полученному раствору добавляют 1 каплю MnSO_4 и, нагрев на водяной бане, прибавляют по каплям 0,01 н. раствор перманганата. Обесцвечивание его указывает на присутствие $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. В щелочной среде окисление $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ перманганатом хотя и происходит, но протекает весьма медленно, так что по отрицательному результату реакции нельзя судить об отсутствии $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

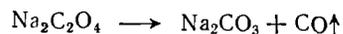
5. Концентрированная серная кислота при нагревании отнимает от щавелевой кислоты воду, причем выделяются равные

объемы CO_2 и окиси углерода CO . Окись углерода при зажигании горит синим пламенем:



6. Резорцин * $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, растворенный в 100-кратном по массе количестве концентрированной H_2SO_4 , при нагревании с сухими оксалатами до появления «дыма» SO_3 дает характерное синее окрашивание.

7. Прокаливание вызывает разложение оксалатов с незначительным обугливанием. Оксалаты щелочных металлов и бария образуют при этом соответствующие карбонаты и окись углерода, например:



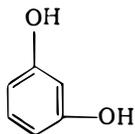
Оксалаты железа, никеля, кобальта, меди и благородных металлов образуют при прокаливании свободные металлы, а остальные оксалаты — окиси металлов.

Оксалаты способны образовывать комплексы с рядом катионов, которые вследствие этого могут оказаться не обнаруженными, поэтому, оксалаты необходимо перед анализом катионов удалять из анализируемого вещества. Удаление может быть достигнуто либо нагреванием соответствующего твердого вещества при доступе воздуха, либо повторной обработкой его смесью концентрированной серной и азотной кислот. Такую обработку ведут при нагревании до появления «дыма» SO_3 и повторяют несколько раз до отрицательной реакции на $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Понятно, Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} и частично Ca^{2+} при этой операции осаждаются в виде малорастворимых сульфатов; их переводят в раствор и исследуют.

ВТОРАЯ ГРУППА АНИОНОВ

В состав II группы анионов входят Cl^- (хлорид-ион), Br^- (бромид-ион), I^- (йодид-ион), S^{2-} (сульфид-ион), SCN^- (роданид-ион), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ [гексацианоферрат(II), или ферроцианид-ион], $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ [гексацианоферрат(III), или феррицианид-ион], или CN^- (цианид-ион), BrO_3^- (бромат-ион), IO_3^- (иодат-ион), ClO^- (гипохлорит-ион) и др.

* Структурная формула резорцина:



Эти анионы осаждаются Ag^+ в слабо азотнокислом растворе, так как образуемые ими соли серебра* нерастворимы в разбавленной (2 н.) HNO_3 .

В отличие от анионов II группы, соли серебра, образованные анионами III группы, а также SO_4^{2-} и F^- , растворимы в воде, образованные же остальными анионами I группы — растворимы в разбавленной HNO_3 .

Следовательно, групповым реагентом II группы анионов является AgNO_3 в присутствии разбавленной HNO_3 .

Ионы S^{2-} окисляются азотной кислотой до серы (или даже до SO_4^{2-}), поэтому при испытании на присутствие анионов II группы ее групповым реагентом следует подкислять азотной кислотой не исследуемый раствор, а раствор нитрата серебра.

Соли бария анионов II группы растворимы в воде. Поэтому, в отличие от анионов I группы, анионы II группы не осаждаются BaCl_2 . В водных растворах анионы II группы бесцветны, за исключением $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

§ 103. Реакции Cl^- -ионов

Хлорид-ион Cl^- является анионом соляной кислоты HCl . Она представляет собой раствор газообразного хлористого водорода в воде и относится к числу самых сильных минеральных кислот. Растворы хлоридов, образованных взаимодействием HCl с сильными основаниями, например NaCl , CaCl_2 и другими, имеют поэтому нейтральную реакцию, а растворы солей со слабыми основаниями — кислую реакцию. Сказанное в полной мере относится к бромидам и иодидам, поскольку HBr и HI такие же сильные кислоты, как и HCl .

Из хлоридов малорастворимы в воде AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , а также основные соли висмута, сурьмы и олова. Остальные хлориды хорошо растворимы.

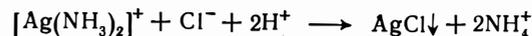
1. Нитрат серебра AgNO_3 дает с Cl^- белый творожистый осадок AgCl . На свету осадок становится серо-фиолетовым, а затем чернеет (разложение).

Как малорастворимая соль сильной кислоты, AgCl нерастворим в кислотах, например в HNO_3 ; однако он легко растворяется при действии веществ, способных связывать Ag^+ в комплекс, например NH_4OH , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KCN . В случае NH_4OH реакция идет по уравнению:



* Сульфид серебра Ag_2S растворяется в HNO_3 при нагревании.

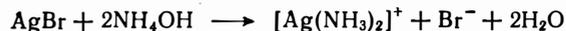
При подкислении раствора AgCl снова выпадает в осадок (см. § 51):



В отличие от AgCl ($\text{ПР} = 1,78 \cdot 10^{-10}$), AgI имеет гораздо меньшее произведение растворимости ($8,3 \cdot 10^{-17}$) и практически нерастворим в аммиаке. AgBr ($\text{ПР} = 5,3 \cdot 10^{-13}$) и AgSCN ($\text{ПР} = 1,1 \cdot 10^{-12}$) растворяются в нем в незначительной степени. Но и эту незначительную растворимость бромида и роданида серебра легко понизить до ничтожной величины, если употреблять в качестве реагента раствор карбоната аммония* (12%-ный), представляющий собой вследствие гидролиза аммонийную буферную смесь с $\text{pH} \approx 9,2$.

При энергичном взбалтывании с этим раствором осадка рассматриваемых солей серебра происходит растворение хлорида серебра, а бромид и роданид серебра почти совсем не растворяются. Если не растворившийся осадок отцентрифугировать, а к полученному прозрачному центрифугату** прибавить несколько капель раствора KBr , то при наличии в исходном растворе Cl^- концентрация Ag^+ в аммиачном растворе станет достаточной для того, чтобы ПР_{AgBr} оказалось сильно превышенным. Поэтому в растворе появится обильная желтовато-белая муть AgBr ; ее образование и является признаком присутствия Cl^- . При его отсутствии раствор вследствие малой растворимости в карбонате аммония бромида и роданида серебра остается почти прозрачным (вернее, появляется едва заметное помутнение жидкости)***.

Для растворения AgCl можно употреблять также специальную смесь, содержащую 0,25 М NH_4OH , 0,25 М KNO_3 и 0,01 М AgNO_3 в 1 л. Имеющиеся в ней, кроме NH_4OH , ионы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, являются одним из продуктов реакции, происходящей при растворении в аммиаке галогенидов серебра:



и поэтому понижают их растворимость, т. е. смещают равновесие реакции влево. Такая смесь, достаточно хорошо растворяя AgCl , почти не растворяет AgBr . Следовательно, если действовать ею на смесь AgCl , AgBr и AgI , то в раствор перейдет только AgCl , в котором он может быть обнаружен после отделения нерастворившегося остатка путем подкисления центрифугата азот-

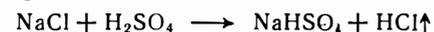
* Для данной реакции нельзя пользоваться раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, содержащим аммиак.

** Если центрифугат мутный, нужно добиться его прозрачности фильтрованием.

*** Чтобы с уверенностью судить о результатах реакции, необходимо проделать ее: а) со смесью AgCl , AgBr и AgSCN ; б) со смесью AgBr и AgSCN (без AgCl) и сравнить интенсивность помутнения в том и другом случае.

ной кислотой. Если в осадке присутствует AgSCN , для обнаружения Cl^- лучше применять в качестве растворителя $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

2. **Концентрированная H_2SO_4** при действии на сухие хлориды, например NaCl или KCl , выделяет из них газообразный HCl (запах, покраснение влажной синей лакмусовой бумаги, поднесенной к отверстию пробирки):



3. **Действие окислителей.** Свободный Cl_2 — очень сильный окислитель. Значение стандартного потенциала пары $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ составляет +1,36 в. Ионы Cl^- — слабый восстановитель. Но при действии окислителей с еще большими потенциалами ионы Cl^- окисляются до Cl_2 .

К таким окислителям относятся, например, KMnO_4 , PbO_2 и KClO_3 в кислой среде. Иногда оказывается возможным окислить Cl^- , действуя окислителями с меньшими потенциалами, чем у хлора, если соответственно подобрать концентрации реагирующих веществ. Так, если к раствору хлорида прибавить несколько капель концентрированной H_2SO_4 , немного твердой MnO_2 ($E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,23$ в) и нагреть, выделяется Cl_2 (запах, посинение иодид-крахмальной бумаги*, поднесенной к отверстию пробирки). Уравнение реакции:



Течение реакции в данном направлении объясняется большой концентрацией H^+ в растворе, сильно повышающей равновесный потенциал пары $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$.

Поскольку стандартные потенциалы пар $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ (+1,09 в) и $\text{I}_2/2\text{I}^-$ (+0,54 в) меньше, чем у пары $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$, все окислители, окисляющие ионы Cl^- до Cl_2 , должны тем более окислять I^- и Br^- с выделением I_2 и Br_2 . Следует отметить, что, являясь одним из слабейших восстановителей, анион Cl^- не способен восстанавливать KMnO_4 до $\text{MnO}(\text{OH})_2$ в щелочной среде.

4. **Бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и серная кислота.** В сухую склянку прибора, изображенного на рис. 22 (см. стр. 52), помещают небольшое количество (равное по объему приблизительно половине рисового зерна) твердого хлорида натрия (NaCl), тщательно смешанного с примерно тройным объемом мелкого порошка $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Смесь смачивают 4—5 каплями концентрированной H_2SO_4 ; помещают в ушке проволоки каплю 2 н. раствора NaOH и осторожно закрывают склянку пробкой, не касаясь стенок склянки проволокой.

* Так называется фильтровальная бумага, смоченная растворами крахмала и KI . При взаимодействии KI с Cl_2 образуется I_2 , дающий с крахмалом синее окрашивание.

Нагревают содержимое склянки, погрузив ее в стакан или чашку с горячей водой. При этом происходят следующие реакции.

1) При действии $K_2Cr_2O_7$ на хлорид в присутствии H_2SO_4 образуется летучее соединение хрома, так называемый хлорид хрома CrO_2Cl_2 :



2) Выделившийся CrO_2Cl_2 реагирует с раствором щелочи, образуя хромат:



Через несколько минут осторожно вынимают проволочку из пробирки и находящуюся в ушке каплю смывают в другую пробирку 2—3 каплями 2 н. раствора H_2SO_4 . Добавив несколько капель амилового спирта, действуют каплей H_2O_2 и сразу же взбалтывают. Образование синего кольца H_2CrO_6 указывает на присутствие CrO_4^{2-} .

Можно также каплю раствора, находящегося в ушке проволочки, перенести в пробирку с 2—3 каплями 2 н. раствора CH_3COOH и подействовать каплей раствора $BaCl_2$. Образование желтого осадка (мути) $BaCrO_4$ указывает на присутствие CrO_4^{2-} .

При отсутствии фторидов хром может улетучиваться только в виде CrO_2Cl_2 , поэтому, обнаружив в капле ионы CrO_4^{2-} , можно заключить, что в исследуемом веществе присутствуют хлориды (Cl^- -ионы).

Фториды в условиях опыта образуют жидкий (но летучий) фторид хрома CrO_2F_2 и потому мешают реакции. Ионы Br^- и I^- ей не мешают.

Описанный опыт требует *весьма тщательного выполнения*, так как если в каплю попадает $K_2Cr_2O_7$ из реакционной смеси или со стенок пробирки, то ион Cl^- будет «переоткрыт». Рассмотренная реакция наряду с описанной в п. 1 применяется для обнаружения Cl^- в присутствии Br^- и I^- .

§ 104. Реакции Br^- -ионов

Ион Br^- является анионом бромистоводородной кислоты HBr , представляющей собой, подобно HCl , раствор бромистого водорода в воде. HBr такая же сильная кислота, как и HCl . Из солей бромистоводородной кислоты — бромидов — нерастворимы в воде $AgBr$, Hg_2Br_2 и $PbBr_2$, т. е. соли, образованные теми же катионами, которые дают нерастворимые хлориды. Вообще бромиды очень близки по свойствам к хлоридам и отличаются от них главным образом несколько меньшей устойчивостью по отношению к действию окислителей.

1. **Нитрат серебра $AgNO_3$** дает с растворами бромидов бледно-желтый осадок $AgBr$, нерастворимый в HNO_3 . Осадок плохо растворим в NH_4OH и практически нерастворим в $(NH_4)_2CO_3$ и аммиачном растворе $AgNO_3$.

Бромид серебра легко разлагается при действии цинковой пыли в присутствии воды или 2 н. раствора H_2SO_4 :

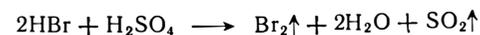


Образующееся серебро выпадает в виде черного осадка, а ионы Br^- переходят в раствор, где и могут быть обнаружены.

2. **Концентрированная H_2SO_4** при действии на твердые бромиды, например $NaBr$, выделяет газообразный бромистый водород:



В отличие от хлористого водорода, бромистый водород частично окисляется серной кислотой до свободного Br_2 , что заметно по буровой окраске выделяющихся газов:



3. **Действие окислителей.** Выше указывалось, что соответственно меньшей величине стандартного потенциала пары $Br_2/2Br^-$ ($E^0 = +1,09$ в) по сравнению со стандартным потенциалом пары $Cl_2/2Cl^-$ ($E^0 = +1,36$ в), ионы Br^- являются более сильными восстановителями, т. е. легче окисляются, чем ионы Cl^- . Поэтому все окислители, которые, подобно $KMnO_4$, $KClO_3$, PbO_2 , MnO_2 и т. д., окисляют (в кислой среде) Cl^- до Cl_2 , должны окислять и Br^- до Br_2 . Известны и такие окислители, которые не способны окислять Cl^- , но окисляют Br^- . Пример подобного окислителя, как видно из рассмотренной реакции, представляет собой концентрированная H_2SO_4 .

Таково же действие на растворы бромидов хлорной воды (водного раствора Cl_2) или гипохлорита натрия ($NaClO$). Для проведения этой характерной для Br^- реакции в пробирку помещают 1—2 капли раствора $NaBr$ и, подкислив их несколькими каплями 2 н. раствора H_2SO_4 , прибавляют 1—2 капли хлорной воды или раствора $NaClO$. Раствор при этом бурит вследствие выделения свободного Br_2 . Если к жидкости прибавить несколько капель хлороформа $CHCl_3$ или бензола * C_6H_6 , в которых Br_2 лучше растворим, чем в воде, и взболтать, слой растворителя окрашивается в характерный для брома оранжевый цвет. При избытке хлорной воды окраска переходит в желтоватую вследствие образования $BrCl$. Это одна из важнейших реакций Br^- .

* Бензол не должен содержать примеси непредельных соединений, обесцвечивающих растворы Br_2 . Хлороформ и бензол можно заменить четыреххлористым углеродом CCl_4 или сероуглеродом CS_2 .

Будучи, подобно иону Cl^- , весьма слабым восстановителем, анион Br^- не способен восстанавливать KMnO_4 до $\text{MnO}(\text{OH})_2$ в щелочной среде.

4. Фуксиновая проба. Органический краситель фуксин образует с NaHSO_3 бесцветный продукт присоединения; если на этот продукт подействовать свободным бромом, образуется новый бромзамещенный краситель, окрашенный в яркий красно-фиолетовый цвет. Поскольку элементный хлор или иод не вызывают окрашивания, реакция дает возможность обнаружить даже очень малые количества Br^- в присутствии Cl^- и I^- .

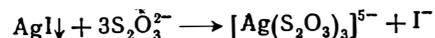
В пробирку помещают несколько капель 0,1%-ного водного раствора фуксина и обесцвечивают их, прибавляя твердый NaHSO_3 и 1—2 капли концентрированной (12 н.) HCl . Смачивают полученным раствором кусочек фильтровальной бумаги и прикрепляют его к внутренней поверхности верхнего часового стекла газовой камеры. На нижнее стекло помещают 2—3 капли исследуемого раствора и 4—5 капель 25%-ного раствора хромовой кислоты, после чего 10 мин нагревают камеру над отверстием кипящей водяной бани.

Свободный Br_2 , образующийся в результате окисления ионов Br^- хромовой кислотой, улетучиваясь, взаимодействует с реагентом, нанесенным на бумагу, которая более или менее быстро окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Реакция очень чувствительна*.

§ 105. Реакции I^- -ионов

Ион I^- — анион иодистоводородной кислоты HI , представляющей собой раствор иодистого водорода в воде. Эта кислота такая же сильная, как HCl и HBr . Из иодидов нерастворимы в воде соли серебра, ртути и свинца, а также меди(I). Иодистоводородная кислота и ее соли окисляются до I_2 еще легче, чем HBr или бромиды, так как стандартный потенциал пары $\text{I}_2/2\text{I}^-$ (+0,54 в) еще меньше, чем пары $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ (+1,09 в).

1. Нитрат серебра AgNO_3 образует с I^- желтый осадок AgI , нерастворимый в азотной кислоте, а также в аммиаке (отличие от AgCl). Иодид серебра растворяется в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и KCN , образующих с Ag^+ комплексы $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, менее диссоциированные, чем $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Реакция с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ требует большого избытка его:



* Вследствие большой чувствительности этой реакции предъявляются высокие требования к чистоте веществ, применяемых при составлении растворов для анализа. Так, обычно иодид калия содержит незначительную примесь бромидов, не обнаруживаемую другими реакциями, но дающую заметное окрашивание при фуксиновой пробе.

AgI , так же как и AgBr , разлагается при действии цинковой пыли в присутствии воды или 2 н. раствора H_2SO_4 :



2. Соли свинца (Pb^{2+}) дают с I^- желтый или золотистый осадок PbI_2 (см. § 83, п. 4).

3. Концентрированная H_2SO_4 действует на иодиды так же, как и на бромиды, с той лишь разницей, что окисление образующейся HI до I_2 идет еще легче, чем окисление HBr . Серная кислота восстанавливается при этом до SO_2 или до H_2S , например:



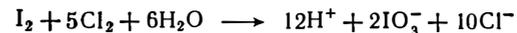
Образующийся иод выделяется на холоду в виде темно-серого осадка или окрашивает раствор в бурый цвет. При нагревании выделяются фиолетовые пары иода.

4. Действие хлора и NaClO . Подобно концентрированной H_2SO_4 , действуют на иодиды и многие другие окислители, например H_2O_2 , KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде, Cl_2 и Br_2 , NaClO и NaBrO , соли железа(III) и т. д. В отличие от ионов Cl^- и Br^- ионы I^- окисляются KMnO_4 не только в кислой, но и в щелочной среде, восстанавливая его до $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Особенно часто применяют для обнаружения I^- хлорную воду или раствор гипохлорита натрия, так как эта реакция позволяет в одном опыте обнаружить I^- и Br^- .

Для выполнения реакции смешивают по 1 капле растворов KI и KBr , разбавленных водой в 2—3 раза, и, прибавив 2—3 капли 2 н. раствора H_2SO_4 и несколько капель бензола C_6H_6 или хлороформа CHCl_3 , прибавляют по одной капле хлорной воды или раствора гипохлорита натрия NaClO , каждый раз хорошо взбалтывая содержимое пробирки. Сначала окисляются I^- -ионы, которые являются более сильным восстановителем, чем Br^- :



Реакция сопровождается появлением характерной для I_2 фиолетовой окраски бензольного или хлороформного слоя. При дальнейшем прибавлении хлорной воды окраска исчезает вследствие окисления I_2 до иодноватой кислоты HIO_3 :



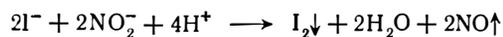
В присутствии Br^- вслед за исчезновением фиолетовой окраски I_2 появляется оранжевая окраска Br_2 , которая сменяется желтой окраской BrCl .

При выполнении реакции следует брать очень немного раствора, исследуемого на I^- и Br^- и прибавлять хлорную воду или раствор NaClO по одной капле. Иначе на окисление всего иода может потребоваться очень много хлорной воды и мы рискуем «недооткрыть» Br^- , если ее было прибавлено недостаточно. Если же

взять сразу слишком много хлорной воды, то появившаяся окраска I_2 сразу исчезнет и будет «недооткрыт» I^- .

Если в растворе присутствуют S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ или SO_3^{2-} , являющиеся более сильными восстановителями, чем I^- и Br^- , окисление их может начаться только после того, как S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-} будут полностью окислены. Окисление этих анионов может быть достигнуто, например, действием $KMnO_4$ в кислой среде. Еще удобнее для обнаружения I^- и Br^- использовать осадок, полученный при осаждении анионов II группы действием $AgNO_3$ в присутствии HNO_3 .

5. Нитрит-ион NO_2^- . NO_2^- -ион в присутствии серной, соляной и даже уксусной кислоты окисляет I^- до элементарного иода:



Окисление иодид-иона в присутствии уксусной кислоты является характерной особенностью NO_2^- и используется для его обнаружения. Образующийся при реакции I_2 выпадает в виде темно-серого осадка или окрашивает раствор в бурый цвет. Обнаружить его можно при помощи бензола или раствора крахмала. В последнем случае полученный при реакции бурый раствор прибавляют по каплям к 2—3 каплям раствора крахмала, разбавленным приблизительно 1 мл воды. Раствор окрашивается в интенсивно-синий цвет вследствие образования соединения иода с крахмалом. При нагревании окраска исчезает, после охлаждения вновь появляется.

В отличие от I^- ионы Br^- нитритом не окисляются. Это объясняется тем, что стандартный потенциал пары NO_2^-/NO (+0,99 в) больше, чем стандартный потенциал пары $I_2/2I^-$ (+0,54 в), но меньше, чем стандартный потенциал пары $Br_2/2Br^-$ (+1,09 в).

Аналогично ведет себя по отношению к I^- и Br^- ион Fe^{3+} ($E^0 = +0,77$ в).

Свободный иод легколетуч, поэтому ионы I^- могут быть удалены из раствора следующим способом. Раствор подкисляют 2 н. раствором H_2SO_4 , прибавляют несколько капель нитрита и кипятят до исчезновения бурой окраски I_2 . Чтобы при этом не улетучился HBr , необходимо по мере испарения жидкости прибавлять к ней по каплям воду.

6. Соли меди (Cu^{2+}), например $CuSO_4$, реагируют с I^- :



при этом выпадает осадок иодида меди(I) цвета слоновой кости.

На первый взгляд может показаться, что направление реакции не соответствует стандартным потенциалам пар $I_2/2I^-$ ($E^0 = +0,54$ в) и Cu^{2+}/Cu^+ ($E^0 = +0,15$ в). Причина этого несоответствия заключается в малой растворимости CuI ($PP \approx 10^{-12}$),

вследствие чего сильно понижается концентрация Cu^+ в растворе и повышается равновесный потенциал пары Cu^{2+}/Cu^+ . Он становится больше, чем у пары $I_2/2I^-$, что и вызывает течение реакции в сторону окисления ионов I^- ионами Cu^{2+} ($E_{Cu^{2+}/CuI}^0 = +0,86$ в).

§ 106. Реакции S^{2-} -ионов

Сульфид-ион S^{2-} является анионом сероводородной кислоты, представляющей собой раствор H_2S в воде. Сероводородная кислота — одна из самых слабых кислот. Соответственно с этим сульфиды, образованные сильными основаниями, имеют в растворах сильнощелочную реакцию. Так, вычисление показывает, что 0,1 М растворы Na_2S и K_2S имеют $pH \approx 13$. Той же концентрации раствор $(NH_4)_2S$ имеет pH 9,25. Соли, образованные очень слабыми основаниями, в некоторых случаях (Al_2S_3 , Cr_2S_3 , TiS_2) не могут существовать в присутствии воды, так как полностью гидролизуются с образованием соответствующих гидроксидов.

Отношение сульфидов к воде, кислотам, щелочам и сульфидам щелочных металлов, используемое для разделения катионов на группы, изложено в предыдущих главах.

1. Нитрат серебра $AgNO_3$ дает с S^{2-} черный осадок Ag_2S . Осадок нерастворим в NH_4OH , но растворяется при нагревании в разбавленной HNO_3 .

2. Кислоты, например разбавленные H_2SO_4 и HCl , разлагают многие сульфиды с образованием газообразного H_2S :



Выделение сероводорода можно обнаружить по запаху тухлых яиц, а также по почернению бумаги, смоченной раствором $Pb(CH_3COO)_2$ или $Na_2PbO_2^*$:



Реакцию удобнее всего проводить в газовой камере, поместив на нижнее ее стекло исследуемый сульфид и несколько капель 2 н. раствора H_2SO_4 или HCl , а к верхнему стеклу прикрепить бумагу, смоченную раствором соли свинца.

Не разлагаемые кислотами сульфиды можно разложить, смешав их с цинковой пылью и действуя ** HCl . При этом вместе с водородом выделяется сероводород, который может быть обнаружен, как указано выше.

* Напомним, что плюмбит натрия Na_2PbO_2 получается при действии избытка $NaOH$ на раствор соли свинца.

** Предварительно необходимо убедиться в том, что применяемый цинк не содержит примеси сульфида, т. е. не выделяет H_2S при действии HCl .

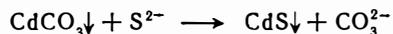
3. Нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ дает с S^{2-} (но не с HS^-) характерную красно-фиолетовую окраску вследствие образования комплексного соединения $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$. Сероводородная кислота, образующая почти исключительно ионы HS^- , не дает окраски. Наоборот, при добавлении щелочи окраска появляется, так как образуется достаточно ионов S^{2-} :



4. Соли кадмия (Cd^{2+}) дают с S^{2-} характерный ярко-желтый осадок CdS . Если его (после отделения от раствора) обработать 1—2 каплями раствора CuSO_4 , то осадок почернеет вследствие образования CuS :

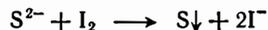


Образование CdS используется для отделения S^{2-} от других анионов, содержащих серу. Но так как в случае применения растворимых солей кадмия в осадок вместе с CdS выпал бы и CdSO_3 , в качестве реактива следует применять твердый карбонат кадмия CdCO_3 . Карбонат кадмия — малорастворимая в воде соль, и поэтому создает в растворе очень малую концентрацию Cd^{2+} -ионов. Однако эта концентрация оказывается вполне достаточной для превышения произведения растворимости менее растворимого, чем карбонат кадмия, сульфида кадмия, который поэтому полностью осаждается:



Наоборот, произведение растворимости CdSO_3 оказывается недостижимым, и SO_3^{2-} остается в растворе.

5. Реакции восстановления, производимые ионами S^{2-} . Вследствие малой величины стандартного потенциала пары S/S^{2-} ($E^0 = -0,48 \text{ в}$) ион S^{2-} очень легко окисляется до свободной серы и потому является энергичным восстановителем. Так, подобно ионам SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ он обесцвечивает раствор иода, восстанавливая I_2 до I^- :



Точно так же он восстанавливает KMnO_4 в кислой и в щелочной средах, причем в последнем случае, как и обычно, образуется бурый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$. С другими реакциями восстановления окислителей ионами S^{2-} мы встречались раньше. Например, S^{2-} восстанавливает Fe^{3+} до Fe^{2+} , AsO_4^{3-} — до AsO_3^{3-} и т. д. Кроме свободной серы продуктами окисления S^{2-} могут быть SO_2 или даже H_2SO_4 *.

* Очень характерно, что иодат-ион IO_3^- окисляет S^{2-} до S даже в нейтральной и слабощелочной среде.

Ход анализа смеси анионов S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} и SO_4^{2-} (в отсутствие других анионов)

Для обнаружения S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_3^{2-} при совместном присутствии необходимо использовать систематический ход анализа, так как эти анионы мешают обнаружению друг друга. Действительно, если исследуемый раствор содержит S^{2-} и SO_3^{2-} , то при подкислении его должны одновременно выделяться H_2S и SO_2 , между которыми сейчас же произойдет реакция:



В результате будет заметно выделение только того газа, который окажется в избытке. Если в избытке окажется SO_2 , то подкисление раствора будет, очевидно, сопровождаться теми же явлениями (образованием SO_2 и S), которые наблюдались бы при наличии в растворе только $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Последний был бы, таким образом, «переоткрыт». Ясно, что смесь SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ образует при подкислении те же продукты, что и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Наконец, в присутствии S^{2-} нельзя применить реакции на SO_3^{2-} с фуксином, а также с нитропруссидом при добавлении ZnSO_4 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и т. д.

Точно так же в присутствии $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ или смеси S^{2-} и SO_3^{2-} затрудняется обнаружение SO_3^{2-} . В обоих случаях при подкислении раствора во время выполнения реакции с BaCl_2 образуется нерастворимый в кислотах белый осадок серы, который можно принять за BaSO_4 .

Систематический анализ смеси S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} и SO_4^{2-} , подробно описанный ниже, основан: а) на осаждении S^{2-} действием CdCO_3 , причем ионы SO_3^{2-} , SO_4^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ остаются в растворе; б) на осаждении SO_3^{2-} и SO_4^{2-} солью стронция, не осаждающей $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; в) на практической нерастворимости SrSO_4 в разбавленных кислотах, в то время как SrSO_3 в них растворяется.

1. Обнаружение и отделение S^{2-} . К капле щелочного исследуемого раствора прибавляют каплю раствора нитропруссид натрия. Появление красно-фиолетовой окраски указывает на присутствие S^{2-} . Если S^{2-} обнаружен, к 5 каплям раствора прибавляют немного твердого CdCO_3 и взбалтывают *. Отделив центрифугированием осадок, проверяют полноту осаждения, подействовав на каплю раствора нитропруссидом натрия. Если нужно, добавляют еще CdCO_3 и снова взбалтывают содержимое пробирки. Добившись полноты осаждения, осадок, содержащий CdS и другие соли кадмия вместе с избытком CdCO_3 , отцентрифугировав, промывают. Желтый цвет осадка подтверждает присутствие S^{2-} . Если окраска

* CdCO_3 не должен содержать примеси сульфата.

неотчетливая, прибавляют в пробирку каплю CuSO_4 и 2—3 капли 2 н. раствора HCl . При этом CdCO_3 растворяется, а желтый осадок CdS заменяется менее растворимым черным осадком * CuS .

Центрифугат, содержащий $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} и SO_4^{2-} (и другие анионы), исследуется по п. 2 и 3.

2. Обнаружение $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. К 2 каплям центрифугата (или первоначального раствора, если S^{2-} отсутствует) прибавляют 3—4 капли 2 н. раствора HCl и нагревают. Образование белой или желтоватой мути (сера) указывает на присутствие $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

3. Обнаружение SO_3^{2-} и SO_4^{2-} . К оставшему центрифугату прибавляют до полного осаждения раствор SrCl_2 или $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Выпавший осадок (SrSO_3 , SrSO_4 и другие соли стронция) тщательно промывают (для удаления $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и, взмутьив в 3—4 каплях воды, разделяют полученную мутную жидкость на две части.

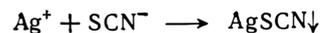
1) Обнаружение SO_3^{2-} . К одной части прибавляют 2—3 капли 2 н. раствора HCl и по каплям раствор I_2 . Обесцвечивание его — признак присутствия SO_3^{2-} .

2) Обнаружение SO_4^{2-} . На другую порцию осадка действуют 2 каплями раствора BaCl_2 (для превращения SrSO_4 в менее растворимую соль — BaSO_4) и избытком 2 н. раствора HCl . Нерастворимость в ней осадка указывает на присутствие SO_4^{2-} . Его можно также обнаружить в отдельной порции первоначального раствора действием BaCl_2 в присутствии HCl и KMnO_4 (см. § 94, п. 1).

§ 107. Реакции SCN^- -ионов

Роданид-ион, или тиоцианат-ион, SCN^- является анионом роданистоводородной кислоты HSCN . Она представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом и в водных растворах ведет себя как сильная одноосновная кислота. Большинство солей роданистоводородной кислоты хорошо растворяется в воде. Нерастворимы соли серебра, меди(I) и ртути(II), малорастворима соль свинца. Ион SCN^- бесцветен.

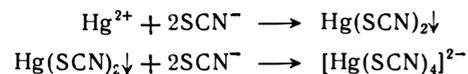
1. Нитрат серебра AgNO_3 осаждает SCN^- в виде белого осадка роданида серебра:



Осадок нерастворим в разбавленной азотной кислоте и соответственно значению произведения растворимости ($1,1 \cdot 10^{-12}$), близкому к значению PP_{AgBr} ($5,3 \cdot 10^{-13}$), незначительно растворяется в NH_4OH . В растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, он, подобно AgBr , практически нерастворим.

* Ион S^{2-} можно обнаружить также в газовой камере по выделению H_2S при действии на осадок разбавленным (1 : 1) раствором HCl .

2. Нитрат ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ осаждает белый осадок роданида ртути(II), растворимый в избытке роданида, с образованием комплексного соединения:



3. Соли железа(III) (Fe^{3+}) дают с SCN^- красную или розовую (при малых концентрациях SCN^-) окраску вследствие образования роданида железа(III)*:



При выполнении реакции раствор следует подкислять, чтобы подавить гидролиз $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, в результате которого красная окраска раствора переходит в красно-бурую или даже в желтоватую (в очень разбавленных растворах). При малых концентрациях SCN^- слабую окраску можно усилить, экстрагируя роданид железа(III) органическими растворителями, например амиловым спиртом или диэтиловым эфиром, в которых он лучше растворяется, чем в воде. Эта реакция является наиболее важной для обнаружения SCN^- . Однако многие вещества и ионы, связывающие Fe^{3+} в достаточно прочные комплексы, ей мешают, например, щавелевая, винная, лимонная и уксусная кислоты, ионы PO_4^{3-} , F^- и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Точно так же должны отсутствовать I^- -ионы, окисляющиеся Fe^{3+} до I_2 , причем получается буровато-красная окраска, сходная с окраской $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Для обнаружения SCN^- в присутствии всех указанных соединений нужно удалить из раствора $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ действием ZnSO_4 или $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и полученный центрифугат обработать раствором AgNO_3 в присутствии HNO_3 . При этом SCN^- -ионы перейдут в осадок и будут таким образом отделены от большей части мешающих реакции веществ, остающихся в растворе. Для перевода ионов SCN^- в раствор и отделения их от I^- полученный осадок, возможно содержащий AgSCN , AgCl , AgBr , AgI и Ag_2S , взбалтывают с раствором KBr . При этом большая часть AgSCN переходит в менее растворимый бромид серебра и SCN^- -ионы появляются в растворе:



В отличие от роданида серебра иодид серебра, имеющий гораздо меньшее произведение растворимости, чем AgBr , при действии KBr практически не превращается в AgBr и, следовательно, ионы I^- в раствор не переходят. Таким образом, SCN^- оказывается отделенным от I^- и может быть обнаружен действием FeCl_3 на полученный раствор.

* Эта реакция в действительности протекает более сложно: образуется ряд комплексов, начиная от $\text{Fe}[\text{SCN}]^{2+}$ и до $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$.

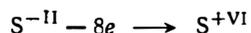
Можно также на отдельную порцию осадка, помещенную в углубление капельной пластинки, подействовать каплей подкисленного раствора FeCl_3 . В присутствии SCN^- осадок заметно порозовеет.

4. Действие H_2SO_4 . Разбавленный (1:1) раствор H_2SO_4 разлагает сухие роданиды с выделением сероокиси углерода COS (ядовита!), горящей синим пламенем:

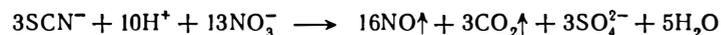


Концентрированная серная кислота энергично разлагает сухие роданиды с выделением резко пахнущих паров и газов (COS , HCOOH , CS_2 , CO_2 , SO_2) и серы.

5. Окислители окисляют серу, входящую в состав SCN^- , по схеме:

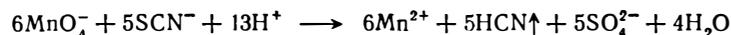


Азотная кислота, даже разбавленная, разлагает роданиды:



Перманганат также окисляет SCN^- и в кислой, и в щелочной (или нейтральной) среде.

В кислой среде реакция идет по уравнению:



Опыт следует проводить с весьма малым количеством (1—2 капли) раствора роданида и вести его под тягой, так как выделяющиеся пары HCN чрезвычайно ядовиты! Течение реакции можно заметить по обесцвечиванию сильно разбавленного раствора перманганата при добавлении его по каплям к подкисленному раствору роданида.

6. Соли меди (Cu^{2+} -ионы) при добавлении по каплям дают с роданидами сначала изумрудно-зеленую окраску. При избытке реагента образуется черный осадок $\text{Cu}(\text{SCN})_2$. В присутствии сернистой кислоты вместо него выделяется белый осадок соли меди (I):



7. Соли кобальта (Co^{2+} -ионы) дают с роданидами комплексные соединения, растворимые в амилловом спирте с образованием окрашенного в синий цвет кольца (см. § 64, п. 5). При выполнении реакции необходимо применять разбавленный раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и добавлять его по одной капле, так как комплекс $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ образуется только в присутствии большого избытка SCN^- .

8. Нитрит натрия NaNO_2 в нейтральной среде не реагирует с роданидами. Но при подкислении раствора минеральной кислотой получается темное окрашивание, исчезающее через некоторое время. Причиной возникновения окраски является окисление SCN^- .

9. Металлический цинк в кислой среде разлагает роданиды (в том числе и AgSCN) с образованием сероводорода и HCN :



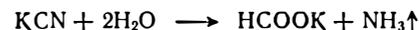
Реакцию необходимо проводить под тягой.

§ 108. Реакции CN^- -ионов

Цианид-ион CN^- является анионом очень слабой цианистоводородной кислоты ($K = 6,2 \cdot 10^{-10}$). Цианистоводородная (или синильная), кислота очень ядовита. Соли, образованные ею с щелочными или щелочноземельными металлами, хорошо растворяются в воде. Растворы этих солей имеют вследствие гидролиза щелочную реакцию (рН 0,1 M раствора KCN равен 11,10).

Большинство цианидов других металлов не растворяется в воде, но растворяется в избытке цианида калия или натрия с образованием комплексных соединений.

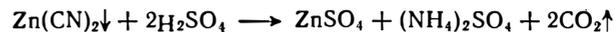
Водные растворы цианидов неустойчивы и при длительном стоянии разлагаются:



На воздухе под влиянием CO_2 и влаги твердые растворимые цианиды переходят в карбонаты.

1. Разбавленные минеральные кислоты разлагают на холоду все растворимые в воде цианиды, за исключением $\text{Hg}(\text{CN})_2$. При этом выделяется цианистый водород HCN (тяга!).

2. Концентрированная серная кислота разлагает как нерастворимые цианиды, так и цианистые комплексные соединения. Реакция протекает через ряд промежуточных стадий. Суммарно она может быть представлена следующим образом:

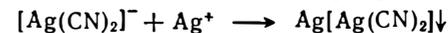


3. Нитрит серебра AgNO_2 , добавляемый в избытке к раствору цианида калия, дает белый творожистый осадок аргентоцианида серебра $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

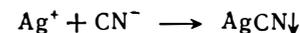
Реакция протекает следующим образом. Вначале, когда в растворе имеется избыток CN^- , образуется устойчивый комплекс, растворимый в воде:



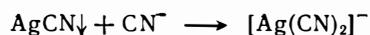
При дальнейшем добавлении соли серебра образуется осадок:



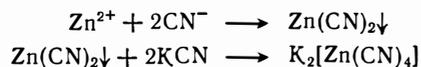
Если, наоборот, добавлять цианид калия в раствор AgNO_3 , то сначала получается осадок:



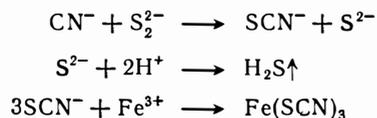
При дальнейшем добавлении цианида осадок растворяется:



4. Соли цинка (Zn^{2+}) и свинца (Pb^{2+}) дают белые осадки соответствующих цианидов. Цианид цинка растворяется в избытке KCN с образованием комплексного соединения:



5. Образование роданида железа. К концентрированному раствору цианида добавляют несколько капель полисульфида аммония и осторожно выпаривают на водяной бане (*под тягой!*). К сухому остатку добавляют несколько капель разбавленной HCl и 1—2 капли раствора хлорида железа (III). Появляется кроваво-красное окрашивание раствора, так как образуется роданид железа:

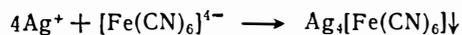


(или роданидные комплексы различного состава).

§ 109. Реакции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов

Ферроцианид-ион, или гексацианоферрат(II)-ион, является анионом железистосинеродистоводородной кислоты $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Эта сильная кислота представляет собой кристаллическое вещество белого цвета, легко растворимое в воде и спирте. В твердом состоянии она устойчива, в присутствии же влаги постепенно синеет вследствие окисления с образованием берлинской лазури. Соли рассматриваемой кислоты — ферроцианиды — более устойчивы. Из них растворимы в воде лишь соли щелочных и щелочноземельных металлов*. Реакция их растворов близка к нейтральной. Большинство остальных ферроцианидов малорастворимо или практически нерастворимо в воде и в холодных разбавленных кислотах. Ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ имеет зеленовато-желтую окраску.

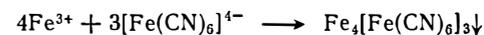
1. Нитрат серебра AgNO_3 образует с $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ белый осадок ферроцианида серебра:



Осадок практически нерастворим в разбавленной азотной кислоте и аммиаке.

* Сравнительно мало растворима двойная соль кальция и аммония, образование ее используется как качественная реакция на Ca^{2+} .

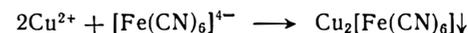
2. Соли железа(III) (Fe^{3+}) в нейтральной или слабокислой среде выделяют синий осадок берлинской лазури:



Осадок нерастворим в разбавленной и растворим в концентрированной HCl. Он растворяется также в щавелевой кислоте с образованием комплексного соединения $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Этой важнейшей реакции иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ мешает присутствие SCN^- , образующего с Fe^{3+} роданид железа $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ кроваво-красного цвета. Мешающее действие ее легко устранить, если выполнять реакцию капельным методом*.

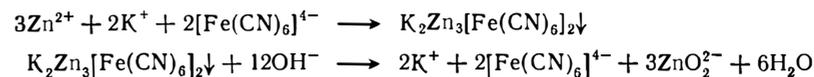
На полоску бумаги помещают последовательно каплю насыщенного раствора нитрата свинца, каплю исследуемого раствора, снова каплю раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и каплю воды. В центре пятна образуется осадок ферроцианида свинца, тогда как SCN^- -ионы, не осаждаемые Pb^{2+} , оттесняются на периферию пятна и, таким образом, отделяются от $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов. Затем центральную часть пятна смачивают раствором FeCl_3 и разбавленной HCl. При этом ферроцианид свинца превращается в берлинскую лазурь и центр пятна синеет.

3. Соли меди (Cu^{2+}) в нейтральном или уксуснокислом растворе образуют красно-бурый осадок ферроцианида меди:



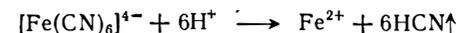
осадок растворим в минеральных кислотах и в аммиаке.

4. Соли цинка (Zn^{2+}) дают осадок белого цвета, растворимый в щелочах:



5. Сульфат железа(II) FeSO_4 дает с $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ белый осадок $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, постепенно синеющий вследствие окисления с образованием берлинской лазури.

6. Разбавленная серная кислота не разлагает на холоду ферроцианиды. При длительном кипячении происходит разложение их с образованием цианистоводородной кислоты:



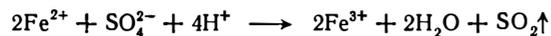
Работать обязательно под тягой!

Концентрированная H_2SO_4 разлагает при нагревании все ферроцианиды:

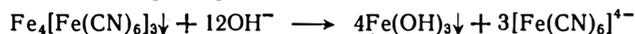


* Т а н а н а е в Н. А. Капельный метод. М., Госхимиздат, 1954. См. с. 167.

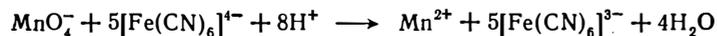
При этом Fe^{2+} -ионы окисляются серной кислотой, которая восстанавливается до SO_2 :



7. **Едкие щелочи** разлагают все нерастворимые ферроцианиды с образованием ферроцианида щелочного металла и соответствующей гидроокиси, например:



8. **Окислители** — перманганат калия, бихромат калия, хлор, бром и другие окисляют в кислой среде $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ до $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, например:



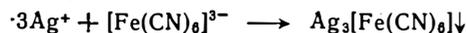
Раствор KMnO_4 при этом обесцвечивается. В щелочной среде перманганат восстанавливается $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ до $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

§ 110. Реакции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов

Феррицианид-ион, или гексацианоферрат(III)-ион, является анионом железосинеродистоводородной кислоты $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В свободном состоянии — это кристаллическое вещество бурого цвета, хорошо растворимое в воде. При хранении в темноте кислота устойчива, на свету разлагается с образованием цианистоводородной кислоты HCN .

Железосинеродистоводородная кислота — сильная трехосновная кислота, окислитель. Соли ее — феррицианиды, образованные щелочными и щелочноземельными металлами, а также железом(III), хромом(III) и алюминием, растворимы в воде. Остальные феррицианиды нерастворимы даже в разбавленных кислотах. Растворы феррицианидов желтовато-бурого цвета. Реакция их близка к нейтральной.

1. **Нитрат серебра AgNO_3** дает с $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ оранжевый осадок феррицианида серебра:



Осадок нерастворим в азотной кислоте, но растворяется в аммиаке. Растворимость в аммиаке отличает осадок $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ от $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

2. **Соли железа(II) (Fe^{2+})** образуют в нейтральных и кислых растворах синий осадок турбулевого сини.

О составе образуемого осадка см. на стр. 332.

Использование этой важнейшей реакции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -иона затрудняется тем, что соли железа(II) легко окисляются на воздухе

и потому обычно наряду с Fe^{2+} содержат Fe^{3+} . Ионы Fe^{3+} в присутствии $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ дают осадок берлинской лазури, неотличимый по виду от осадка с Fe^{2+} . Таким образом, чтобы не «перепутать» $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в тех случаях, когда в растворе обнаружен ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, необходимо проверять чистоту реактива — FeSO_4 . Он не должен давать окраски с раствором NH_4SCN . Если реактив загрязнен, для обнаружения $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ следует применять описанную ниже [см. п. 6 (1)] реакцию с MnSO_4 в присутствии щелочи*.

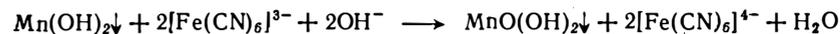
3. **Соли железа(III) (Fe^{3+})** осадка не дают, но образуют бурое окрашивание (отличие от $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$).

4. **Соли цинка (Zn^{2+})** дают с $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ желтый осадок $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Эту реакцию можно использовать для отделения $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ от SCN^- , Cl^- , Br^- и I^- . Для той же цели можно применять соли кадмия, не осаждающие SCN^- , Cl^- , Br^- и I^- .

5. **Сульфат меди CuSO_4** осаждает зеленый осадок $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

6. **Реакции окисления.** Анион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, в состав которого входит железо(III), легко восстанавливается до $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и потому является окислителем. Он способен окислять не только такие легко окисляющиеся вещества, как сульфиды (S^{2-}), сульфиты (SO_3^{2-}) и т. д., но и органические вещества (щавелевая кислота, клетчатка, сахар) и аммиак. Окисление феррицианидами обычно легче всего проходит в щелочной среде.

1) Окисление Mn^{2+} в $\text{MnO}(\text{OH})_2$. В углубление капельной пластинки помещают каплю раствора MnSO_4 и каплю 2 н. раствора NaOH . Получившуюся гидроокись марганца(II) *сейчас же* обрабатывают каплей исследуемого раствора феррицианида. При этом осадок окрашивается в темно-бурый цвет вследствие образования $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



Так как $\text{Mn}(\text{OH})_2$ окисляется кислородом воздуха, реакционная смесь постепенно буреет и в отсутствие $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Во избежание ошибок необходимо одновременно с выполнением реакции в соседнее углубление капельной пластинки поместить каплю раствора MnSO_4 и каплю щелочи и сравнить получающуюся при реакции окраску с окраской осадка в этом контрольном опыте.

Рассматриваемая реакция очень важна, так как позволяет отличить ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ от иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (также как и реакция с Fe^{2+}). Из анионов, рассматриваемых в учебнике, кроме $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, ее дают только MnO_4^- и CrO_4^{2-} .

* Реактив FeSO_4 можно отчистить от примеси Fe^{3+} кипячением с металлическим железом, а также с восстановителями, подобными сульфату гидразина или гидросиламина и т. п. Кипячение нужно продолжать до отрицательной реакции на Fe^{3+} с NH_4SCN . Полученный раствор FeSO_4 , не содержащий Fe^{3+} , тотчас же используют для реакции на ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

2) Окисление ионов I^- до I_2 . Подкисляют раствор KI серной кислотой и прибавляют к нему несколько капель бензола или хлороформа, после чего действуют 1—2 каплями исследуемого раствора феррицианида и взбалтывают. Слой растворителя окрашивается выделяющимся иодом в фиолетовый цвет:



Эту реакцию дает и большинство других анионов-окислителей, именно ионы MnO_4^- , CrO_4^{2-} , NO_2^- , AsO_4^{3-} и др.

3) Бензидин и дифениламин окисляются ионами $[Fe(CN)_6]^{3-}$, как и многими другими окислителями, в результате чего получается синий осадок или окрашивание.

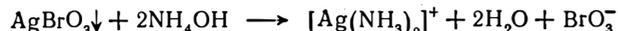
7. **Едкие щелочи и карбонаты** (например, Na_2CO_3) разлагают при кипячении все нерастворимые феррицианиды, причем $[Fe(CN)_6]^{3-}$ переходит в раствор, где и может быть обнаружен:



§ 111. Реакции BrO_3^- -ионов

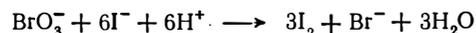
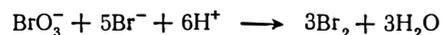
Бромат-ион BrO_3^- является анионом довольно сильной бромноватой кислоты $HBrO_3$. Хорошо растворимы в воде только броматы щелочных металлов. Бромноватая кислота является сильным окислителем, это используется для ее обнаружения.

1. **Нитрат серебра $AgNO_3$** выделяет из концентрированных растворов броматов бледно-желтый осадок $AgBrO_3$, легко растворимый в разбавленных азотной и серной кислотах. Бромат серебра растворяется также в аммиаке и цианиде калия, давая комплексные соединения:



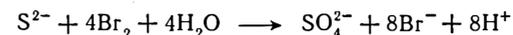
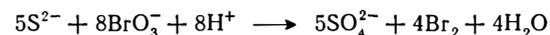
2. **Хлорид бария $BaCl_2$** из концентрированных растворов броматов выделяет белый кристаллический осадок бромата бария, легко растворимый в разбавленных минеральных кислотах.

3. **Бромиды (Br^-) и иодиды (I^-)** в кислой среде окисляются броматами до свободного брома и иода:



4. **Сульфид (S^{2-}), сульфат (SO_3^{2-}) и тиосульфат ($S_2O_3^{2-}$)** в кислой среде окисляются броматами до сульфат-ионов. Реакция идет по стадиям. Вначале выделяется свободный бром, и раствор желтеет,

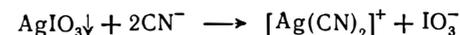
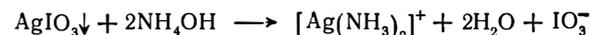
При избытке восстановителя окраска исчезает, так как бром восстанавливается до бромид-иона:



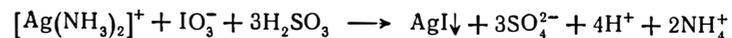
§ 112. Реакции IO_3^- -ионов

Иодат-ион IO_3^- является анионом сильной иодноватой кислоты HIO_3 ($K = 1,6 \cdot 10^{-1}$). В водных растворах иодноватая кислота сильно ассоциирована: она существует в виде ассоциатов $(HIO_3)_x$, где x обычно равен 2 или 3. Одноосновная иодноватая кислота дает два ряда солей — средние и кислые ($KIO_3 \cdot HIO_3$). Соли щелочных металлов иодноватой кислоты хорошо растворимы в воде.

1. **Нитрат серебра $AgNO_3$** с IO_3^- дает белый творожистый осадок $AgIO_3$, растворимый во всех реагентах, растворяющих хлорид серебра с образованием комплексных соединений, например в растворах аммиака и цианида:



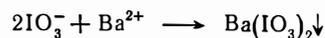
При действии сульфит-ионов в кислой среде на раствор, содержащий IO_3^- -ионы и аммиачное комплексное соединение серебра, выделяется осадок иодида серебра:



Иодат серебра растворяется также в серной и азотной кислотах (1:4), выделяя иодноватую кислоту, сильно полимеризующуюся в растворе.

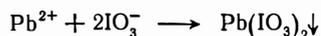
2. **Хлорид бария $BaCl_2$** с IO_3^- дает белый осадок иодата бария, растворимый (при нагревании) в разбавленных соляной и азотной кислотах. Иодат бария легко образует пересыщенные растворы,

из которых осадок выделяется при трении стеклянной палочкой о стенки пробирки:

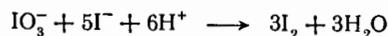


Поэтому по ходу анализа иодат бария не будет осаждаться, если он присутствует в растворе один. Совместно с другими нерастворимыми соединениями бария иодат выделяется сравнительно легко.

3. Соли свинца (Pb^{2+}) с IO_3^- дают белый осадок иодата свинца, менее растворимый в минеральных кислотах, чем иодат бария:

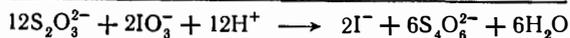
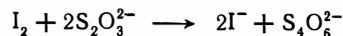
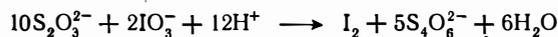


4. Иодиды (I^-) в кислой среде (даже в уксуснокислой) окисляются иодатом с выделением иода:



Поэтому по ходу анализа при осаждении II группы анионов нитратом серебра следует подкислять раствор после добавления реагента.

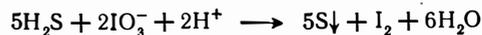
5. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ восстанавливает иодноватую кислоту с выделением свободного иода. При избытке тиосульфата натрия восстановление идет до иодид-иона:



Аналогичным образом действует сернистый ангидрид:



6. Сероводород H_2S восстанавливает иодноватую кислоту до иода и далее до иодид-иона:



7. Соли железа(II) (Fe^{2+}) в кислой среде восстанавливают иодноватую кислоту до иода:



§ 113. Реакции ClO^- -ионов

Гипохлорит-ион ClO^- является анионом хлорноватистой кислоты, которая в свободном состоянии не существует, так как быстро распадается:

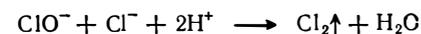
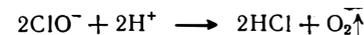


Хлорноватистая кислота — очень слабая кислота ($K=5,0 \cdot 10^{-8}$). Гипохлориты щелочных металлов хорошо растворимы в воде и являются сильными окислителями как в кислой, так и в щелочной среде. В растворах гипохлориты распадаются (на холоду — медленно, при нагревании довольно быстро) с образованием хлоратов и хлоридов:



Водные растворы гипохлоритов вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию.

1. Концентрированные кислоты бурно реагируют с гипохлоритами, выделяя кислород. В присутствии хлоридов выделяется хлор:



В водных растворах разбавленная серная кислота вытесняет из гипохлоритов хлорноватистую кислоту. Так же действуют и другие кислоты, более сильные, чем хлорноватистая.

2. Иодиды (I^-) в слабощелочном растворе окисляются гипохлоритом до иода:



По мере накопления в растворе ионов гидроксила начинается протекать реакция:

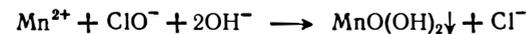


3. Органические красители (индиго, растворы индикаторов) обесцвечиваются гипохлоритами.

4. Нитрат серебра AgNO_3 при взаимодействии с ClO^- частично осаждает хлор в виде хлорида серебра; одна треть хлора переходит при этом в хлорат-ион:



5. Сульфат марганца MnSO_4 в щелочной среде на холоду восстанавливает гипохлориты до хлорид-ионов с выделением двуокиси марганца:



Другие окислители (NO_2^- , NO_3^- , ClO_3^-) не дают этой реакции в щелочной среде.

ТРЕТЬЯ ГРУППА АНИОНОВ

К III группе анионов относятся NO_3^- (нитрат-ион), NO_2^- (нитрит-ион), CH_3COO^- (ацетат-ион), MnO_4^- (перманганат-ион), ClO_3^- (хлорат-ион) и др. Характерной особенностью этой группы анионов является растворимость соответствующих солей бария и серебра, вследствие чего ни AgNO_3 , ни BaCl_2 не осаждают анионов III группы. Из солей серебра менее других растворимы AgNO_2 ($\text{ПР} = 1,6 \cdot 10^{-4}$), и CH_3COOAg ($\text{ПР} = 4 \cdot 10^{-3}$) и AgClO_3 ($\text{ПР} = 5 \cdot 10^{-2}$), которые поэтому могут выпадать в осадок из достаточно концентрированных растворов. Но при разбавлении водой и нагревании они легко растворяются. Группового реагента на третью группу нет.

Анионы ClO_3^- , NO_2^- , NO_3^- и CH_3COO^- бесцветны, ион MnO_4^- малиново-фиолетового цвета.

Основным отличительным свойством перманганат-иона является его высокая окислительная способность. Реакции окисления, характерные для перманганат-иона, были рассмотрены в § 55 и 62.

По ходу анализа перманганат-ион восстанавливают каким-либо подходящим восстановителем до Mn^{2+} и обнаруживают в III аналитической группе катионов. Поэтому здесь реакции перманганат-иона не рассматриваются.

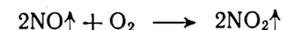
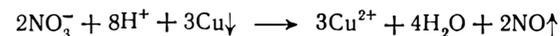
§ 114. Реакции NO_3^- -ионов.

Нитрат-ион является анионом азотной кислоты HNO_3 , принадлежащей к числу самых сильных минеральных кислот. В то же время азотная кислота — довольно сильный окислитель, способный окислять большое число различных восстановителей. Вследствие этого HNO_3 применяется в анализе для растворения многих металлов и сплавов, нерастворимых в HCl и H_2SO_4 , для растворения некоторых сульфидов и т. д. Продуктами восстановления ее чаще всего являются двуокись азота NO_2 или окись азота NO . Первая образуется при окислении различных веществ концентрированной HNO_3 , вторая — разбавленной. В отдельных случаях восстановление азотной кислоты может протекать дальше, причем образуется либо азот N_2 , либо даже аммиак NH_3 .

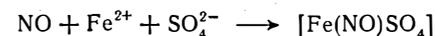
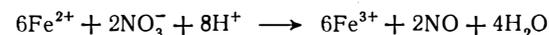
Все нитраты, за исключением основных солей висмута и ртути, а также солей некоторых органических оснований, растворимы в воде. Растворы нитратов, образованных сильными основаниями, имеют нейтральную реакцию, растворы нитратов, образованных слабыми основаниями, — кислую реакцию. Вследствие растворимости нитратов для обнаружения NO_3^- применяются почти исключительно вызываемые им реакции окисления,

1. Медь и серная кислота. К 2—3 каплям раствора нитрата прибавляют несколько капель концентрированной H_2SO_4 и кусочек металлической меди. Содержимое пробирки нагревают. Выделяется бурый газ (NO_2), который легче заметить, если поместить пробирку над листом белой бумаги и смотреть на нее сверху.

Предварительно необходимо убедиться в том, что реакция идет не слишком бурно. Уравнения реакций:



2. Сульфат железа(II) FeSO_4 . В каплю исследуемого раствора нитрата, помещенную на капельную пластинку или на часовое стекло, вносят кристалл FeSO_4 , величиной с булавочную головку и прибавляют каплю концентрированной H_2SO_4 . В присутствии NO_3^- вокруг кристалла появляется бурое кольцо вследствие образования комплексного соединения $[\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4]$:

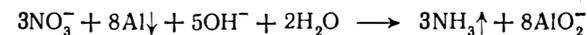


Иодиды и бромиды мешают реакции, так как в их присутствии выделяются I_2 и Br_2 , дающие сходные по окраске кольца. Ионы CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_3^{2-} должны отсутствовать.

Ион NO_2^- также дает эту реакцию, причем она идет с разбавленной H_2SO_4 и даже с CH_3COOH .

3. Восстановление до аммиака. В пробирку к 3—4 каплям исследуемого раствора нитрата прибавляют несколько капель 2 н. раствора NaOH и вносят 1—2 кусочка металлического алюминия*. Пробирку закрывают (не слишком плотно) ватным тампоном толщиной около 1 см для задержания брызг щелочи, уносимых выделяющимися газами. Поверх тампона помещают кусочек влажной лакмусовой или фенолфталеиновой бумаги и оставляют на несколько минут. Для ускорения реакции содержимое пробирки нужно слегка нагреть, но как только начнется бурное выделение водорода, нагревание следует немедленно прекратить.

В данных условиях NO_3^- восстанавливается до NH_3 , который вызывает посинение лакмусовой или покраснение фенолфталеиновой бумаги:



Обнаружению NO_3^- этой реакцией мешает NH_4^+ , который должен быть предварительно удален из раствора кипячением со

* Алюминий можно заменить цинком, но тогда реакция идет медленнее.

щелочью. Мешают реакции и все другие анионы, содержащие азот, т. е. NO_2^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, также восстанавливающиеся алюминием до NH_3 .

4. Восстановление до NO_2^- . При действии цинка в присутствии CH_3COOH нитраты восстанавливаются до нитритов:



Образование NO_2^- может быть обнаружено его характерными реакциями.

5. Дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$. На тщательно вымытое и досуха вытертое часовое стекло помещают 4—5 капель раствора дифениламина в концентрированной * H_2SO_4 . Вносят туда же на кончике чистой стеклянной палочки очень немного испытуемого раствора нитрата и перемешивают. В присутствии NO_3^- появляется интенсивно синяя окраска вследствие окисления дифениламина образующейся азотной кислотой.

Эту же реакцию дают NO_2^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , Fe^{3+} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и другие окислители, имеющие достаточно высокий стандартный потенциал.

Если присутствуют I^- -ионы, серная кислота окисляет их до I_2 , а это иногда может маскировать окраску, вызываемую NO_3^- .

6. Хлорид марганца MnCl_2 . При нагревании исследуемого раствора нитрата с двойным объемом насыщенного раствора MnCl_2 в концентрированной HCl раствор становится темно-бурым вследствие образования комплексных ионов $[\text{MnCl}_6]^{2-}$:



Эту же реакцию дают и некоторые другие окислители, например MnO_4^- и CrO_4^{2-} ; ион NO_2^- дает желтую окраску вследствие растворения в жидкости газообразного NO_2 .

7. Микрорекристаллоскопическая реакция. На каплю исследуемого раствора нитрата действуют каплей 10%-ного раствора органического основания «нитрона» ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$) в 5%-ной уксусной кислоте. Выпадают характерные пучки игл нитрата нитрона $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$ (рис. 59). Предельное разбавление 1 : 120 000. Из рассматриваемых анионов кристаллические осадки с нитроном дают также NO_2^- (рис. 60), SCN^- и I^- , однако форма кристаллов другая, чем кристаллов, образуемых NO_3^- .

8. Раствор бруцина в концентрированной серной кислоте (0,2 г бруцина в 100 мл концентрированной H_2SO_4) дает с нитра-

* Если наблюдается посинение раствора, стекло было недостаточно чистым.

тами ярко-розовое окрашивание, переходящее через некоторое время в золотистое.

К испытуемому раствору приливают тройное по объему количество концентрированной серной кислоты, раствор бруцина и пере-

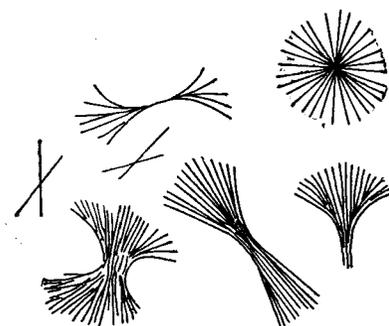


Рис. 59. Кристаллы нитрата нитрона $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$.

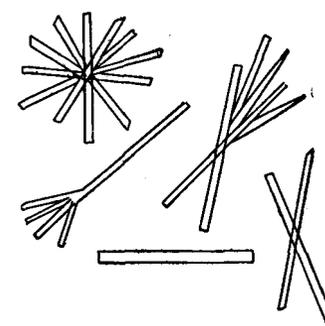


Рис. 60. Кристаллы нитрита нитрона $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_2$.

мешивают. Появление ярко-розового окрашивания указывает на присутствие NO_3^- . Ион NO_2^- этой реакции не дает.

§ 115. Реакции NO_2^- -ионов

Нитрит-ион NO_2^- является анионом азотистой кислоты HNO_2 , которая существует лишь в холодных разбавленных водных растворах: она очень легко разлагается на ангидрид и воду:



Азотистый ангидрид устойчив только при низких температурах. При комнатной температуре он сразу же разлагается:

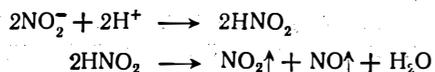


Нитриты значительно устойчивее HNO_2 . Все они хорошо растворимы в воде. Менее других растворим нитрит серебра AgNO_2 , однако он легко растворяется при нагревании. Малорастворимы некоторые комплексные соли, содержащие NO_2^- , например $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и др.

Азотистая кислота в отличие от азотной является сравнительно слабой кислотой ($K = 5,1 \cdot 10^{-4}$).

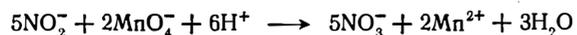
Все описанные выше реакции NO_3^- (кроме указанной в п. 4 и 8) дает также и NO_2^- . Отличить ион NO_2^- от иона NO_3^- можно при помощи следующих реакций.

1. **Кислоты** разлагают все нитриты с образованием бурого газа NO_2 :



2. **Иодид калия** KI в присутствии разбавленной минеральной кислоты или CH_3COOH окисляется нитритами до I_2 . Напомним, что в присутствии минеральных кислот так же действуют на I^- и другие окислители с достаточно высоким стандартным потенциалом, например MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, AsO_4^{3-} (в сильнокислой среде) и некоторые другие.

3. **Перманганат калия** KMnO_4 . Поскольку в HNO_2 степень окисления азота ($3+$) имеет промежуточное значение, она может не только понижаться, но и повышаться. Другими словами, NO_2^- может не только окислять (как в рассмотренной выше реакции), но и окисляться. Это наблюдается при действии на нагретый раствор нитрита, подкисленный серной кислотой, раствором перманганата калия:

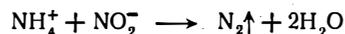


Реакция сопровождается обесцвечиванием раствора KMnO_4 . Напомним, что KMnO_4 обесцвечивается и многими другими восстановителями, имеющими достаточно низкий стандартный потенциал (например, S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SCN^- , AsO_3^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, I^- , Br^-). Перманганат в щелочной среде NO_2^- -ионами не восстанавливается.

4. **Сульфаниловая кислота и α -нафтиламин**. Эта очень чувствительная реакция на NO_2^- основана на образовании ярко окрашенного азокрасителя. При выполнении ее к капле нейтрального или уксуснокислого раствора на капельной пластинке (или на часовом стекле) прибавляют по одной капле раствора сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина*. В присутствии NO_2^- появляется тотчас или спустя некоторое время (в зависимости от количества NO_2^-) характерная красная окраска.

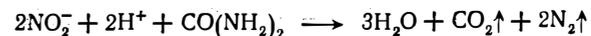
В отсутствие NO_2^- эта реакция может быть с успехом применена для обнаружения NO_3^- после восстановления его цинковой пылью в присутствии CH_3COOH .

5. **Удаление NO_2^-** достигается осторожным нагреванием раствора с твердыми NH_4Cl или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:



* Формула сульфаниловой кислоты $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, а α -нафтиламина — $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$; формула продукта реакции: $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$.

Подобно солям аммония действует мочевиной $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$ в кислой среде:



В 4 каплях раствора нитрита растворяют около 0,1 г мочевины: полученный раствор по каплям прибавляют к 2—4 каплям 2 н. раствора H_2SO_4 . Каждую следующую каплю прибавляют только после того, как закончится бурная реакция с предыдущей каплей. Когда весь раствор будет прибавлен, жидкости дают некоторое время постоять, после чего отдельную порцию ее испытывают на NO_2^- реакцией с KI в присутствии крахмала. Следует заметить, что при отделении NO_2^- , особенно действием солей аммония, небольшое количество его обычно успевает окисляться до NO_3^- .

Обнаружить NO_3^- в присутствии NO_2^- можно только после удаления NO_2^- из раствора описанными выше методами.

Следует, однако, иметь в виду, что нитриты легко окисляются, и если в растворе присутствуют значительные количества их, то почти всегда будут присутствовать и ионы NO_3^- . Поэтому специфичная реакция на NO_3^- едва ли существует.

С достаточной достоверностью можно обнаруживать только *большие* количества NO_3^- в присутствии малых количеств NO_2^- . Это обнаружение проводится сравнительно мало чувствительной реакцией на NO_3^- (например, реакцией с Cu и H_2SO_4), после предварительного удаления NO_2^- действием $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ или соли аммония. Но с достаточной уверенностью судить о наличии NO_3^- в исследуемом растворе можно, только если реакция удастся очень отчетливо.

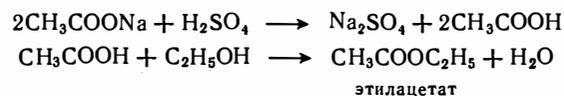
§ 116. Реакции CH_3COO^- -ионов

Ацетат-ион CH_3COO^- является анионом уксусной кислоты CH_3COOH , сравнительно слабой и одноосновной ($K = 1,74 \cdot 10^{-5}$). Соли ее — ацетаты — почти все хорошо растворимы в воде. Менее других растворим ацетат серебра, малорастворимы некоторые основные соли, например $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}]\text{OH}$.

1. **Серная кислота H_2SO_4** при действии на ацетаты вытесняет из них свободную CH_3COOH , которая, улетучиваясь при нагревании, может быть обнаружена по характерному запаху. Та же реакция происходит и при растирании твердого ацетата в маленькой ступке с твердыми NaHSO_4 или KHSO_4 .

2. **Образование этилацетата и амилацетата**. К нескольким каплям раствора ацетата, а лучше — к нескольким кристалликам соли прибавляют по 3—4 капли концентрированной H_2SO_4 и этилового спирта; смесь нагревают 1—2 мин на водяной бане, после чего выливают содержимое пробирки в стакан с холодной водой.

Образуется этилацетат, обладающий характерным приятным запахом:



При замене этилового спирта амиловым спиртом $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ образуется амилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$, называемый грушевой эссенцией; он также имеет приятный запах.

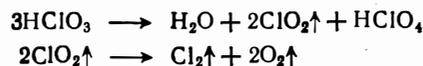
3. Хлорид железа FeCl_3 . К раствору CH_3COONa прибавляют немного FeCl_3 , появляется красно-бурая окраска вследствие образования комплекса. При разбавлении раствора водой и нагревании выпадает осадок основной соли $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}]\text{OH}$.

Раствор должен быть нейтральным и не должен содержать анионов, осаждающих железо(III): CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и т. д. Должны также отсутствовать ионы SCN^- и I^- ; иодид, окисляясь Fe^{3+} до I_2 , придает раствору красно-бурю окраску. Все указанные ионы можно удалить, прибавляя к нейтральному раствору AgNO_3 или Ag_2SO_4 . Однако это связано со значительным расходом солей серебра, и без особой необходимости рассматриваемой реакцией пользоваться не следует.

4. Нитрат лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. На капельную пластинку помещают по капле исследуемого раствора, 5%-ного раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и 0,01 н. раствора иода. Через 1 мин действуют каплей 1 н. раствора NH_4OH и оставляют на несколько минут. В присутствии CH_3COO^- вокруг капли аммиака появляется синее или синевато-бурое кольцо*. Реакции мешают SO_4^{2-} и PO_4^{3-} , дающие с лантаном малорастворимые соли. Поэтому SO_4^{2-} и PO_4^{3-} необходимо предварительно осадить действием $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ или BaCl_2 .

§ 117. Реакции ClO_3^- -ионов

Хлорат-ион ClO_3^- является анионом чрезвычайно неустойчивой хлорноватой кислоты HClO_3 , которая легко распадается:



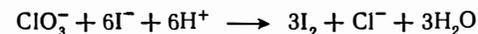
Вследствие этого хлораты в кислых растворах являются чрезвычайно сильными окислителями.

Соли хлорноватой кислоты хорошо растворимы в воде и очень устойчивы как в твердом состоянии, так и в водных растворах.

* Раствор после прибавления NH_4OH не следует перемешивать.

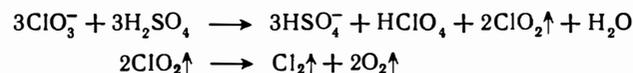
Главные реакции на хлорат-ион основаны на его окислительных свойствах. В результате реакции окисления — восстановления в растворе образуется хлорид-ион, который и обнаруживают характерными для него реакциями.

1. Разбавленная серная кислота выделяет из хлоратов малоустойчивую хлорноватую кислоту, которая разлагается с образованием хлора и кислорода. Если к подкисленному раствору хлората прибавить несколько капель раствора KI , выделяется иод:

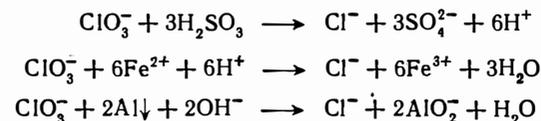


В уксуснокислом растворе эта реакция не происходит.

2. Концентрированная серная кислота разлагает хлораты с выделением желтовато-зеленого газа ClO_2 . При повышенной температуре реакция протекает со взрывом:



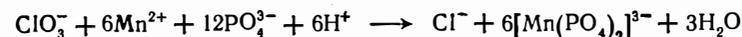
3. Восстановители — сернистая кислота, соли железа(II), металлические алюминий и цинк (в щелочном растворе) восстанавливают хлораты до хлоридов:



Получающийся в результате реакции хлорид-ион обнаруживается обычным путем (например, по образованию осадка AgCl , растворимого в NH_4OH).

Для проведения реакции соли сернистой кислоты лучше брать в сухом состоянии. Следует обязательно проводить холостой опыт, для этого в другую пробирку берут сухую соль сернистой кислоты (например, Na_2SO_3), несколько капель дистиллированной воды, 2—3 капли 2 н. H_2SO_4 и 2—3 капли раствора AgNO_3 . Если в анализируемом растворе выделяется значительно больше осадка AgCl , чем в холостом опыте (помутнение раствора заметно сильнее) можно сделать заключение о наличии в нем хлорат-ионов.

4. Сульфат марганца MnSO_4 в присутствии фосфорной кислоты дает с хлоратами при нагревании комплексное соединение Mn^{III} красно-фиолетового цвета:



К небольшому количеству исследуемого раствора прибавляют насыщенный раствор сульфата марганца, несколько капель фосфорной кислоты и нагревают. В присутствии хлоратов появляется фиолетовое окрашивание.

5. Дифениламин (C_6H_5)₂NH окисляется хлорат-ионом в кислой среде, как и всеми другими сильными окислителями, с образованием продукта окисления синего цвета.

§ 118. Анализ смеси анионов I, II и III групп

В аналитической практике сравнительно редко приходится прибегать к систематическому ходу анализа анионов. Это объясняется тем, что природные и промышленные объекты содержат обыкновенно ограниченное число анионов.

Чаще всего анионы обнаруживают дробным методом, т. е. в отдельных порциях исследуемого раствора и в произвольной последовательности. Только в сравнительно редких случаях приходится прибегать к реакциям отделения.

Хотя та или иная последовательность реакций при анализе анионов не обязательна и может меняться, все же следует придерживаться определенного плана работы. Наиболее целесообразно начинать анализ с предварительных испытаний для того, чтобы установить отсутствие в растворе некоторых анионов и таким образом упростить дальнейший анализ.

Необходимо иметь в виду, что раствор, в котором предполагается определять анионы, из катионов должен содержать лишь K^+ , Na^+ или NH_4^+ . Все остальные катионы, образуя со многими анионами малорастворимые в воде соли, мешают обнаружению анионов и должны быть предварительно удалены кипячением с карбонатом натрия.

Операция удаления мешающих катионов подробнее рассматривается далее, при изложении анализа твердого вещества. Заключается она в том, что при кипячении твердого вещества с насыщенным раствором карбоната натрия все катионы тяжелых металлов превращаются в карбонаты или гидраты окислов и становятся нерастворимыми в воде. В растворе остаются только растворимые в воде карбонаты K^+ , Na^+ и NH_4^+ , а также некоторые анионы (AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- и др.), в состав которых входят элементы, способные образовывать анионы.

Во избежание излишнего усложнения хода анализа в учебнике подробно не разбираются сравнительно редкие и обычно не имеющие практического значения случаи присутствия в растворе несовместимых друг с другом окислителей и восстановителей. Так, гипохлорит-ион ClO_2^- является настолько сильным окислителем, что даже в щелочной среде окисляет все анионы-восстановители.

Иодат-ион IO_3^- окисляет S^{2-} до S как в кислой, так и в щелочной среде.

Простейшие из подобных случаев рассмотрены ниже. В более сложных случаях необходимо обращаться к специальной литературе.

В учебнике предлагается ход анализа на анионы, предусматривающий следующие операции:

- а) предварительные пробы;
- б) обнаружение тех ионов, которые могут быть обнаружены дробным методом из отдельных порций раствора;
- в) систематическое разделение анионов с использованием солей стронция и бария (в нейтральной или слабо-щелочной среде) и солей серебра (в азотнокислой среде).

При систематическом разделении не обнаруживают те анионы, которые легко могут быть обнаружены дробным методом, но вызывают усложнение хода анализа, так как должны быть удалены из раствора перед групповым осаждением и обнаружением других анионов. К ним относятся следующие анионы: I группа — SiO_3^{2-} , F^- и $C_2O_4^{2-}$; II группа — S^{2-} , CN^- , $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, BrO_3^- и ClO^- . Не рассматриваются в систематическом ходе анализа также те анионы-окислители, которые легко восстанавливаются и переходят в соответствующие катионы (например, CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$ и MnO_4^-).

Дробное обнаружение анионов, не определяемых в систематическом ходе анализа

I группа анионов

1. Обнаружение SiO_3^{2-} . К 4—5 каплям исследуемого раствора прибавляют 2 капли 2 н. раствора аммиака, 3 капли насыщенного раствора NH_4Cl и несколько минут нагревают на водяной бане. Появление белого желеобразного осадка кремневой кислоты указывает на присутствие SiO_3^{2-} . Реакция однозначна лишь при отсутствии в растворе катионов элементов, обладающих амфотерными свойствами (Al, Sn, Sb). В присутствии катионов этих элементов необходимо проделать поверочную реакцию с метиленовым голубым или микрокристаллоскопическую реакцию образования кристаллов $Na_2[SiF_6]$ (см. § 101).

2. Обнаружение CrO_4^{2-} (или $Cr_2O_7^{2-}$) проводят только в том случае, если исследуемый раствор окрашен в желтый (или оранжевый) цвет.

К 2—3 каплям исследуемого раствора прибавляют каплю фенолфталеина и, если появляется красная окраска, прибавляют по каплям 2 н. раствор H_2SO_4 до ее устранения. После этого, добавив еще каплю кислоты, приливают в ту же пробирку несколько капель амилового спирта, каплю перекиси водорода и сейчас же перемешивают. Образование синего кольца надхромовой кислоты (H_2CrO_6) указывает на присутствие CrO_4^{2-} (или $Cr_2O_7^{2-}$).

3. Обнаружение $C_2O_4^{2-}$ и F^- . Отдельную порцию (3—4 капли) исследуемого раствора подкисляют CH_3COOH (до $pH \approx 4-5$) и действуют избытком раствора $CaCl_2$ при нагревании. Выпадение осадка CaC_2O_4 и CaF_2 указывает на возможность присутствия ионов $C_2O_4^{2-}$ и F^- . Выпавший осадок удаляют центрифугированием, *тщательно промывают* (для удаления адсорбированных восстановителей) и обрабатывают при нагревании 2 н. раствором H_2SO_4 . Если не происходит полного растворения, отделяют нерастворившийся осадок, а к нагретому до $60-70^\circ C$ центрифугату прибавляют по каплям разбавленный (0,01 н.) раствор * $KMnO_4$. Обесцвечивание его подтверждает присутствие $C_2O_4^{2-}$.

2) Если предыдущее испытание указывает на возможность присутствия аниона F^- , то для обнаружения его берут в *сухую* склянку прибора (см. рис. 22), небольшое количество твердого исследуемого вещества ** и обрабатывают его несколькими каплями концентрированной H_2SO_4 . Затем вносят в склянку в ушке платиновой проволоки каплю воды и оставляют. В присутствии фторида образуется газообразный SiF_4 , который, поглощаясь водой, вызывает ее помутнение вследствие образования осадка кремневой кислоты.

При отсутствии в исследуемом растворе фосфатов и оксалатов можно обнаружить F^- капельной реакцией с ализарином и нитратом цирконила (см. § 100).

II группа анионов

1. Обнаружение S^{2-} . Помещают 5—6 капель испытуемого раствора в пробирку и добавляют раствор HCl (1:1) до явно кислой реакции ($pH \leq 2$). К отверстию пробирки подносят полоску фильтровальной бумаги, смоченной раствором нитрата или ацетата свинца или раствором плюмбита натрия. Почернение бумаги указывает на присутствие сульфид-иона.

Можно проделать также реакцию с нитропруссидом натрия (см. § 106, п. 3).

2. Обнаружение $[Fe(CN)_6]^{4-}$. К 2—3 каплям исследуемого раствора прибавляют раствор HCl до кислой реакции, а затем 1—2 капли раствора $FeCl_3$. Образование синего осадка берлинской лазури указывает на присутствие $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

3. Обнаружение $Fe(CN)_6^{3-}$. К 2—3 каплям подкисленного исследуемого раствора прибавляют 1—2 капли раствора $FeSO_4$. Образование синего осадка «турнбуллевой сини» указывает на присутствие $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

* Для ускорения реакции к раствору полезно прибавить каплю раствора $MnSO_4$.

** Если анализируют раствор, необходимо часть его выпарить досуха в тигле или в фарфоровой чашке.

4. Обнаружение CN^- . Для обнаружения CN^- используют то обстоятельство, что цианистоводородная кислота — чрезвычайно слабая и вытесняется из своих солей даже угольной кислотой. К 3—5 каплям испытуемого раствора, помещенного в пробирку, прибавляют немного сухого бикарбоната натрия $NaHCO_3$, а затем 30%-ную CH_3COOH до кислой реакции.

Пробирку быстро закрывают пробкой, в которую вставлена изогнутая отводная трубка. Второй конец трубки опускают в другую пробирку, где находится подкисленный азотной кислотой раствор $AgNO_3$. Образование белого осадка $AgCN$ указывает на присутствие CN^- .

5. Обнаружение BrO_3^- . К 3—4 каплям испытуемого раствора прибавляют подкисленный азотной кислотой раствор нитрата серебра до полного осаждения. Осадок центрифугируют, промывают два-три раза дистиллированной водой и обрабатывают несколькими каплями концентрированной HCl . В пробирку с осадком прибавляют 2—3 капли хлороформа или четыреххлористого углерода. В присутствии бромат-ионов слой органического растворителя окрашивается в желтый цвет.

6. Обнаружение ClO^- . Как уже указывалось ранее, ClO^- выделяет свободный иод из растворов KI даже в щелочной среде (все остальные окислители оказывают это действие только в кислой среде). К 2—3 каплям щелочного испытуемого раствора прибавляют избыток раствора KI и несколько капель крахмала. Посинение раствора указывает на присутствие ClO^- . Наличие гипохлорит-ионов исключает присутствие в растворе восстановителей.

III группа анионов

1. Обнаружение MnO_4^- . Признаком присутствия MnO_4^- является малиново-фиолетовая (или розовая — при малых концентрациях MnO_4^-) окраска раствора. Для проверки прибавляют по каплям исследуемый раствор к подкисленному H_2SO_4 и нагретому до $70^\circ C$ раствору $(NH_4)_2C_2O_4$. Обесцвечивание подтверждает присутствие MnO_4^- .

Обнаружению MnO_4^- мешает присутствие CrO_4^{2-} ; его следует предварительно осадить в виде $BaCrO_4$ раствором $Ba(OH)_2$.

2. Удаление из раствора анионов SiO_3^{2-} , S^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и CN^- путем осаждения их в виде солей цинка. Прежде всего следует приготовить раствор гексаминцинкгидрата. Для этого к раствору соли цинка осторожно по каплям прибавляют 10%-ный раствор NH_4OH до выделения осадка $Zn(OH)_2$; избытка NH_4OH надо избегать. Полученный осадок гидроксида цинка тщательно промывают водой и растворяют в 10%-ном растворе NH_4OH , избегая избытка последнего. Этот раствор, содержащий

ионы $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и эквивалентное количество OH^- -ионов, и служит осадителем.

К 1—2 мл исследуемого раствора в нейтральной или слабощелочной среде прибавляют по каплям приготовленный раствор гексамминцинкагидрата до полного выделения осадка. Он может содержать кроме указанных выше анионов также PO_4^{3-} , CO_3^{2-} и некоторые другие. Но эти анионы обнаруживают заранее из общего раствора дробным методом.

В выделенном осадке цинковых солей можно проверить присутствие CN^- , а также других анионов, характерными для них реакциями.

В центрифугате после отделения осадка солей цинка проводят систематическое исследование на анионы согласно изложенному ниже ходу анализа.

Систематический ход анализа смеси анионов I—III групп

В растворе допустимо присутствие только солей щелочных металлов и тех анионов, которые включены в систематический ход анализа:

I группа: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , BO_2^- , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} ;

II группа: Cl^- , Br^- , I^- , IO_3^- , SCN^- ;

III группа: NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- , CH_3COO^- .

А. Предварительные испытания

1. Установление pH раствора. 1) Если реакция исследуемого раствора кислая ($\text{pH} \leq 2$), в нем не могут присутствовать анионы летучих и неустойчивых кислот, т. е. CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и NO_2^- .

Кроме того, в кислой среде не могут сосуществовать следующие пары анионов: $\text{I}^- - \text{NO}_2^-$, $\text{I}^- - \text{IO}_3^-$, $\text{I}^- - \text{ClO}_3^-$, $\text{I}^- - \text{AsO}_4^{3-}$, $\text{NO}_2^- - \text{ClO}_3^-$, $\text{NO}_2^- - \text{AsO}_3^{3-}$, $\text{SO}_3^{2-} - \text{AsO}_4^{3-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{AsO}_4^{3-}$.

2) Если реакция исследуемого раствора щелочная, в нем могут присутствовать все рассматриваемые анионы.

2. Проба на совместное присутствие некоторых окислителей и восстановителей. 1) При подкислении исследуемого раствора 2 н. CH_3COOH в присутствии NO_2^- и I^- или IO_3^- и I^- выделяется свободный иод.

2) Если предыдущая проба дала отрицательный результат, раствор подкисляют 2 н. HCl . Выделение I_2 указывает на возможное присутствие пар: $\text{I}^- - \text{ClO}_3^-$, $\text{I}^- - \text{AsO}_4^{3-}$.

Помутнение раствора является признаком присутствия $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

3. Проба на выделение газов. Несколько капель исследуемого раствора (лучше, крупинку твердого вещества) обрабатывают 2 н. раствором H_2SO_4 и слегка встряхивают содержимое пробирки, осторожно постукивая пальцем по нижней части ее. Если выделения пузырьков газа не заметно, пробирку нагревают. Образование газов (CO_2 , SO_2 , NO_2) указывает на возможность присутствия CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и NO_2^- .

При этом испытании следует по возможности установить состав выделяющихся газов. Напомним некоторые их свойства:

а) CO_2 — бесцветный газ без запаха, вызывающий помутнение известковой воды (ее помутнение может быть вызвано также SO_2);

б) SO_2 — газ с запахом горячей серы, вызывающий обесцвечивание разбавленных растворов KMnO_4 и I_2 ;

в) NO_2 — красно-бурый газ с характерным резким запахом; при пропускании его через раствор KI выделяется свободный иод (проба с крахмалом).

4. Проба на анионы I группы. К 2 каплям нейтрального или слабощелочного раствора ($\text{pH} \approx 7-9$) * прибавляют 2—3 капли раствора BaCl_2 . Образование осадка указывает на присутствие I группы **.

В осадке могут находиться BaSO_4 , BaSO_3 , $\text{Ba}_3(\text{AsO}_3)_2$, $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaS_2O_3 , $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$, BaCO_3 .

5. Проба на анионы II группы. К 2—3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2—3 капли AgNO_3 . Если образуется осадок прибавляют несколько капель HNO_3 . Нерастворимость осадка указывает на возможность присутствия следующих солей: AgCl , AgBr , AgI , AgIO_3 , AgSCN , Ag_2S (образованного вследствие взаимодействия $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ с Ag^+).

6. Пробы на присутствие анионов-восстановителей. 1) К 3 каплям исследуемого раствора прибавляют 1 каплю 2 н. раствора щелочи и 1—2 капли разбавленного раствора KMnO_4 . В отсутствие осадка нагревают раствор на бане 1 мин. Выпадение бурого осадка $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ указывает на наличие анионов-восстановителей (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- , AsO_3^{3-} , SCN^- и др.).

2) Если предыдущее испытание показало присутствие восстановителей, другую порцию исследуемого раствора подкисляют H_2SO_4 и прибавляют по каплям разбавленный раствор иода, окрашенный в синий цвет крахмалом. Обесцвечивание раствора указывает на присутствие анионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ или SO_3^{2-} .

* Кислые растворы необходимо предварительно нейтрализовать раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

** Если осадка не образуется, анионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и IO_3^- все же могут присутствовать, так как они осаждаются Ba^{2+} -ионами только из достаточно концентрированных растворов.

7. Проба на присутствие анионов-окислителей. К 2—3 каплям исследуемого раствора, подкисленным 2 н. раствором H_2SO_4 , прибавляют несколько капель бензола или хлороформа и 1—2 капли KI . Появление (при взбалтывании) фиолетовой окраски слоя растворителя указывает на присутствие анионов-окислителей (NO_2^- , IO_3^- , AsO_4^{3-} , ClO_3^- и др.).

Примечание. 1. Если в растворе одновременно присутствуют окислители и восстановители, то на основании предварительных испытаний нельзя окончательно решать, что указанные в п. 6 и 7 анионы отсутствуют.

Суммарный эффект будет зависеть от того, каких анионов в растворе больше, окислителей или восстановителей.

2. Ион AsO_4^{3-} выделяет иод из иодида калия только при достаточно большой концентрации ионов водорода. При отрицательной реакции согласно п. 7 по ходу анализа следует проделать дополнительные испытания на присутствие AsO_4^{3-} .

Б. Обнаружение некоторых анионов дробным методом из отдельных порций раствора

1. Обнаружение $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} и SO_4^{2-} . Если проба на присутствие восстановителей раствором I_2 [по п. 6.2 дала положительный результат, обнаруживают в отдельной порции раствора $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} и SO_4^{2-} , как описано на стр. 515. При отрицательном результате пробы с раствором I_2 обнаруживают SO_4^{2-} действием Ba^{2+} на отдельную порцию раствора. Белый осадок $BaSO_4$, *нерастворимый в разбавленной* * HCl , указывает на присутствие SO_4^{2-} .

2. Обнаружение CO_3^{2-} . Небольшое количество исследуемого твердого вещества (или 5—8 капель раствора) помещают в склянку прибора, показанного на рис. 5.5

Если предыдущими опытами в веществе было обнаружено присутствие SO_3^{2-} или $S_2O_3^{2-}$, то их окисляют 5—6 каплями 3%-ной H_2O_2 . Затем действуют 6—8 каплями 2 н. раствора HCl и поступают далее, как описано на стр. 493 **.

3. Обнаружение PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} и AsO_3^{3-} . 1) Если AsO_4^{3-} и AsO_3^{3-} в исследуемом растворе присутствовать не могут, обнаруживают PO_4^{3-} реакцией с молибденовой жидкостью. Нагревают 2 капли исследуемого раствора несколько минут с 4 каплями 6 н. раствора HNO_3 для окисления восстановителей, после чего прибав-

* Концентрированную HCl применять нельзя, так как она может вызвать выпадение в осадок $BaCl_2$ (действие одноименных ионов Cl^- — см. § 29).

** Лучше обнаруживать CO_3^{2-} из промытого осадка солей стронция, полученного по систематическому ходу анализа.

ляют избыток молибденовой жидкости и нагревают до 40—50°C. Если осадок не выпадает, прибавляют несколько кристаллов NH_4NO_3 и оставляют на некоторое время. Образование желтого осадка $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$ указывает на присутствие PO_4^{3-} .

2) Если присутствие AsO_4^{3-} и AsO_3^{3-} возможно, исследование ведут как указано выше (см. стр. 496).

4. Обнаружение VO_2^- . Обрабатывают 5—8 капель исследуемого раствора несколькими каплями концентрированной H_2SO_4 . Прибавив туда же немного этилового (или метилового) спирта, зажигают его. Окрашивание пламени горящего спирта * (по краям) в зеленый цвет указывает на присутствие иона VO_2^- . Можно также обнаружить VO_2^- реакциями с CaF_2 и серной кислотой или с куркумовой бумагой (см. § 99).

5. Обнаружение NO_2^- . Присутствие NO_2^- узнают по выделению бурого газа NO_2 при подкислении раствора H_2SO_4 . Для проверки к капле нейтрального или уксуснокислого (pH 4—7) исследуемого раствора прибавляют на капельной пластинке по капле растворов сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина (см. § 115, п. 4). Появление (сразу или спустя некоторое время) красной окраски раствора подтверждает присутствие NO_2^- .

Можно также использовать способность NO_2^- вытеснять иод из раствора KI в уксуснокислой среде (см. предварительные пробы).

6. Обнаружение NO_3^- . 1) Ион NO_3^- отсутствует. В этом случае NO_3^- может быть обнаружен после превращения его в NO_2^- (нагреванием с металлическим цинком в уксусной кислоте — см. § 114, п. 4) описанной выше цветной реакцией с сульфаниловой кислотой и α -нафтиламином. Обнаружение NO_2^- этой реакцией будет в данном случае свидетельствовать о присутствии NO_3^- .

При отсутствии SCN^- , $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$ можно обнаружить NO_3^- реакцией восстановления его до аммиака (см. § 114, п. 3). Сначала следует проделать реакцию на NH_4^+ и, если он присутствует, удалить его, выпаривая в тигле несколько капель исследуемого раствора с избытком $NaOH$ почти досуха (*осторожно, остерегаться разбрызгивания*). После охлаждения содержимое тигля разбавляют 5—6 каплями воды, переносят в пробирку, приливают 8—10 капель 2 н. раствора $NaOH$, насыпают туда же немного порошка алюминия и слегка нагревают. Закрыв отверстие пробирки (для задержания брызг) ватным тампоном, помещают на него кусочки влажной фенолфталеиновой бумаги и оставляют на некоторое время. Если реакция идет слишком бурно, содержимое

* Для проведения этой реакции испытуемый раствор следует выпарить предварительно досуха в фарфоровой чашке или в тигле.

пробирки охлаждают, погружая ее в воду. Поокраснение бумаги (образование NH_3) указывает на присутствие NO_3^- .

При отсутствии других анионов-окислителей (MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и NO_2^-) ион NO_3^- удобнее всего обнаружить реакцией с дифениламином. При выполнении ее на тщательно вымытое и просушено вытертое часовое стекло помещают 4—5 капель реагента — раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 , вносят в него на кончике чистой стеклянной палочки очень немного исследуемого раствора и перемешивают. Появление интенсивной синей окраски указывает на присутствие NO_3^- . Присутствие большого количества I^- может мешать реакции.

Наконец, очень удобна микрокристаллоскопическая реакция на NO_3^- с нитроном (см. § 114, п. 7).

2) Ион NO_2^- присутствует. В этом случае наличие значительных количеств NO_3^- может быть обнаружено после удаления NO_2^- методами, описанными в § 115, п. 5.

7. Обнаружение CH_3COO^- . 1) К 3—5 каплям исследуемого раствора прибавляют 3—5 капель этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 3—5 капель концентрированной H_2SO_4 . Появление характерного запаха этилацетата указывает на присутствие CH_3COO^- .

2) Небольшое количество исследуемого твердого вещества тщательно растирают в маленькой ступке с твердым NaHSO_4 или KHSO_4 .

Появление запаха уксусной кислоты указывает* на присутствие иона CH_3COO^- .

3) При наличии в лаборатории нитрата лантана можно применить реакцию с ним в присутствии I_2 и NH_4OH . Ионы SO_4^{2-} и PO_4^{3-} должны быть предварительно осаждены ионами Ba^{2+} (см. § 116, п. 4).

В. Систематическое разделение анионов на группы и анализ полученных осадков

1. Действие нитрата стронция и анализ полученного осадка. Часть испытуемого раствора (15—20 капель), имеющего нейтральную или слабощелочную реакцию, помещают в центрифужную пробирку и нагревают в водяной бане до 60—70°C. К горячему раствору добавляют насыщенный раствор $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ до полного осаждения и оставляют на 25—30 мин. В осадке могут быть соли: SrSO_4 , SrSO_3 , SrCO_3 , $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{AsO}_3)_2$.

* Если при действии концентрированной H_2SO_4 или при растирании с твердым гидросульфатом выделяются газы или пары с острым запахом (Cl_2 , I_2 , Br_2 , HCl , SO_2 и др.), реакцию можно проводить только после осаждения анионов I и II групп.

Если PO_4^{3-} и AsO_3^{3-} были обнаружены в предварительных пробах, осадок солей стронция испытывают на присутствие SO_4^{2-} , SO_3^{2-} и CO_3^{2-} . Осадок центрифугируют и тщательно промывают 2 н. раствором $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Центрифугат (1) сохраняют для дальнейшего анализа.

Промывание осадка продолжают до отрицательной реакции на восстановители, которые мешают обнаружению SO_3^{2-} . Промывные воды отбрасывают, а с осадком проводят следующие испытания.

1) Если осадок не растворяется полностью в 2 н. HCl , это указывает на присутствие SO_4^{2-} ;

2) Обнаружение SO_3^{2-} -ионов проводят следующими способами.

а) К части осадка в пробирке прибавляют 2 н. HCl , быстро закрывают пробкой с отводной трубкой, пробирку помещают в нагретую водяную баню и пропускают выделяющийся газ в слабый раствор перманганата (2—3 мл). В качестве свидетеля в другую пробирку берут такой же объем того же раствора перманганата. Через 5—8 мин сравнивают окраски раствора перманганата в обеих пробирках. Полное или частичное обесцвечивание перманганата указывает на присутствие сульфит-иона.

б) К другой части осадка в пробирке прибавляют 2 н. раствор HCl и над отверстием пробирки помещают иодаткрахмальную бумажку. Раствор в пробирке осторожно нагревают. В случае выделения SO_2 иодаткрахмальная бумажка синее.

3) Для обнаружения CO_3^{2-} в пробирку с частью осадка предварительно прибавляют несколько капель окислителя (H_2O_2 , KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), затем несколько капель 2 н. раствора HCl быстро закрывают пробкой с отводной изогнутой трубкой. Конец отводной трубки опускают во вторую пробирку, содержащую баритовую или известковую воду. Пробирку с осадком можно слегка подогреть в водяной бане. Помутнение во второй пробирке баритовой или известковой воды указывает на присутствие в осадке карбонат-иона.

2. Действие нитрата бария и анализ полученного осадка. Если при предварительных пробах был обнаружен арсенат-ион, следует проводить осаждение солями бария. Если AsO_4^{3-} в растворе отсутствует, можно после отделения осадка солей стронция осадить в центрифугате (1) анионы II группы солями серебра.

Осаждение солей бария проводят следующим образом: полученный после отделения солей стронция центрифугат (1) нагревают до 60—70°C и прибавляют к нему насыщенный раствор $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ до полного осаждения. Раствор с осадком оставляют на 50—60 мин.

В осадке могут быть соли: BaS_2O_3 , $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$. Следует иметь в виду, что нитрат бария осаждает

полностью указанные анионы только из сравнительно концентрированных растворов. Тиосульфат- и иодат-ионы осаждаются обычно только при совместном присутствии. Поэтому отрицательные результаты реакций на эти ионы не всегда доказывают их отсутствие. Они могут быть в дальнейшем обнаружены в осадке, образованном нитратом серебра.

Осадок бариевых солей центрифугируют и центрифугат (2) сохраняют для дальнейшего анализа. Осадок промывают холодной дистиллированной водой и исследуют. Так как AsO_4^{3-} и VO_2^- могут быть обнаружены предварительными пробами, в осадке бариевых солей определяют $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и IO_3^- .

К осадку в центрифужной пробирке прибавляют 5—6 капель 2 н. HCl и 2—3 капли прозрачного раствора крахмала. При этом могут произойти следующие явления:

- при одновременном присутствии $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и IO_3^- выделяется свободный иод, и раствор окрашивается в синий цвет;
- если присутствует только $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, раствор остается мутным из-за выделения свободной серы;
- если подкисленный раствор остается прозрачным и иод не выделяется, к этому раствору прибавляют сухую соль Na_2SO_3 ; выделение иода и посинение раствора указывает на присутствие иодат-иона.

3. Действие нитрата серебра и анализ полученного осадка*. К центрифугату (2) или (1) (в зависимости от того, проводилось или нет осаждение солями бария) добавляют по каплям на холоду до полного осаждения раствор AgNO_3 , подкисленный предварительно 2 н. раствором HNO_3 .

В осадке могут быть следующие соли: AgCl , AgBr , AgI , AgSCN , AgIO_3 , Ag_2S **.

Осадок центрифугируют и промывают два раза водой. Центрифугат отбрасывают. Анализ осадка проводят следующим образом.

1) Если осадок после отделения и промывания темнеет (Ag_2S), это указывает на присутствие $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

2) Для обнаружения SCN^- небольшое количество осадка помещают на фарфоровую пластинку (или крышечку от фарфорового тигля), добавляют 2—3 капли H_2SO_4 (1:4) и осторожно, не перемешивая осадка, 1—2 капли раствора FeCl_3 . Появление розовой окраски указывает на присутствие SCN^- .

3) К основной массе осадка в центрифужной пробирке прибавляют 5—6 капель H_2SO_4 (1:4), раствор с осадком тщательно

* Все растворы и осадки, содержащие серебро, следует собирать в особые приемники для дальнейшей регенерации металлического серебра.

** AgIO_3 и Ag_2S (получившийся за счет разложения $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$) будут находиться в этом осадке в том случае, если осаждение нитратом бария было неполным, или если выделение солей бария было пропущено.

перемешивают стеклянной палочкой, подогревают на водяной бане в течение 5—10 мин и центрифугируют. Сливают центрифугат в другую пробирку, разбавляют его равным объемом воды и прибавляют несколько кусочков гранулированного цинка или немного цинковой пыли. Через 5—10 мин раствор сливают в чистую пробирку и образовавшийся при восстановлении IO_3^- ион I^- обнаруживают действием хлорной воды в присутствии органического растворителя.

Если присутствие IO_3^- было четко установлено в осадке бариевых солей, то здесь его можно не обнаруживать. Следует только промывать осадок солей серебра раствором H_2SO_4 (1:4) до отрицательной реакции на IO_3^- .

4) В осадке после отмывания IO_3^- могут находиться AgCl , AgBr , AgI и AgSCN .

4. Анализ полученного осадка можно провести по следующей схеме. 1) К осадку в центрифужной пробирке прибавляют 12%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (приготовленный без добавления NH_4OH) и энергично взбалтывают. Осадок (AgBr , AgI и AgSCN) центрифугируют и оставляют для дальнейших исследований. К центрифугату прибавляют 3—4 капли раствора KBr и перемешивают. Появление обильной мути AgBr указывает на наличие в исследуемом растворе Cl^- . В отсутствие Cl^- может появиться лишь слабая опалесценция.

Более надежно проделать реакцию образования хлорида хрома, предварительно выпарив раствор досуха.

2) С осадком, полученным по п. 4.1, проводят испытания на I^- и Br^- . Прежде чем приступить к обнаружению, их необходимо перевести в раствор действием цинка и серной кислоты.

Если в осадке имеется AgSCN , он образует при этой реакции H_2S и чрезвычайно ядовитую летучую синильную кислоту HCN . Вследствие этого *описываемую операцию можно проводить только в хорошо действующем вытяжном шкафу*. При выполнении ее осадок обрабатывают под тягой 5—6 каплями H_2SO_4 и, прибавив немного цинковой пыли, нагревают на водяной бане до полного прекращения выделения газов (H_2 , H_2S , HCN). Затем пробирку нагревают еще несколько минут и, убедившись при помощи бумажки, смоченной раствором $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или Na_2PbO_2 в том, что выделение H_2S прекратилось, осадок (выделившееся серебро и избыток цинка) отделяют центрифугированием и отбрасывают. В 2—3 каплях центрифугата обнаруживают I^- и Br^- реакцией с хлорной водой или раствором NaClO в присутствии бензола или хлороформа. Параллельно с этой реакцией можно также обнаружить I^- и Br^- следующими реакциями:

а) ион I^- — реакцией с KNO_2 в присутствии крахмала (см. § 105, п. 5);

б) ион Br^- — реакцией с фуксином после окисления Br^- до Br_2 (см. § 104, п. 4).

Примечание. Для обнаружения I^- и Br^- следует брать очень малое количество исследуемого раствора, иначе на вытеснение всего иода пойдет слишком много хлорной воды или раствора NaClO и Br^- можно легко потерять.

Иногда превращение SCN^- в HCN действием цинка и H_2SO_4 может оказаться неполным. Присутствие же этих ионов в растворе помешает обнаружению I^- и Br^- , так как прибавляемая хлорная вода будет расходоваться на окисление SCN^- . Поэтому, если реакция на I^- и Br^- с хлорной водой дает отрицательный результат, к испытываемому раствору добавляют каплю раствора KI или KBr . Если слой органического растворителя после взбалтывания окрашивается, в растворе нет ничего мешающего обнаружению данных ионов и вывод об их отсутствии правилен.

Наоборот, если после введения в раствор I^- или Br^- их не удается обнаружить, значит, в испытываемом растворе присутствует какой-то восстановитель (SCN^- или H_2S). В этом случае необходимо взять другую порцию центрифугата, полученного после отделения осадка металлического серебра, и окислить находящиеся в нем восстановители действием KMnO_4 в присутствии H_2SO_4 . Перманганат прибавляют под тягой до появления малиновой или желтовато-бурой окраски раствора от одной капли KMnO_4 . Окраску устраняют прибавлением 1—2 капель разбавленного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (избыток его вреден), затем в полученном растворе обнаруживают обычным путем I^- и Br^- .

5. Анализ третьей группы анионов. К части первоначального испытываемого раствора, имеющего нейтральную или очень слабощелочную реакцию, прибавляют при перемешивании до полноты осаждения насыщенный раствор Ag_2SO_4 . В осадок выделяются все анионы I и II групп. Осадок центрифугируют и промывают два раза водой. Промывные воды присоединяют к центрифугату, который после упаривания в фарфоровой чашке исследуют на анионы III группы.

1) Испытание на NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- . На фарфоровую пластинку или крышку фарфорового тигля помещают каплю испытываемого раствора и прибавляют каплю раствора дефиниламина. Появление синей окраски указывает на присутствие окислителей — NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- .

2) Испытание на NO_2^- . К 2—3 каплям испытываемого раствора добавляют до кислой реакции 2 н. раствор H_2SO_4 и 1—2 капли разбавленного раствора KMnO_4 (0,05 н.). В присутствии NO_2^- раствор остается бесцветным или окрашивается в бледно-розовый цвет. Для сравнения окраски берут в другую пробирку равный объем дистиллированной воды и 1—2 капли раствора KMnO_4 (0,05 н.).

3) Испытание на ClO_3^- . К 2—3 каплям испытываемого раствора прибавляют несколько кристалликов Na_2SO_3 и 2 н. раствор HNO_3 до кислой реакции. Раствор нагревают. Ионы ClO_3^- (если они присутствуют) восстанавливаются до Cl^- ; Cl^- -ионы дают осадок с добавленными ранее в избытке Ag^+ -ионами. Появление заметного осадка AgCl указывает на присутствие ClO_3^- . Для сравнения проводят холостой опыт со всеми перечисленными компонентами, кроме испытываемого раствора, и сравнивают количества образовавшихся осадков (реактивы почти всегда содержат примеси хлоридов).

4) Испытание на NO_3^- . Если по п. 2 был обнаружен NO_2^- , то его следует разрушить одним из способов, указанных в § 115, п. 5. В растворе всегда образуется некоторое количество NO_3^- , поэтому для обнаружения NO_3^- после разрушения NO_2^- не следует использовать очень чувствительные реакции (см. раздел Б, п. 6).

Для обнаружения NO_3^- в присутствии NO_2^- можно использовать реакцию с бруцином (§ 114, п. 8).

5) Испытание на CH_3COO^- . В центрифугате после отделения анионов I и II групп в виде осадков серебра CH_3COO -ион обнаруживают так же, как это было указано в предварительных испытаниях (см. раздел Б, п. 7).

Глава IX

ОБЩИЙ ХОД АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА
(ОБНАРУЖЕНИЕ КАТИОНОВ И АНИОНОВ)§ 119. Предварительные наблюдения и подготовка
вещества к анализу

Прежде чем приступить к полному анализу какого-либо образца, проводят его физическое исследование. Поскольку методика исследования растворов, а также растворов с осадком подробно рассматривалась ранее, здесь мы остановимся преимущественно на анализе твердых образцов.

Твердые неметаллические образцы следует внимательно рассмотреть через лупу. При этом нередко можно не только установить неоднородность образца, но и получить представление о вероятном числе составляющих его компонентов. Надо обращать внимание на цвет, форму и величину частиц. Особенно важным признаком, который может дать указание на присутствие некоторых элементов, является цвет частиц. Так, при наличии в образце синих кристаллов можно предполагать присутствие солей меди, при наличии розовых кристаллов — солей кобальта или марганца и т. д.

Конечно, никаких окончательных заключений на основании подобных наблюдений делать нельзя. Однако они все же полезны, так как, будучи сопоставлены с результатами анализа, увеличивают уверенность в правильности его выполнения.

После визуального исследования образца его необходимо подготовить к анализу. Если исследуемое вещество твердое, его тщательно измельчают, так как измельченное вещество легче растворяется. Измельчение необходимо и потому, что, только хорошо измельчив анализируемый неоднородный образец, можно добиться достаточно равномерного смешения составляющих его компонентов. Огромное значение этого обстоятельства в условиях полумикроанализа, при котором исследованию подвергается очень малое количество вещества, очевидно.

Легко измельчающиеся вещества растирают в фарфоровой или агатовой ступке до тех пор, пока не получится мелкий порошок. Трудно измельчаемые вещества, например различные минералы, сначала разбивают на возможно мелкие куски в стальной ступке и только после этого растирают в агатовой ступке. Сразу достигнуть нужной степени измельчения обычно не удается. Поэтому приходится время от времени отсеивать образовавшиеся мелкие частицы через мелкое сито, после чего остаток на сите снова расти-

рать в ступке. Так поступают до тех пор, пока весь данный для анализа образец не пройдет через сито. Добиться этого необходимо потому, что более трудно измельчающиеся частицы могут иметь иной химический состав, чем легко измельчающиеся. Следовательно, не доведя измельчение до конца, мы рискуем получить искаженные результаты анализа, не отвечающие действительности.

Металлы или металлические сплавы должны быть при помощи подходящих инструментов превращены в опилки или в мелкую стружку.

Подготовленное к анализу вещество (если оно не представляет собой металла или сплава) делят на три части: одна из них служит для обнаружения катионов, другая — анионов, третья используется при предварительных испытаниях и частично сохраняется для того, чтобы в случае необходимости проверить результаты анализа.

Вопрос о количестве требующегося для анализа вещества имеет при полумикрометоде большое практическое значение. Ни в коем случае не следует брать его слишком много, так как аппаратура и техника полумикроанализа рассчитаны на работу с малыми количествами и непригодны при больших количествах вещества. Однако слишком сильно уменьшать его количество тоже нельзя, так как при этом некоторые ионы можно не обнаружить. На первый взгляд может показаться, что, поскольку в полумикроанализе пользуются обычно весьма чувствительными реакциями, позволяющими обнаруживать тысячные доли миллиграмма (а часто и меньшие количества) определяемых веществ, для выполнения всего анализа в целом достаточно тоже весьма малых количеств вещества. Однако в действительности его приходится брать гораздо больше, чем представляется необходимым на основании чувствительности реакций. Причина этого заключается в недостаточной специфичности реакций и уменьшении чувствительности их в присутствии посторонних ионов. Это затрудняет обнаружение отдельных ионов дробным методом. Реакции отделения, применяемые при систематическом ходе анализа, всегда сопряжены со значительными потерями вещества.

Учитывая это, для систематического анализа катионов берут обычно около 25 мг (0,02—0,03 г) вещества и при растворении его доводят объем раствора приблизительно до 1 мл. В тех случаях, когда имеется в виду обнаружение в веществе следов каких-либо примесей, такое количество может оказаться недостаточным, и его нужно брать больше. Раствор для обнаружения анионов целесообразно готовить с некоторым запасом (2—3 мл).

Чтобы избежать грубых ошибок в дозировке вещества, подвергаемого анализу, его следует взвешивать на каких-либо достаточно чувствительных весах. Можно, например, пользоваться маленькими роговыми (аптекаерскими) весами.

§ 120. Предварительные испытания

Прежде чем приступить к систематическому анализу образца, целесообразно с отдельными порциями его проделать ряд предварительных испытаний. Они дают некоторые ориентировочные сведения, полезные при выборе наиболее рационального способа переведения образца в раствор или облегчающие выполнение анализа. Если анализируемый образец представляет собой раствор, часть его нужно выпарить досуха и для предварительных испытаний употреблять отдельные порции полученного сухого остатка.

Предварительные испытания, выполняемые при обнаружении анионов (см. § 118), уже известны. Поэтому рассмотрим здесь испытания, проводимые при обнаружении катионов.

1. Прокаливание с содой на угле. В небольшое углубление, сделанное ножом в куске древесного угля, помещают немного исследуемого твердого вещества, предварительно смешанного с двойным количеством безводной соды Na_2CO_3 , и накаливают смесь, направляя на нее *восстановительное* пламя паяльной трубки (рис. 61).

Оно получается, если узкое отверстие паяльной трубки поместить у *внешней каймы* светящегося пламени горелки и слабым дутьем направить пламя наклонно вниз, к углублению в угле. При этом пламя лишь отклоняется, оставаясь по-прежнему светящимся. Такое пламя благодаря присутствию в нем накаливаемых частиц угля восстанавливает соприкасающиеся с ним вещества. Наоборот, если паяльную трубку ввести внутрь пламени и дуть сильнее, получается несветящееся окислительное пламя.

При накаливании смеси анализируемого вещества с содой восстановительным пламенем на угле происходят следующие явления. Прежде всего взятая соль в результате обменного разложения с содой превращается в соответствующий карбонат, например:



Но большинство карбонатов при накаливании разлагается с образованием окислов металла и двуокси углерода. Так, в данном случае:

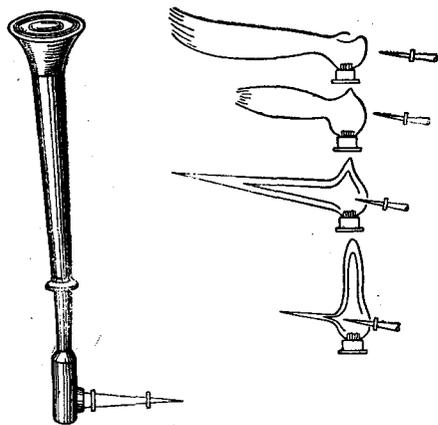


Рис. 61. Паяльная трубка и пользование ею.

Однако образовавшийся окисел почти всегда сейчас же восстанавливается накаленными частицами угля до металла, например;



Таким образом, в углублении, где помещалось вещество, появляется блестящий «королек» (сплавленный металл) или, в случае тугоплавких металлов, — неплавкая губчатая масса. Если получающийся металл летуч, часть его превращается в пар, который по выходе из пламени снова окисляется кислородом воздуха. Поэтому на холодных частях угля, около углубления, получаются различно окрашенные налеты окислов. В присутствии свинца, например, получается желтый налет PbO ; цинк дает белый (в горячем состоянии — желтый) налет ZnO и т. д. Наиболее легколетучие металлы (цинк, кадмий и мышьяк) королька не дают вовсе, так как металл полностью улетучивается, образуя налет соответствующих окислов*.

Иногда крупинки металла, выделяющиеся при реакции, настолько мелки, что их трудно разглядеть. В таком случае содержимое углубления следует вырезать ножом и осторожно размельчить в ступке, слегка надавливая и ударяя. Затем на измельченное вещество льют воду, при этом более тяжелые крупинки металла остаются на дне ступки, а легкие частицы угля уносятся стекающей водой.

Металлы разделяются на ковкие и хрупкие. Королек ковкого металла при надавливании пестиком или молотком расплющивается в пластинку, королек хрупкого металла растирается (в агатовой ступке) в порошок.

Результаты, получающиеся обычно при таких испытаниях, приведены в табл. 31.

2. Окрашивание перла тетрабората натрия. Техника этой операции и химизм происходящих процессов были изложены в § 58. Отметим, что окраска перлов, полученных в окислительном и в восстановительном пламени, оказывается нередко различной. Поэтому следует прокалывать перл сначала в окислительном пламени (области 1 и 2 пламени, рис. 62), *после чего, рассмотрев окраску перла, перенести его в восстановительное пламя* (области 3 и 4, рис. 62) и снова прокалить. В обоих случаях наблюдают окраску *после охлаждения перла*.

* Проводя это испытание, нужно иметь в виду, что хорошие результаты получаются лишь при равномерном дутье. Поэтому важно научиться дуть, и одновременно дышать через нос.

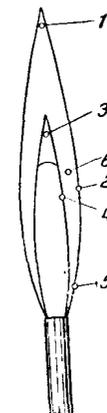


Рис. 62. Строение пламени газовой горелки: 1, 2 — окислительное пламя; 3, 4 — восстановительное пламя; 5 — область низкой температуры; 6 — область наиболее высокой температуры.

Таблица 31. Прокаливание с содой на угле

Вид массы, образующейся в углублении угля	Налет окислов, образующийся на холодных частях угля, вокруг углубления	Вероятно присутствие металлов	Вид массы, образующейся в углублении угля	Налет окислов, образующийся на холодных частях угля вокруг углубления	Вероятно присутствие металлов
Белая неплавкая масса, сильно светящаяся при прокаливании	Налета не образуется	Mg, Sr, Ca, Al*	Блестящий ковкий королек	Желтый	Pb
Зеленая неплавкая масса окиси	То же	Cr	Блестящий хрупкий королек	Буро-желтый	Bi
Серая губчатая масса металла, притягивающаяся магнитом	»	Fe, Co, Ni	Блестящий хрупкий королек	Белый с голубоватой каймой	Sb
Красная губчатая масса металла	»	Cu	Королька не образуется	Желтый в горячем состоянии налет окисла после охлаждения становится белым	Zn
Блестящий ковкий королек белого металла	»	Ag	То же	Буро-красный	Cd
Ковкий королек, покрывающийся после удаления из пламени окисью белого цвета	»	Sn	»	Белый. При реакции наблюдается появление чесночного запаха (осторожно!)	As

* Для обнаружения алюминия полученную в углублении угля массу смачивают несколькими каплями разбавленного раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и снова прокаливают. В присутствии Al образуется алюминат кобальта синего цвета (тенарова синь, § 58, п. 10). Нельзя брать много соли кобальта, так как при этом образуется окись кобальта черного цвета, маскирующая окрашивание.

Характеристики образующихся перлов приведены в табл. 32.

3. Окрашивание пламени. Очитив предназначенную для опыта платиновую или нихромовую проволоку погружением ее в HCl и сильным прокаливанием, захватывают ею немного исследуемого твердого вещества и, внося в пламя, наблюдают появляющееся окрашивание. Чтобы различные составные части исследуемого образца (если он представляет собою смесь) соответственно своей

Таблица 32. Окрашивание перлов тетрабората натрия

Окраска перлов, полученных в окислительном пламени, после охлаждения	Вероятно присутствие металлов	Окраска перлов, полученных в восстановительном пламени, после охлаждения
Синяя	Co	Малохарактерная
Синяя*	Cu	Красно-буря
Зеленая	Cr	Зеленая
Буро-желтая или зеленовато-желтая	Fe	Грязно-зеленоватая
Красно-буря	Ni	Серая с красным или фиолетовым оттенком
Бесцветная	Sn	Карминово-красная (в присутствии следов Cu^{**})
Бесцветная или малохарактерная	Zn, Ag, Pb, Bi, Cd, Sb	Серая

* При большом количестве меди окраска перла в окислительном пламени зеленая.
 ** Для испытания на олово к тетраборату натрия примешивают очень малое количество соли меди (1 : 1200). При больших количествах получается мутный буро-красный перл.

различной летучести испарялись в разное время и возможно меньше мешали обнаружению друг друга, опыт ведут следующим образом. Сначала помещают проволоку в область 5 с сравнительно низкой температурой, у самого основания пламени. Затем, через некоторое время переносят ее в область пламени 6 с более высокой температурой. Наконец, вынув проволоку из пламени, смачивают ее HCl для перевода малолетучих солей в легколетучие хлориды и опыт повторяют. Различные катионы при этом испытании окрашивают пламя в разные цвета (табл. 33).

Таблица 33. Окрашивание пламени

Окраска пламени	Вероятно присутствие металлов	Окраска пламени	Вероятно присутствие металлов
Желтая (не видна через раствор индиго или синее стекло)	Na	Коричнево-красная	Ca
Фиолетовая (через раствор индиго или синее стекло кажется пурпуровой)	K	Карминово-красная	Sr
		Желто-зеленая	Ba
		Зеленая	Cu, Bi
		Голубая	Cu, Pb, As, Sb

4. Образование газообразных продуктов или возгонов при прокаливании. Для этого испытания небольшое количество твердого вещества помещают на дно пробирки из тугоплавкого стекла. Можно использовать для этой цели специальные трубки, имеющие утолщение на нижнем конце, а иногда и посередине. Такая трубка

позволяет с большей легкостью обнаруживать летучие продукты разложения.

При накаливании вещества в трубке (или пробирке) можно наблюдать ряд явлений.

1) Появление на стенках трубки капелек воды указывает на то, что испытуемое вещество либо содержит кристаллизационную воду, либо выделяет ее при термическом разложении.

2) Появление белого налета указывает на возможное присутствие солей аммония, солей ртути, окислов мышьяка или сурьмы; образование желтого налета может быть вызвано наличием сульфида мышьяка, соединений ртути и серы (например, из тиосульфата). Если образуется серый или темный налет с металлическим оттенком, то это может означать, что вещество содержит соединения ртути или мышьяка в присутствии восстановителей или иодидов в присутствии окислителей.

3) Иногда при нагревании наблюдается изменение цвета вещества; это объясняется тем, что с повышением температуры изменяется способность вещества поглощать свет.

Так, при нагревании хроматы из желтых становятся красными, окись цинка из белой делается желтой и т. д.

4) Некоторые вещества при нагревании выделяют летучие продукты, которые могут быть обнаружены по цвету, запаху или характерными для них реакциями. Так, могут выделяться газы: CO_2 (из карбонатов), SO_2 (из сульфитов или тиосульфатов тяжелых металлов), SO_3 (из соответствующих сульфатов), NO_2 (из нитратов и нитритов); могут также выделяться бурые пары Br_2 (из бромидов в присутствии окислителей), фиолетовые пары I_2 (из иодидов в присутствии окислителей); аммонийные соли легко разлагаются с выделением NH_3 .

5. Действие кислот на сухое вещество. 1) При действии 2 н. соляной или серной кислоты могут выделяться следующие газы: HCN , H_2S , NO_2 , SO_2 , CO_2 .

2) При действии на сухое вещество концентрированной серной кислоты могут выделяться окрашенные и бесцветные газы; бесцветные газы: HCl , SO_2 , CO_2 , NO , CO ; окрашенные газы (или пары): NO_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 .

На основании этого испытания можно сделать некоторые выводы относительно присутствия в исследуемом веществе тех или иных компонентов.

Следует иметь в виду, что все описанные предварительные испытания обычно удаются отчетливо только при исследовании чистых веществ. При анализе смесей одни металлы могут маскировать реакции других металлов. Поэтому при истолковании результатов испытаний нужно быть очень осторожным; каждый вывод необходимо подтвердить другими реакциями соответствующих ионов.

Покончив с предварительными испытаниями, переходят к систематическому анализу исследуемого образца, используя одну из ранее выделенных частей его для обнаружения катионов, а другую — для обнаружения анионов.

§ 121. Обнаружение катионов

Как будет выяснено далее, анализ целесообразно начинать с обнаружения катионов; наличие некоторых из них свидетельствует об отсутствии ряда анионов и тем самым облегчает работу. Так как анализ ведут главным образом мокрым путем, исследуемое вещество должно быть прежде всего растворено. При этом возможны разные варианты. Здесь рассмотрим случаи, когда исследуемый образец по внешнему виду не похож на металл или сплав металлов (анализ металлов и их сплавов см. в § 123).

Исследуемое вещество твердое

Прежде всего отдельными пробами с небольшими порциями вещества подбирают подходящий растворитель и, переведя вещество в раствор, анализируют его на катионы. Подбор растворителя начинают с испытания растворимости вещества в воде (см. ниже, п. 1). Если в воде оно не растворяется (или растворяется частично), исследуют его отношение к кислотам — HCl , HNO_3 и их смеси — царской водке (см. п. 2). Вещество, нерастворимое в кислотах, переводят в раствор и анализируют, как описано в п. 3.

1. Переведение в раствор и анализ веществ, растворимых в воде. Очень небольшое количество исследуемого вещества (по объему равное приблизительно объему спичечной головки) обрабатывают при постоянном перемешивании в конической пробирке 15—20 каплями дистиллированной воды. В случае надобности жидкость 2—3 мин нагревают на водяной бане.

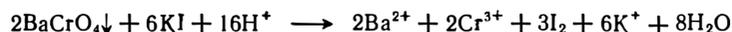
Если полного растворения не происходит, необходимо выяснить, не растворяется ли вещество частично. Для этого, отцентрифугировав нерастворившийся остаток, 2—3 капли центрифугата выпаривают досуха на часовом стекле. Появление налета на стекле свидетельствует о частичной растворимости вещества в воде.

Если вещество растворяется в воде полностью, готовят 25—30 капель раствора, используя предназначенную для анализа катионов порцию (0,02—0,03 г) вещества, и анализируют полученный раствор, как указано в табл. 27 (см. стр. 458—459).

При частичной растворимости вещества в воде во многих случаях целесообразнее описанным выше способом перевести в раствор все растворимые в воде составные части и анализировать раствор отдельно от осадка. Осадок переводят в раствор и исследуют, как описано ниже (см. п. 2). Конечно, при этом будет затрачено несколько больше времени, чем если бы вещество было полностью растворено в кислоте и исследовалось сразу. Разница

эта, однако, невелика, но зато анализ становится значительно проще и дает обычно более надежные результаты. Ведь чем больше ионов имеется в анализируемом растворе, тем больше они будут мешать обнаружению друг друга и тем легче сделать ошибку.

Извлечение из смеси растворимых в воде составных частей и раздельный анализ раствора и нерастворимого остатка выгодны также и потому, что это позволяет иногда избежать осложнений, связанных с одновременным присутствием окислителей и восстановителей; такой прием дает возможность получить более правильное представление о действительном составе анализируемой смеси. Например, если исследуемая смесь содержит BaCrO_4 и KI , оба эти вещества легко разделить, поскольку первое из них нерастворимо, а второе — хорошо растворимо в воде. Проанализировав отдельно раствор и нерастворившийся остаток, придем к совершенно правильному представлению о составе исследуемой смеси. При растворении же смеси в кислоте произойдет реакция:



Поэтому при достаточно большом количестве KI вместо ионов CrO_4^{2-} найдем катионы Cr^{3+} и наряду с ионами I^- обнаружим свободный I_2 , т. е. совершенно неправильно оценим состав анализируемой смеси.

Прежде чем приступать к систематическому анализу полученного раствора, нужно, как и всегда, обратить внимание на его окраску и определить pH раствора.

По окраске можно судить о наличии или отсутствии в растворе окрашенных ионов (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^-), а иногда получить и прямое указание на присутствие того или иного из них.

Различные окрашенные ионы, присутствуя совместно, обычно маскируют окраску друг друга, поэтому очень удобно наблюдать окраску, пользуясь хроматографическим методом. В колонку с алюминатной окисью алюминия, снаряженную, как описано в § 12, вносят 5 капель исследуемого раствора и промывают ее 4—5 каплями воды.

На колонке образуются различные цветные зоны:

Присутствующий ион	Окраска зоны
Fe^{3+}	Буро-коричневая
Cu^{2+}	Голубая
Co^{2+}	Розовая

При отсутствии в растворе Fe^{3+} можно обнаружить Cr^{3+} по образованию серо-голубой зоны, располагающейся выше голубой зоны Cu^{2+} . Точно так же при отсутствии Co^{2+} можно обнаружить Ni^{2+} по образованию бледно-зеленой зоны, помещающейся под зоной * Cu^{2+} .

* Сорбируемость ионов Co^{2+} и Ni^{2+} алюминатной окисью алюминия одинакова. Поэтому, присутствуя в растворе совместно, они образуют общую зону, причем более яркая окраска Co^{2+} маскирует бледно-зеленую окраску Ni^{2+} . То же относится и к одинаково сорбируемым Fe^{3+} и Cr^{3+} .

Определение pH раствора также дает некоторые предварительные представления о присутствии тех или иных ионов (см. § 85 и 118). Это определение проводят или непосредственно в отдельных порциях исследуемого раствора (если вещество полностью растворимо в воде) или после отделения нерастворившегося остатка центрифугированием (если вещество частично растворимо в воде). Если вещество приходится растворять в кислотах (см. ниже, п. 2), то перед определением pH необходимо отдельную порцию раствора осторожно нейтрализовать щелочью до появления слабой, но не исчезающей при перемешивании мути, которую удаляют центрифугированием.

Результаты определения pH следует расценивать только как ориентировочные. В процессе анализа их необходимо обязательно проверять и подтверждать реакциями соответствующих ионов. В таком случае они весьма полезны, поскольку увеличивают уверенность в правильности результатов или выявляют допущенную где-то ошибку.

2. Переведение в раствор и анализ веществ, нерастворимых в воде, но растворимых в кислотах. Если вещество нерастворимо в воде, исследуют его растворимость в кислотах.

1) Небольшую порцию вещества обрабатывают в пробирке 2 н. соляной кислотой при перемешивании. Наблюдают, не выделяются ли при этом газы (CO_2 , SO_2 , H_2S , NO_2), что необходимо учесть в дальнейшем при анализе анионов. Если вещество на холоду не растворяется, — жидкость нагревают. Если полного растворения не происходит и в этом случае, разбавленную кислоту удаляют и заменяют концентрированной.

2) Независимо от результатов предыдущего испытания другую порцию вещества нагревают с 6 н. раствором HNO_3 .

3) Наконец, когда вещество не растворяется ни в растворе HCl , ни в растворе HNO_3 , взятых в отдельности, испытывают его отношение к смеси этих кислот (т. е. к царской водке) при нагревании.

Большинство нерастворимых в воде веществ растворяется уже при действии разбавленной соляной кислоты. Азотная кислота, действуя как сильный окислитель, растворяет ряд веществ, нерастворимых в соляной кислоте. Таковы, например, сульфиды катионов IV и V групп CuS , PbS , Bi_2S_3 и т. п. Некоторые соединения висмута, сурьмы и олова, нерастворимые в азотной кислоте, растворяются, однако, в соляной кислоте. Царская водка, как более энергичный окислитель, чем азотная кислота, растворяет некоторые вещества, нерастворимые ни в соляной, ни в азотной кислоте, взятых в отдельности (например, HgS). Встречаются, однако, вещества, нерастворимые ни в этих кислотах, ни в царской водке. Их переводят в раствор и исследуют, как описано в п. 3.

Если вещество растворимо и в соляной, и в азотной кислоте, предпочтение во многих случаях следует отдать азотной кислоте,

поскольку нитраты не так летучи, как хлориды и, удаляя избыток кислоты выпариванием, менее рискуем потерять какие-либо из составных частей анализируемого образца*.

Выпаривание необходимо потому, что при большой концентрации H^+ не достигается полное осаждение некоторых сульфидов IV группы (особенно CdS). Избыток азотной кислоты или царской водки недопустим и потому, что при осаждении IV группы сероводородом они окислили бы H_2S до серы и сделали бы осаждение данной группы невозможным.

В то же время при выпаривании с кислотой из раствора удаляется (вследствие улетучивания в виде соответствующих свободных кислот или окисления) большая часть тех анионов, присутствие которых могло бы помешать обнаружению катионов.

Ионы PO_4^{3-} (в присутствии которых осаждаются катионы II группы и магния вместе с катионами III группы при действии $(NH_4)_2S$, что осложняет анализ) таким путем не удаляются.

Ход анализа катионов в присутствии PO_4^{3-} был рассмотрен в § 87**.

Выбрав на основании результатов предварительных испытаний наиболее подходящую кислоту-растворитель, например HNO_3 (6 н.), обрабатывают в фарфоровой чашке или в тигле 25—30 каплями этой кислоты 0,02—0,03 г исследуемого вещества (или остаток после извлечения из него всех растворимых в воде компонентов). Жидкость кипятят (если нужно, прибавив 1—2 капли концентрированной HCl) и *осторожно, избегая прокаливания****, выпаривают почти досуха (*тяга!*). Затем прибавляют в тигель 25—30 капель воды, перемешивают для ускорения растворения и переносят содержимое тигля в коническую пробирку. Если вещество полностью не растворяется в кислотах, нерастворимый остаток отделяют центрифугированием и исследуют по п. 3 (см. ниже).

Раствор анализируют на катионы, как обычно (см. табл. 27, стр. 458—459)****.

* Например, нельзя выпаривать солянокислые растворы, содержащие мышьяк, так как $AsCl_3$ летуч. При неосторожном выпаривании может быть также потеряна и ртуть вследствие летучести $HgCl_2$.

** Из других анионов обнаружению катионов могут мешать F^- , SiO_3^{2-} и $C_2O_4^{2-}$. Указания, касающиеся удаления F^- и SiO_3^{2-} , приведены в п. 3 настоящего параграфа, а удаления $C_2O_4^{2-}$ — в § 102 (п. 7).

*** Прокаливание остатка после выпаривания недопустимо, потому что имеющиеся в остатке соли при этом разлагаются с образованием соответствующих безводных окислов, которые иногда после прокаливании становятся нерастворимыми в кислотах. Во избежание этого выпаривать (или хотя бы закончить его) лучше на водяной или на воздушной бане.

**** Очевидно, что после действия HNO_3 или царской водки возможность присутствия в растворе Sn^{2+} , Fe^{2+} , Hg^+ исключается, так как они будут полностью окислены до Sn^{4+} , Fe^{3+} и Hg^{2+} . Это необходимо учесть при анализе.

3. Переведение в раствор и анализ веществ, нерастворимых в кислотах. К веществам, нерастворимым в кислотах, относятся: галогениды серебра* — $AgCl$, $AgBr$, AgI , малорастворимые сульфаты** — $BaSO_4$, $SrSO_4$, $(CaSO_4)$, $PbSO_4$, некоторые природные или образовавшиеся при прокаливании осадков окислы — Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , а также SnO_2 и SiO_2 . Сюда же относятся многие силикаты, хромистый железняк $Fe(CrO_2)_2$, плавиковый шпат CaF_2 , сера, уголь и некоторые другие вещества.

Методы растворения галогенидов и сульфатов уже известны.

Так, $AgCl$ растворяется в NH_4OH с образованием комплексной соли $[Ag(NH_3)_2]Cl$, разлагающейся при подкислении раствора HNO_3 ; AgI и $AgBr$ можно разложить, действуя на них кусочком металлического цинка и H_2SO_4 при нагревании, например:

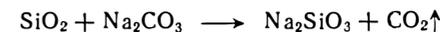


Черный осадок металлического серебра растворяют при нагревании в 6 н. растворе HNO_3 и затем обнаруживают Ag^+ его характерными реакциями.

Анионы I^- и Br^- обнаруживают в полученном растворе при помощи хлорной воды.

Из малорастворимых сульфатов $PbSO_4$ растворяется в 30%-ном растворе ацетата аммония, а также в избытке едких щелочей. В полученном растворе Pb^{2+} обнаруживают действием K_2CrO_4 (после подкисления CH_3COOH , если в качестве растворителя применялась щелочь). Сульфаты бария, стронция и кальция*** переводят в раствор повторным кипячением с концентрированным раствором Na_2CO_3 и исследуют, как описано в § 35. Можно также превратить их в соответствующие карбонаты сплавлением со смесью Na_2CO_3 и K_2CO_3 (см. § 42, п. 3).

Двуокись кремния и неразлагаемые кислотами силикаты переводят в раствор также сплавлением *хорошо измельченного* вещества с примерно шестикратным количеством Na_2CO_3 и K_2CO_3 . При этом образуются растворимые силикаты натрия и калия:



Расплав после охлаждения осторожно обрабатывают разбавленной соляной кислотой, полученный раствор (для перевода кремневой кислоты в нерастворимое состояние) 2—3 раза

* В концентрированной HCl хлорид серебра растворяется с образованием комплексного соединения $H[AgCl_2]$, но снова выпадает при разбавлении раствором водой.

** Сульфат свинца заметно растворим в концентрированных кислотах с образованием кислой соли $Pb(HSO_4)_2$.

*** Как уже указывалось ранее, сульфат кальция заметно растворим в минеральных кислотах, особенно в концентрированных. Поэтому часто кальций нельзя обнаружить в осадке сульфатов, после обработки осадка насыщенным раствором соды и перевода сульфатов в карбонаты.

выпаривают досуха с концентрированным раствором HCl. Остаток последнего выпаривания нагревают с несколькими каплями концентрированного раствора HCl, добавляют 20—30 капель воды и, отделив центрифугированием нерастворившуюся кремневую кислоту, обычным способом исследуют раствор на катионы.

Понятно, что K^+ и Na^+ при этом методе разложения силикатов обнаружить нельзя, так как мы вводим их сами. Если хотят обнаружить и эти катионы, разлагают силикаты действием смеси фтористоводородной (HF) и серной кислот. Реакцию проводят в платиновом тигле, в который помещают немного хорошо измельченного исследуемого вещества, и обрабатывают это вещество 15—20 каплями чистой фтористоводородной кислоты и 1—2 каплями концентрированной серной кислоты. Затем осторожно, избегая прокаливаний, досуха выпаривают жидкость на маленьком пламени (*тяга!*). Сухой остаток снова смачивают несколькими каплями HF и снова выпаривают. При этом происходит превращение SiO_2 в газообразный фторид кремния SiF_4 , в результате чего после двух-трехкратного выпаривания с HF кремневая кислота оказывается полностью удаленной из вещества. Остаток после последнего выпаривания растворяют в HCl и исследуют на катионы.

Нерастворимые окиси (Al_2O_3 и Fe_2O_3) могут быть переведены в раствор сплавлением их с $KHSO_4$ или $K_2S_2O_7$, причем получают соответствующие сульфаты, например:



Практически сплавление проводят следующим образом. Тщательно смешав небольшое количество исследуемого хорошо измельченного вещества с приблизительно 12-кратным количеством $KHSO_4$, помещают смесь в тигель и, постепенно усиливая нагревание, продолжают его до тех пор, пока смесь не перестанет вспучиваться и не превратится в однородную жидкость. После этого, дав расплаву остыть, обрабатывают его при нагревании небольшим количеством воды, и полученный раствор исследуют на катионы*.

Окись хрома Cr_2O_3 и хромистый железняк $Fe(CrO_2)_2$ можно также перевести в раствор сплавлением с приблизительно шестикратным количеством смеси Na_2CO_3 (2 части) и $NaNO_3$ или KNO_3 (1 часть). При этом хром(III) окисляется до хрома(VI):



Хромат извлекают из расплава водой и обнаруживают (см. § 59). Железо при такой обработке хромистого железняка остается в осадке в виде растворимой в кислотах модификации Fe_2O_3 .

* Надо иметь в виду, что амфотерные окиси Al_2O_3 и Cr_2O_3 могут быть также переведены в раствор сплавлением с Na_2CO_3 . При этом они превращаются в алюминат и хромит.

Двуокись олова SnO_2 , а также метасурьмяную кислоту $HSbO_3$ можно перевести в раствор сплавлением с приблизительно шестикратным количеством смеси карбоната натрия и серы (1 : 1). Образуются растворимые в воде тиосоли, например:



Сплавление следует проводить на маленьком пламени, закрыв тигель крышкой и продолжая нагревать до тех пор, пока не отгорит и не сгорит избыток серы. После охлаждения обрабатывают расплав теплой водой, центрифугируют и, отбросив осадок, исследуют полученный раствор на сурьму и олово, как указано в табл. 27 (начиная с разрушения тиосолей).

Следует также заметить, что свежесажженные метаоловянная и метасурьмяная ($HSbO_3$) кислоты, получающиеся, например, при растворении сплавов в HNO_3 , заметно растворимы в горячей концентрированной HCl; этим удобно пользоваться при обнаружении в сплавах олова и сурьмы.

Нерастворимые фториды, например, CaF_2 , обнаруживают реакцией образования SiF_4 (см. § 100, п. 3). Их разлагают нагреванием вещества в платиновом тигле с концентрированной H_2SO_4 . Нагревание продолжают до тех пор, пока H_2SO_4 не будет почти полностью выпарена (*тяга!*). При этом из фторида вытесняется свободная HF, улетучивающаяся при нагревании, а в остатке получается соответствующий сульфат (например, $CaSO_4$), который переводят в раствор и исследуют уже известными методами.

Уголь обнаруживают по черному цвету остатка и сгоранию при сплавлении его со смесью Na_2CO_3 и $NaNO_3$ с образованием CO_2 , которая вызывает помутнение капли известковой воды.

Серу обнаруживают по синей окраске пламени, запаху SO_2 , образующегося при ее горении, а также по способности возгораться при нагревании в узкой, заплавленной с одного конца трубке*.

*Исследуемое вещество представляет собой раствор
(или раствор с осадком)*

В тех случаях, когда исследуемое вещество представляет собой прозрачный раствор, его непосредственно анализируют, как указано в табл. 27.

Если подлежащий исследованию раствор содержит осадок, его отделяют и испытывают растворимость в кислотах. Все, что переходит при действии кислот в раствор, либо присоединяют (после удаления выпариванием избытка кислот и прибавления воды) к остальному раствору и анализируют на катионы, как обычно

* Следует иметь в виду, что сера может образоваться при обработке вещества кислотами вследствие разложения тиосульфатов или окисления сульфидов.

(см. табл. 27), либо в соответствии со сказанным ранее, оба раствора анализируют отдельно. Нерастворившийся остаток разлагают и исследуют, как было описано выше (п. 3).

§ 122. Обнаружение анионов

Обычно сначала проводят исследование объекта на катионы, а затем уже определяют в нем анионы. Целесообразность такого способа работы заключается в следующем.

1. Вопрос о присутствии или отсутствии некоторых анионов решается попутно с обнаружением катионов. Например, PO_4^{3-} необходимо обнаружить перед осаждением катионов III группы сульфидом аммония. Если по ходу анализа IV группы не были обнаружены As^{III} и As^{V} , значит, бессмысленно искать ионы AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-} . Не обнаружив в III группе Cr^{III} , можно утверждать, что в растворе нет CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, так как они при осаждении IV группы сероводородом восстановились бы до Cr^{III} . Не обнаружив Mn^{2+} , следует прийти к выводу об отсутствии * MnO_4^- .

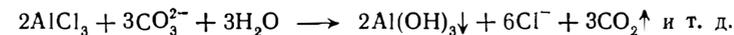
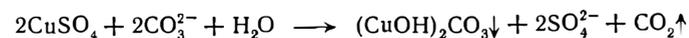
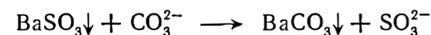
Присутствие некоторых анионов (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} и NO_2^-) обычно устанавливают попутно с обнаружением катионов, так как при подкислении анализируемого раствора могут выделяться газы (H_2S , SO_2 , CO_2 , NO_2), а в случае $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ происходит выделение серы (если нет окислителей).

2. Немало ценных выводов об отсутствии тех или иных анионов в исследуемом веществе можно также сделать, исходя из растворимости солей обнаруженных в нем катионов. Предположим, например, что в исследуемом веществе обнаружены катионы, образующие малорастворимые соли с анионами S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и т. п. Если исследуемое вещество растворимо в воде, эти анионы в нем присутствовать не могут. Если имеются Ba^{2+} , Sr^{2+} или Pb^{2+} и вещество растворяется в разбавленной HCl или HNO_3 , то в нем не может быть SO_4^{2-} . Точно так же по нахождению в исследуемом растворе (при отсутствии в нем осадка) Ag^+ можно заключить об отсутствии анионов II группы. Если к тому же раствор не имеет кислой реакции, в нем не могут присутствовать и анионы I группы, кроме SO_4^{2-} и F^- , так как образуемые ими соли серебра нерастворимы в воде (за исключением Ag_2SO_4 и AgF).

Сделав, таким образом, выводы об отсутствии в исследуемом растворе некоторых анионов, переходят к обнаружению тех из них, присутствие которых возможно.

* Однако обратный вывод делать нельзя; если обнаружен Cr^{III} , это еще не означает, что вещество содержит ионы CrO_4^{2-} или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; обнаружение Mn^{II} также не является доказательством наличия MnO_4^- .

Прежде всего нужно соответствующим образом подготовить раствор. Подготовка заключается в удалении из раствора так называемых катионов тяжелых металлов, к которым в данном случае причисляют катионы II—V групп вместе с Mg^{2+} . Мешающее действие этих катионов связано с тем, что многие из них окрашены; они обладают окислительно-восстановительными свойствами и способностью давать осадки с рядом анионов. Удаление «катионов тяжелых металлов» достигается кипячением исследуемого вещества с раствором Na_2CO_3 . При этом анионы, входящие в состав вещества, переходят в раствор в виде соответствующих солей натрия, а катионы остаются в осадке в виде средних или основных карбонатов или (некоторые) в виде гидроокисей, например:



Полученный раствор, называемый «содовой вытяжкой», служит для обнаружения анионов. Следует, однако, иметь в виду, что некоторые вещества с трудом разлагаются при кипячении с раствором карбоната натрия. Таковы, например, некоторые фосфаты, фториды и сульфиды, а также галогениды серебра. Поэтому, не обнаружив соответствующих анионов в приготовленном растворе, их обнаруживают в полученном при действии Na_2CO_3 осадке, а иногда в отдельных порциях исследуемого твердого вещества.

Конечно, если исследуемое вещество содержит лишь K^+ , Na^+ или NH_4^+ , операция получения содовой вытяжки отпадает. В таком случае просто растворяют около 0,1 г вещества в 2—3 мл дистиллированной воды и затем в отдельных порциях полученного раствора обнаруживают анионы, как описано в § 118.

Если «катионы тяжелых металлов» присутствуют, CO_3^{2-} обнаруживают в содовой вытяжке, очевидно, нельзя, так как мы сами его вводим. Поэтому CO_3^{2-} обнаруживают в отдельной порции исследуемого вещества (из той части его, которая оставлена в запасе).

Содовую вытяжку получают следующим образом.

1. Если исследуемое вещество твердое, около 0,1 г мелкого порошка его смешивают в маленьком стакане (или тигле) с 0,4 г чистого безводного карбоната натрия (Na_2CO_3) и, прибавив около 2,5 мл (50—60 капель) дистиллированной воды, нагревают при перемешивании стеклянной палочкой. Доводят жидкость до кипения и слабо кипятят приблизительно 5 мин, прибавляя по мере испарения по каплям воду. Далее содержимое стакана (или тигля) переносят в коническую пробирку и центрифугируют. Осадок

сохраняют для испытания на некоторые не перешедшие в раствор анионы (см. ниже).

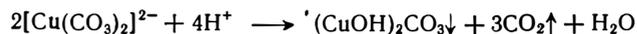
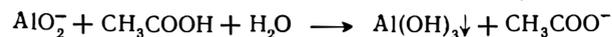
2. Если вещество представляет собой раствор (или раствор с осадком), 25—30 капель его слегка подщелачивают свежеприготовленным 3 н. раствором Na_2CO_3 , затем прибавляют 25—30 капель избытка Na_2CO_3 и поступают, как указано выше (п. 1).

3. В тех случаях, когда вещество для перевода его в раствор (с целью обнаружения катионов) приходится сплавлять со смесью Na_2CO_3 и K_2CO_3 (см. § 121, п. 3), анионы обнаруживают в растворе, полученном при обработке расплава водой.

Прежде чем приступить к обнаружению анионов, часть полученной содовой вытяжки следует нейтрализовать до $\text{pH} \approx 7$ уксусной кислотой для удаления избытка прибавленного Na_2CO_3 . Чтобы можно было обнаружить и CH_3COO^- , другую часть центрифугата нейтрализуют раствором HNO_3 или H_2SO_4 .

Нейтрализацию следует проводить очень осторожно, хорошо перемешивая жидкость после прибавления каждой капли кислоты и *тщательно избегая избытка кислоты*, так как иначе некоторые анионы (например, S^{2-} , NO_2^- и другие) могут быть потеряны. Кроме того, следует иметь в виду, что некоторые катионы осаждаются при кипячении с Na_2CO_3 не полностью. Так, катионы, образующие амфотерные гидроокиси, могут частично перейти в содовую вытяжку в виде соответствующих анионов (например, AlSiO_2^- и т. п.).

Медь, кобальт и никель образуют комплексные соединения и тоже частично остаются в растворе, придавая ему соответствующую окраску. Если последующая нейтрализация выполняется точно, все эти соединения разлагаются, и катионы переходят в осадок, например:



Наоборот, если нейтрализация выполнена неточно, выпавшие осадки снова частично или полностью растворяются в кислоте, и цель всей операции окажется недостигнутой*. Если при нейтрализации приготовленного раствора образуется осадок, его отделяют центрифугированием и отбрасывают, а центрифугат исследуют на анионы обычным способом.

Как уже указывалось, некоторые анионы, именно PO_4^{3-} , F^- , S^{2-} , Vg^- и I^- , могут при действии Na_2CO_3 не перейти в раствор, а остаться в осадке. Не обнаружив этих анионов в приготовленном растворе, необходимо исследовать осадок на их присутствие.

* Медь можно осадить кипячением раствора с несколькими каплями раствора щелочи.

При этом поступают следующим образом.

1) Часть осадка обрабатывают при нагревании несколькими каплями 6 н. раствора HNO_3 ; если остается нерастворимый остаток, его отделяют, промывают и исследуют на присутствие I^- и Vg^- . Центрифугат испытывают на PO_4^{3-} , если этот ион не был обнаружен раньше.

2) Другую порцию осадка испытывают на S^{2-} действием разбавленной H_2SO_4 и металлического цинка*. Реакцию ведут в газовой камере; индикатором служит бумага, смоченная раствором $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или Na_2PbO_2 .

3) Часть осадка высушивают и испытывают на F^- реакцией образования SiF_4 . При отсутствии боратов эту реакцию можно проводить также с отдельной порцией исследуемого (твердого) вещества.

Наконец, если отсутствует PO_4^{3-} , для обнаружения F^- можно использовать циркон-ализариновую реакцию, растворив для этого часть осадка с разбавленным раствором HCl .

§ 123. Анализ металлов и их сплавов

В заключение рассмотрим вариант, когда анализируемый объект представляет собой какой-либо «технически чистый» металл или сплав металлов. В технически чистых металлах содержание основного компонента (металла) составляет обычно не менее 95—97%, а иногда доходит до 99,99% и более. Отсюда ясно, что содержание в них различных примесей (число которых иногда больше десяти) должно быть незначительным и может в отдельных случаях составлять тысячные доли процента. Обнаружение таких ничтожно малых количеств (следов) примесей является иногда весьма трудной задачей и требует применения высокочувствительных методов исследования, например спектрального или люминесцентного анализа и др.

Сплавы представляют собой системы, состоящие из одной или нескольких фаз, каждая из которых может, в свою очередь, состоять из отдельного элемента, химического соединения или из твердого раствора переменного состава. Свойства сплавов зависят как от их состава, так и от их структуры.

В учебнике даны схемы анализа наиболее распространенных типов сплавов. Таких основных типов можно назвать четыре (табл. 34).

Особенно важно отношение сплавов к действию растворителей; в большинстве случаев оно определяется свойствами основного компонента.

* Цинк должен быть предварительно проверен на отсутствие примеси сульфида.

Таблица 34. Состав и некоторые характеристики важнейших типов сплавов

Тип сплавов	Название	Основа	Состав	Цвет	Плотность, г/см ³	Растворитель
Сплавы железа (черные сплавы)	Чугуны, стали, ферро-сплавы, некоторые сверхтвердые сплавы	Железо	Fe, Mn, Ni, Cr, V, Co, Mo, Cu, W, Al, Ti (C, P, Si, S)	Темно-серый (стальной), иногда почти черный	~ 8	H ₂ SO ₄ , HCl + HNO ₃ и др.
Сплавы меди (цветные сплавы)	Бронзы, латуни, мельхиор, нейзильбер	Медь	Cu, Sn, Zn, Pb, Cd, Sb, Al, Mn, Fe, Ni (P)	Золотистый, желтый, серебристо-белый	7—9	HNO ₃
Сплавы алюминия и магния (легкие сплавы)	Дюралюминий, магниевый и т. п.	Алюминий, магний	Al, Mg, Ca, Cu, Mn, Ni, Fe, Zn, Sn (Cd, Si)	Серебристо-белый	1,8—2,7	NaOH, H ₂ SO ₄ , HCl
Сплавы свинца (тяжелые сплавы)	Баббиты, припой, типографский металл и т. п.	Свинец, олово	Pb, Sn, Cu, Fe, Cd, Zn, Sb (Ca, Na)	Серый, синевато-серый, серебристо-белый	8,5—11,5	HNO ₃

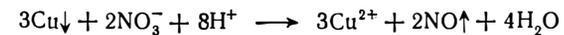
1) Сплавы железа, как и само железо, расположенное в ряду напряжений левее водорода, обычно растворяются в разбавленной и концентрированной HCl, а также в разбавленных H₂SO₄ и HNO₃. Концентрированная азотная кислота делает нередко железо и его сплавы «пассивными». При этом поверхность металла покрывается тонкой пленкой окислов, защищающей его от соприкосновения с кислотой, и это сильно замедляет его растворение.

Подобным же образом действуют и другие окислители. Нужно, однако, иметь в виду, что для растворения некоторых сплавов железа требуется кипячение с царской водкой или иными смесями кислот, а иногда даже сплавление с какими-либо подходящими плавнями *, например с Na₂O₂ или NaOH.

К действию окислителей [HNO₃, (NH₄)₂S₂O₈] приходится прибегать также и тогда, когда сплав растворяется в разбавленных HCl или H₂SO₄, но при этом остается осадок карбидов (т. е. соединений с углеродом) некоторых металлов (Cr, W, V, Mo и др.); для перевода их в раствор их необходимо окислить. Окислитель следует прибавлять только после того, как процесс растворения уже закончен (о чем можно судить по прекращению выделения водорода), иначе железо будет пассивировано окислителем, и растворение его прекратится или замедлится.

2) Сплавы меди, как и сама медь, стоящая в ряду напряжений правее водорода, в разбавленных HCl и H₂SO₄ нерастворимы. Наоборот, концентрированная и разбавленная HNO₃ (при нагревании) легко растворяет их.

Реакцию взаимодействия разбавленной HNO₃ с медью можно представить уравнением:



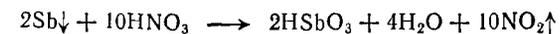
При действии концентрированной HNO₃ вместо NO выделяется NO₂:



При растворении в азотной кислоте (если концентрация достаточно велика) входящие в состав сплава олово и сурьма образуют так называемую β-оловянную и метасурьмяную кислоты, выпадающие в виде белого осадка **:



и

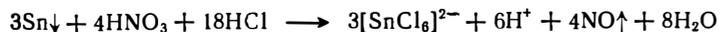


* Сплавление ведут в стальных или никелевых тиглях, причем материал, из которого сделан тигель, тоже частично переходит в сплав. Полученный сплав растворяют в серной кислоте и анализируют, как обычно (см. ниже).

** Установлено, что образующиеся соединения не имеют строго определенного состава; это — гидратированные окислы SnO₂·xH₂O и Sb₂O₅·xH₂O.

Осадок заметно растворим в горячей концентрированной соляной кислоте, что можно использовать для обнаружения в нем олова и сурьмы.

Еще лучше растворять подобные сплавы в царской водке. В этом случае сразу образуются растворимые хлоридные комплексы олова и сурьмы:



3) Сплавы алюминия и магния хорошо растворимы в кислотах. Кроме того, сплавы алюминия и сам алюминий легко растворяются в едких щелочах, которые и являются для них наиболее подходящим растворителем:



В щелочи растворяются также цинк, олово (и кремний).

Другие компоненты сплава остаются после действия щелочи в осадке в виде свободных металлов (или частично в виде гидроксидов). Этот осадок вследствие возможного присутствия меди следует растворять в HNO_3 .

4) Сплавы свинца и олова. Свинец стоит в ряду напряжений левее водорода, но тем не менее он плохо растворим в разбавленных HCl и H_2SO_4 , так как образующиеся при этом малорастворимые соли PbCl_2 и PbSO_4 , отлагаясь на поверхности металла, защищают его от дальнейшего действия кислоты. Поэтому для растворения свинцовооловянистых сплавов следует применять HNO_3 и вести реакцию при нагревании. Тогда входящие в состав сплава Sn и Sb переходят в осадок в виде H_2SnO_3 и HSbO_3 .

Поскольку сплавы каждого данного типа могут содержать только некоторые, характерные для них металлы, для упрощения анализа следует прежде всего решить вопрос о том, к какому типу относится исследуемый сплав, и в соответствии с этим вести анализ.

Для решения этого вопроса наряду с определением цвета и плотности * сплавов (см. табл. 34) полезно сделать предварительные пробы, описанные в табл. 35.

При выполнении указанных в табл. 35 проб необходимо обращать внимание на интенсивность окраски или на количество выпадающего при соответствующих реакциях осадка.

Например, железо присутствует не только в черных, но и во многих других сплавах. Однако только при анализе сплавов же-

* Здесь имеется в виду не количественное определение, а лишь качественная оценка плотности, позволяющая отличить, например, легкий сплав от тяжелого. Однако этот признак может быть использован только при наличии не слишком малых количеств сплава.

Таблица 35. Предварительные пробы для определения типа сплава

1. Крупинку сплава обрабатывают на холоду 2—3 каплями 30%-ного раствора NaOH . Обильное выделение водорода (вскипание), наступающее обычно через 1—5 мин, указывает на сплав алюминия*.
2. Другую крупинку сплава нагревают с 2—3 каплями концентрированной HCl в течение 1 мин. Не прекращая нагревания, прибавляют (для окисления Fe^{2+} в Fe^{3+}) каплю 6 н. раствора HNO_3 . Через 1 мин каплю полученного раствора (если нужно, отцентрифугировав осадок) обрабатывают каплей раствора NH_4SCN . Интенсивная кроваво-красная окраска указывает на сплав железа.
3. 1—2 крупинки сплава нагревают с 2 каплями 6 н. раствора HNO_3 и 2 каплями воды. Если образуется осадок (H_2SnO_3 и HSbO_3), его центрифугируют. С отдельными порциями центрифугата проделывают пробы, указанные ниже.
4. Синий цвет раствора указывает на сплав меди. Для проверки каплю раствора обрабатывают избытком (2—3 капли) концентрированного NH_4OH . При этом появляется интенсивная синяя окраска вследствие образования $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
5. Другую порцию раствора разбавляют водой в 2—3 раза и прибавляют 1—2 капли 2 н. H_2SO_4 . Обильный белый осадок PbSO_4 указывает на сплав свинца**.

* Если по внешним признакам (цвету, легкости) можно предполагать, что данный сплав относится к легким (алюминиево-магниевым) сплавам и в то же время он не реагирует с NaOH , крупинку сплава следует обработать (на холоду) 2 н. раствором CH_3COOH . Энергичное выделение водорода дает основание предполагать, что основой сплава является магний. В таком случае 0,02—0,03 г сплава растворяют в разбавленной HCl и обычным способом анализируют раствор на катионы металлов, которые могут входить в состав легких сплавов (см. табл. 34).

** На присутствие больших количеств олова в сплаве указывает образование обильного белого осадка H_2SnO_3 при обработке пробы HNO_3 по п. 3. Такие сплавы целесообразнее растворять не в азотной, а в разбавленной (1:1) хлористоводородной кислоте.

леза окраска при действии NH_4SCN получается чрезвычайно интенсивной, кроваво-красной; в случае же других сплавов она будет несравненно более слабая, бледно-красная.

Точно так же осадок PbSO_4 может образоваться и при анализе сплавов меди, но он будет гораздо более обильным при анализе свинцовых сплавов и т. д.

Если на основании всех приведенных в табл. 34 и 35 признаков нельзя прийти к определенному выводу относительно типа сплава (что может быть, если исследуются металлы или сплавы, не подходящие под общую систематику), следует по общим правилам, данным в § 121, подобрать растворитель и, растворив в нем около 0,02—0,03 г сплава, обычным способом анализировать полученный раствор на катионы. Обнаружение неметаллов, входящих в состав сплавов, в настоящем руководстве не рассматривается.

Если тип сплава установлен, его растворяют и анализируют по одной из приведенных ниже схем (табл. 36—39).

Таблица 36. Анализ железа и его сплавов

1. Около 0,02—0,03 г сплава нагревают в фарфоровой чашке или в тигле с 12—15 каплями 2 н. раствора H_2SO_4 . После полного прекращения выделения водорода прибавляют по каплям концентрированную HNO_3 (для разрушения карбидов) до прекращения вспенивания и нагревают до полного исчезновения черных точек*. Переносят содержимое чашки в коническую пробирку и центрифугируют. Осадок промывают водой, содержащей HCl

Осадок: H_2WO_4 (H_2SiO_3)	Центрифугат: Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Ti^{IV} , Cu^{2+} , MoO_4^{2-} , VO_3^-
2. Обнаружение W (см. § 92, п. 2)	3. Обнаружение катионов III группы и ионов** Cu^{2+} , MoO_4^{2-} и VO_3^- проводят, как указано в табл. 29 (п. 3—9) после предварительного удаления избытка HNO_3 выпариванием*** с H_2SO_4 до появления белого тумана H_2SO_4

* В некоторых случаях для перевода сплавов железа в раствор требуется кипячение с царской водкой или даже сплавление. При кипячении с царской водкой дальнейший анализ ведется также. Сплавление в учебнике не рассматривается.

** Если V, Mo и W в сплаве заведомо присутствуют не могут, анализ его ведут, как указано в § 92, опуская те операции, которые относятся к обнаружению WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} и VO_3^- . В этом случае отпадает необходимость прибавлять $(NH_4)_2S_2O_8$ перед осаждением H_2S (п. 3) и выпаривать с H_2SO_4 после растворения осадка CuS в HNO_3 (п. 4).

*** Удаление избытка HNO_3 (или царской водки) необходимо для последующего осаждения сероводородом. Вторичное выпаривание с H_2SO_4 , указанное в табл. 29 (п. 6.) можно опустить.

§ 124. Качественный анализ без применения сероводорода

Классический метод качественного анализа катионов, который был рассмотрен в учебнике, имеет тот недостаток, что разделение групп в нем связано с применением сероводорода. Работа с этим веществом весьма неприятна, вредна для здоровья, и для ее выполнения требуется наличие хорошей тяги, а при макрометодоме — даже специальной сероводородной комнаты. Имеются у этого метода и другие недостатки.

1. Прежде всего, разделение аналитических групп сероводородным методом — недостаточно четкое вследствие явлений соосаждения и последующего осаждения. Например, уже указывалось, что при стоянии осадка сульфидов IV группы в соприкосновении с раствором происходит последующее осаждение сульфида цинка, поэтому Zn^{2+} может быть иногда «потерян». Точно так же вместе с сульфидами катионов IV группы могут соосаждаться некоторые катионы III группы — Ni^{2+} , Co^{2+} и др.

2. Как указывалось в § 71, разделение катионов IV группы на две подгруппы (подгруппу меди и подгруппу мышьяка) весьма неточно. В зависимости от применяемого реагента — $NaOH$, Na_2S , $(NH_4)_2S$ или $(NH_4)_2S_2$, те или другие катионы подгруппы меди могут образовывать тиосоли (CuS_2^{2-} , HgS_2^{2-}). При использовании $NaOH$, Na_2S или $(NH_4)_2S$ надо предварительно Sn^{II} окислить до Sn^{IV} , иначе олово останется в осадке сульфидов подгруппы меди в виде SnS .

3. Применение растворов H_2S и $(NH_4)_2S$, часто содержащих SO_4^{2-} (вследствие окисления S^{2-} кислородом воздуха), приводит нередко к «потере» катионов II группы, осаждающихся в виде малорастворимых сульфатов вместе с сульфидами III и IV групп. Осаждение катионов II группы вместе с катионами

Таблица 37. Анализ меди и ее сплавов

1. Около 0,02—0,03 г сплава обрабатывают в конической пробирке 12—15 каплями 6 н. раствора HNO_3 , прибавляя его по частям. После прекращения бурной реакции прибавляют* 5—6 капель раствора NH_4NO_3 и нагревают на водяной бане до полного разложения сплава. Если образуется осадок, отделяют центрифугированием и промывают горячей водой, содержащей NH_4Cl

Осадок: H_2SnO_3 , H_2SbO_3
 2. Обнаружение Sb и Sn. Осадок нагревают несколько минут с концентрированной HCl . В полученном растворе (если нужно, отцентрифуговывая нерастворившийся осадок) обнаруживают: а) Sb — поместив каплю раствора на листок оловянной фольги [см. § 78, п. 4.1]; б) Sn — реакциями с NH_4OH и HCl (см. § 79) или с $HgCl_2$. В последнем случае необходимо сначала восстановить олово (IV) до олова (II) действием металлургического железа или магния

Центрифугат: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} (HNO_3)
 3. Удаление HNO_3 и отделение Pb^{2+} . Выпаривают раствор в фарфоровой чашке или в тигле с 5—6 каплями 2 н. раствора H_2SO_4 до появления белого тумана H_2SO_4 . После охлаждения прибавляют 20 капель воды и, перенеся содержимое чашки в пробирку, отделяют осадок центрифугированием

Осадок: $PbSO_4$	Центрифугат: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} (H_2SO_4)
Можно растворить при нагревании в 30%-ном растворе CH_3COONH_4 и с раствором проделают повторную реакцию на Pb^{2+} (действие K_2CrO_4 или H_2SO_4)	4. Отделение Cu^{2+} и Cd^{2+} . Из раствора обычным способом осаждают Cu^{2+} и Cd^{2+} действием H_2S . Добившись полного осаждения, осадок отделяют центрифугированием и промывают
Осадок: CuS , CdS	Центрифугат: Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} (H_2S)
5. Нагревание с 1 н. раствором HCl , отделение остатка CuS , разделение центрифугата вторе водой, обнаружение Cd^{2+} действием H_2S . Растворение CuS в HNO_3 , обнаружение Cu^{2+}	6. Обнаружение катионов III группы, как указано в табл. 18, после удаления H_2S выпариванием и окисления Fe^{2+} нагреванием с 2—3 каплями HNO_3 (6 н.)

* Для лучшей коагуляции H_2SnO_3 и H_2SbO_3 . Если указанный осадок отсутствует, прибавлять NH_4NO_3 не нужно.

III группы может происходить также вследствие того, что применяемые при отделении III группы сульфид аммония и аммиак нередко содержат примесь карбоната аммония (поглощение CO_2 из воздуха).

4. Обнаружение катионов I группы в растворе, остающемся после выделения катионов всех других групп, часто приводит к неправильным результатам, так как вследствие адсорбции и других видов соосаждения концентрация этих катионов в растворе весьма сильно понижается, а реакции некоторых из них сравнительно малочувствительны. Как уже указывалось, катионы K^+ и Na^+ поэтому лучше обнаруживать дробным методом.

5. При осаждении сульфидов очень большое значение имеет регулирование pH раствора. Но это весьма затруднительно из-за отсутствия подходящих буферных смесей для создания $\text{pH} \approx 0,5$. Приходится предварительно нейтрализовать находящиеся в растворе кислоты, прибавляя NH_4OH до щелочей реакции, после

Таблица 38. Анализ алюминия и его сплавов

1. Около 0,02—0,03 г сплава обрабатывают в конической пробирке 8—10 каплями 30%-ного раствора щелочи и 2—3 каплями раствора Na_2CO_3 (на случай присутствия Са) сначала на холоду, а затем при нагревании на водяной бане. После полного прекращения выделения пузырьков газа осадок отделяют центрифугированием и один раз промывают водой

Осадок: гидроксиды, основные карбонаты или карбонаты меди, железа, марганца, никеля, магния и кальция
2. Обнаружение Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} и отделение их от Mg^{2+} и Ca^{2+}
Осадок растворяют* при нагревании в нескольких каплях 6 н. раствора HNO_3 . В отдельных порциях полученного раствора обнаруживают Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} соответствующими реакциями**. После этого осаждают их из оставшегося раствора действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии NH_4OH и NH_4Cl . Осадок сульфидов отделяют центрифугированием

Центрифугат: AlO_2^- , ZnO_2^{2-} , SnO_2^- (NaOH)

4. Обнаружение Sn^{2+} реакцией с HgCl_2 или $\text{Bi}(\text{OH})_3$
5. Отделение Sn^{2+} . Щелочной центрифугат подкисляют HCl и осаждают сероводородом. Осадок отделяют центрифугированием

Осадок: SnS

Центрифугат: Al^{3+} , Zn^{2+} (HCl , H_2S)

Не исследуется

6. Обнаружение Al^{3+} и Zn^{2+}

Осадок: CuS , Fe_2S_3 , MnS , NiS

Не исследуется

Центрифугат: Ca^{2+} , Mg^{2+} и избыток $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

3. Обнаружение Ca^{2+} и Mg^{2+}

* Вместо дробного анализа раствора можно провести систематический анализ по обычной схеме для смеси катионов V—I групп, предварительно удалив выпариванием HNO_3 .

** Ион Cu^{2+} можно обнаружить действием избытка NH_4OH (концентрированного), если нужно, отцентрифугировав осадок. Удобно применять следующую капельную реакцию, основанную на комбинированном действии NH_4OH и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. На полоску бумаги наносят каплю концентрированного NH_4OH , затем в центр—каплю испытуемого раствора и снова каплю NH_4OH . Подсушив влажное пятно для удаления аммиака его обводят по периферии капилляром с раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, красно-бурое кольцо $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ указывает на присутствие меди. Можно также использовать другие капельные реакции, описанные в § 73.

Таблица 39. Анализ свинца, олова и их сплавов

1. Около 0,02—0,03 г сплава обрабатывают в конической пробирке 12—15 каплями 6 н. раствора HNO_3 . Содержимое пробирки 2—3 мин нагревают на водяной бане, затем разбавляют 10 каплями воды и, добавив 5—6 капель раствора NH_4NO_3 , продолжают нагревать до полного разложения сплава. Осадок отделяют центрифугированием и 1 раз промывают горячей водой, содержащей NH_4Cl

Осадок: H_2SnO_3 и HSbO_3

Исследуют на Sb и Sn , как указано в табл. 37 (п. 2)

Осадок: PbSO_4

3. Поверочные реакции на Pb^{2+}

Центрифугат: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} (HNO_3)

2. Прибавляют 10—12 капель 2 н. раствора H_2SO_4 . Раствор упаривают до появления белого тумана H_2SO_4 , затем разбавляют водой вдвое и осадок PbSO_4 отделяют центрифугированием

Центрифугат: Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} (H_2SO_4)

Дальнейший анализ раствора ведут, как описано при анализе сплавов меди (см. табл. 37, п. 4—6)

чего нейтрализовать его избыток соляной кислотой. В результате в растворе накапливается большое количество аммонийных солей, вызывающее возрастание солевого эффекта. Кроме того, приходится считаться с комплексообразующим действием Cl^- , следствием чего может быть неполное осаждение Ag^+ , Cd^{2+} и др.

Можно было бы указать и другие недостатки сероводородного метода качественного анализа. Различные исследователи делали и продолжают делать многочисленные попытки заменить сероводородный метод каким-либо другим, достаточно удовлетворительным методом систематического анализа катионов без применения H_2S .

Одни авторы разделяют группы основывают, как и в классическом методе, на свойствах сульфидов, но для получения их вместо H_2S употребляют какие-либо другие содержащие серу реагенты, например тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, осаждающий в кислой среде многие катионы в виде сульфидов; полисульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, сульфид натрия Na_2S , тиоацетамид CH_3CSNH_2 , дитиокарбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{COS}_2$ и другие соединения. Поскольку выпадающие при действии этих реагентов осадки сульфидов приходится впоследствии растворять в кислотах, причем обычно выделяется H_2S , все эти методы дают возможность лишь частично избежать недостатков сероводородного метода.

Другие авторы кладут в основу подразделения катионов на группы свойства каких-либо других соединений металлов, например гидроксидов, фосфатов, карбонатов и других, или даже свободных металлов.

Например, при методе, предложенном И. С. Сахиевым*, разделение групп проводится следующим образом.

I группа: ионы сурьмы и олова — осаждаются в виде HSbO_3 и H_2SnO_3 при выпаривании раствора с HNO_3 ;

II группа: катионы Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} — осаждаются соляной кислотой**;

* Сах и е в И. С., Качественный анализ без сероводорода и сернистого аммония. См. сборник «Качественный анализ без сероводорода» под ред. проф. Н. Е. Орлова, Госхимиздат, 1934.

** Ион Hg_2^{2+} восстанавливают до $[\text{Hg}_2]^{2+}$ действием фосфористой кислоты. H_3PO_3 ; мышьяк отгоняют в виде летучего хлорида AsCl_3 . Вследствие этого ионы Hg_2^{2+} , а также As^{III} и As^{V} в данной классификации отсутствуют.

III группа: катионы Fe^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} и Mn^{2+} осаждаются в виде гидроокисей или основных солей аммиака в присутствии соли аммония;

IV группа: катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} — осаждаются в виде карбонатов карбонатом аммония;

V группа: катионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} — осаждаются в виде гидроокисей гидратом окиси бария;

VI группа: катионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ — не имеют группового реагента.

В качестве второго примера рассмотрим бессероводородный метод анализа, основанный на использовании различий в свойствах гидроокисей металлов, а также на различной растворимости образуемых ими хлоридов и сульфатов. Подразделение катионов на группы* при этом методе проводится так:

I группа: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} — образуют малорастворимые хлориды;

II группа: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} и Ca^{2+} — образуют малорастворимые сульфаты;

III группа: катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , ионы мышьяка и олова — образуют амфотерные гидроокиси и потому остаются в растворе при действии избытка $NaOH$ и H_2O_2 (катионы IV и V групп в этих условиях осаждаются);

IV группа: катионы Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} — образуют гидроокиси, не обладающие амфотерным характером и нерастворимые в избытке аммиака;

V группа: катионы Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} дают гидроокиси, растворимые в избытке аммиака с образованием аммиаков;

VI группа; катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ .

При анализе этим методом прежде всего действием HCl , а затем H_2SO_4 выделяют из раствора катионы I и II групп (по приведенной выше классификации). Далее в отдельных порциях раствора, полученного после удаления катионов этих групп, обнаруживают дробными реакциями ионы NH_4^+ , K^+ и Na^+ . Остальной раствор обрабатывают избытком $NaOH$ и H_2O_2 . В растворе остаются катионы III группы, а в осадок переходят катионы IV и V групп. Осадок обрабатывают HNO_3 , причем все гидроокиси растворяются, за исключением $HSbO_3$, остающейся в осадке. Отделив $HSbO_3$ к раствору (после нейтрализации кислоты Na_2CO_3) прибавляют избыток аммиака. При этом катионы V группы в виде аммиачных комплексов остаются в растворе, тогда как гидроокиси катионов IV группы выпадают в осадок.

Метод разделения катионов на группы, предложенный В. И. Петрашенем, основан на различной растворимости фосфатов в аммиаке, уксусной кислоте и минеральных кислотах. Н. А. Тананаев предложил метод, согласно которому все катионы делят на две большие группы путем обработки исследуемого раствора (хлоридов или нитратов) порошком металлического цинка. Ряд катионов при этом восстанавливается до металлов, а другие катионы остаются в растворе.

Многочисленные бессероводородные методы качественного анализа подробно описаны в специальной литературе.

Несмотря на большое число предложенных методов, до настоящего времени ни один из них не получил сколько-нибудь широкого распространения. Причина, по-видимому, заключается в том, что они имеют не меньше, а иногда и значительно больше недостатков, чем сероводородный метод, обладающий тем несомненным преимуществом, что все детали его за более чем 120 лет, прошедшие со времени введения его в науку, хорошо изучены. Кроме того, классический метод качественного анализа имеет большое педагогическое значение, так как позволяет наилучшим образом связать изучение теории с практикой анализа. Аналитическая классификация катионов, принятая в этом методе, является естественной классификацией, тесно связанной с положением соответствующих элементов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева и со структурой внешних слоев электронной оболочки катионов.

* Бесков С. Д., Слизковская О. А., Аналитическая химия. М., Учпедгиз, 1956.

- Адсорбционный слой 220
 Адсорбция 11, 33, 225 сл.
 внутренняя 225
 поверхностная 226
 Азотистая кислота 531
 Азотная кислота
 восстановление 528
 удаление 456, 478
 Активность ионов 91 сл.
 коэффициент 74, 91 сл.
 произведение 150 сл.
 Акцептор 278
 Ализарин 319, 500
 Алюминий
 алюминатная окись 64
 гидроокись 233
 металлический 410, 428
 — и его сплавы 570, 574
 обнаружение 365, 369, 464, 481, 483
 окись, переводение в раствор 561
 отделение 480
 реакции 316 сл.
 соли, гидролиз 232 сл.
 Алюминон 320
 Аминокислоты 289
 Аммоний 121
 гидроокись 122
 дитиокарбонат 576
 иодид 405
 карбонат 169, 188
 многосернистый 393
 обнаружение 141, 199, 357
 оксалат 193 сл., 196
 персульфат 335
 полисульфид 26, 398, 407, 576
 реакция 131 сл.
 роданид 345, 476
 соли 501
 сульфид 210, 396, 311, 327, 475, 478, 576
 тетрароданмеркуриат 341, 346, 411
 удаление 133, 144
 Аммонийная буферная смесь 112, 114
 Амфиотные соединения 100
 Амфолиты 63
 Амфотерность 266 сл.
 Анализ
 анионов см. Анионы
 бесстружковый метод 36
 газовый 33
 дробный 23 сл., 55
 инструментальные методы 11 сл.
 капельный 12, 36, 56 сл.
 катионов см. Катионы
 качественный 9, 32, 572 сл.
 количественный 9, 33
 люминесцентный 10
 макрометоды 11
 металлов 567 сл.
 микрокристаллоскопический метод см.
 Микрокристаллоскопические реакции
 микрометоды 11 сл.
 мокрым путем 13, 32
 пирохимический 14
 подготовка вещества 550
 полумикрометоды 11 сл.
 предварительные испытания 552 сл.
 раствора 563 сл.
 растирания метод 25
 сероводородный метод 25
 систематический 23 сл., 32
 спектральный 10, 34
 сплавов 567 сл.
 твердого вещества 537, 550 сл.
 — — нерастворимого в кислотах 561
 — — растворимого в воде 557
 — — растворимого в кислотах 559 сл.
- Анализ
 титриметрический метод 34
 ультрамикрометоды 11 сл.
 физико-химические методы 10
 физико-химический Курнакова 37
 физические методы 10
 фотометрический 10, 36
 химические 10
 хромотографический 11, 33
 электрограмметрический 34
 элементный 34
 Аналитическая химия 9 сл., 32 сл.
 Анилин 475
 Аниониты 63
 Анионы 484 сл.
 анализ смесей
 — — PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} 496 сл.
 — — S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} 514
 — — VO_3^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} 478 сл.
 — — VO_3^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , Cu^{2+} с III группой 482
 — — I—III группы, дробный 536 сл., 542
 — — I—III группы, систематический 540 сл., 544 сл.
 восстановители, проба на присутствие 541
 I группы 484 сл., 537
 — — групповой реагент 486
 — — проба на присутствие 541
 II группы 504 сл., 538
 — — групповой реагент 505
 — — проба на присутствие 541
 III группы 528 сл., 539 сл., 548
 классификация 484 сл.
 обнаружение 550 сл., 564 сл.,
 — дробное 537 сл.
 окислители, проба на присутствие 542
 Антимонил 424
 Аппаратура 39 сл.
 Арсенат(ы) 400, 484, 486
 обнаружение 496
 отделение 496
 реакции 420 сл.
 Арсенит(ы) 400, 484, 486
 обнаружение 497, 542
 реакции 420
 Ассоциаты ионные 89
 Ауристрикарбоновая кислота, аммонийная соль (Алюминон) 320
 Ацетат(ы) 528
 обнаружение 549
 реакции 533 сл.
 Ацетатная буферная смесь 114, 171, 255
- Баня
 водяная 44
 воздушная 45
 Барий
 метабарат 497
 нитрат 545
 обнаружение 202, 455
 отделение 202
 реакции 191 сл.
 соли 485
 хлорид 486 сл., 490 сл.
 Бензидин 325, 337, 411, 450, 495, 524
 Бензидиновая синь 325
 Бензоатная буферная смесь 114
 Вихромат(ы) 456
 обнаружение 364, 537
 Борат(ы) 486, 497 сл.
 Брестеда—Лоури теория 98

- Бромат(ы) 504
обнаружение 539, 543
реакции 524 сл.
- Бромид(ы) 447, 504, 524
обнаружение 547 сл.
реакции 508 сл.
- Бромистоводородная кислота 508
- Бромоватая кислота 524
- Бруцин 530
- Бура 497
- Буферные системы 108 сл., 255 сл.
- Валентность 274
- Ванадат(ы) 473
обнаружение 481
отделение 480
реакции 474 сл.
- Ванадий 472 сл.
сульфид 474
- Ванадил 474, 480
- Вернера теория 274
- Винная кислота 123
- Виннокаменная кислота 123
- Висмут 393
гидролиз 416
обнаружение 443, 457
осаждение 401
отделение 441
реакции 416 сл.
фосфат 466
- Висмутит 417
- Внутрикомплексные соединения 36, 287 сл.
- Вода
гипсовая 194
ионизация 100, 102 сл.
ионное произведение 103
ориентация молекул 80
- Водородный показатель (рН) 102 сл.
отделение 115 сл.
растворов солей 228 сл.
— — расчет 235 сл.
регулирование 170 сл.
- Возгоны, образование 555
- Вольфрам 472 сл.
- Вольфрамат(ы) 473
гидроокись 473
обнаружение 479
отделение 479
реакции 478 сл.
сульфид 474
- Восстановители 294, 484
обнаружение 540
- Восстановленная форма 373
- Вурцит 207
- Выпаривание 45
- Высаливание 223
- Вытяжка содовая 565
- Газообразный продукт, образование 555
- Газы, обнаружение 52
- Гальванический элемент 294
теория 37
- Гафний, осаждение 289
- Гексаметилентетрамин 134
- Гексацианоферрат(II) 504
обнаружение 538
разложение 521
реакции 520 сл.
удаление 539
- Гексацианоферрат(III) 520
обнаружение 538
разложение 524
реакции 522 сл.
удаление 539
- Гетерополикислоты 290
- Гидраты нонов 81 сл.
- Гидроксоний 81
- Гидролиз
константа, расчет 235 сл.
солей 228 сл., 309
— многоосновных кислот 231, 241 сл.,
245, 248, 259 сл., 262, 265
— подавление 235
— сильных оснований и слабых кислот
228, 235, 256
— слабых оснований и сильных кислот
229 сл., 239, 257
— слабых оснований и слабых кислот
230, 239 сл., 257 сл.
с позиций протолитической теории 251
степень 235
ступенчатый 231
рН 228 сл., 235 сл.
- Гидроокиси
амфотерность 266
катионов III группы 306
— IV группы 361
металлов, осаждение 164
строение молекул 271
- Гидрофосфаты 494
- Гипохлориты 504, 527
- Гликоколь 287
- Глицерин 414
- Гониометр 59
- Горение 33
- Грам-эквивалент 53
- Групповой реагент 24
анионов I группы 486
— II группы 505
катионов II группы 25, 169, 189
— III группы 25, 210, 306, 311 сл.
— IV группы 26, 372, 401 сл.
— V группы 401, 444 сл.
— подгруппы меди 393, 399, 456
— — мышьяка 26, 393, 399, 474
- Группы аналитические 24, 395, 576 сл.
- Двойной электрический слой 220
- Двойные соли 274
- Дебая — Гюккеля теория 89
- Дзета-потенциал 223
- Диаграммы состав — свойство 37
- Дигидрофосфат 494
- Диметилглиоксим 56, 287, 332, 349
- Диоксантахинон (Ализарин) 319
- Диоксиды 288
- Дипикриламины 128
- Диполи электрические 80
- Дисперсионная среда 217
- Дисперсная система 217 сл.
- Дисперсности степень 217
- Диспротиды 98
- Дитизон 69, 341
- Дифениламин 524, 530, 536
- Дифенилкарбазид 416
- Дифенилтиокарбазон (Дитизон) 69, 341
- Диффузионный слой 220
- Донор 278
- Емкость буферная 113
- Ерши 43
- Железистоснидеридистоводородная кислота 520
- Железняк хромистый анализ 561 сл.
- Железо 329 сл.
двухвалентное, обнаружение 358
— реакции 331 сл.
— соли 526

- Железо
— сульфат 521, 529
— сульфид, растворение 300
металлическое 410, 428
— и его сплавы 569, 571 сл.
окись, переводение в раствор 561
трехвалентное, обнаружение 358, 363,
481
— осаждение 462
— реакции 329 сл.
— соли 517, 521
— хлорид 491, 534
- Железоснидеридистоводородная кислота 522
- Закон
действия масс 37, 71 сл.
ионной силы 92
разбавления Оствальда 83
распределения 66, 68
сохранения вещества 33
стехиометрический 34
- Заряд иона 274 сл., 307
- «Затравка» 161
- Защита коллоидная 223
- Золи 218
- Известь белильная 147
- Изоморфизм 225
- Изополкислоты 290
- Ильинского реактив 346
- Индигго 527
- Индикаторы 115, 116, 118
- Иод 491
восстановление 488
раствор 420
- Иодат(ы) 504
обнаружение 547
реакции 525 сл.
- Иодид(ы) 447, 504, 524, 528
восстановление 527
обнаружение 547
окисление 300, 512, 524
отделение 182
реакции 510 сл.
- Иодистоводородная кислота 510
- Ионизация 82 сл., 177, 280 сл.
действие одноименных нонов 85 сл.
константа 80 сл., 89, 252
степень 76, 78 сл., 86
— кажущаяся 91
- Иониты 63
- Ионная атмосфера 90
- Ионная сила 92
- Ионообменники 63
- Ионы
активность 91 сл.
— коэффициент 74, 91 сл.
гидраты 81 сл.
заряды 274 сл., 307
одноименные, действие 85 сл., 156 сл.
окрашенные, обнаружение 558
солеваты 81
- Кадмий 393
обнаружение 442 сл., 457
осаждение 402
отделение 414, 442
реакции 412 сл.
соли 514
сульфид 207 сл.
- Калий 121
бихромат 191, 418, 449, 507
гексацианоферрат(II) 196, 330, 340, 410
гексацианоферрат(III) 332, 341
- Калий
дигидроантимонат 129
иодид 411, 415, 418 сл., 421, 449 сл., 532
ксантогенат 477
нитрит 346
обнаружение 145
— дробное 134, 146
перманганат 491, 503, 532
реакции 123 сл.
станнат 417
тетраиодмеркуриат 427
хромат 415, 446, 449 сл.
цианид 411 сл.
- Кальций
обнаружение 203 сл.
реакции 196 сл.
соли 503
хлорид 499
- Кальциация 33
- Камера газовая 41, 52
- Капельные реакции 37, 55 сл.
алюминия 319
бария 194
ванадата 476
висмута 419
гексацианоферрата(II) 521
калия 128
кобальта 346
магния 139
марганца 337 сл.
меди 411,
молибдата 477
никеля 349
олова 429 сл.
свинца 450
серебра 447
стронция 194
титана 328
фосфата 495
хрома 325
цинка 341
- Карбонат(ы) 332, 334, 330, 345, 348 484
II группы 330
— — растворение 202
обнаружение 542, 545
растворимые 136
реакции 491 сл.
- Катиониты 63
- Катионы
анализ смесей
— — I—II группы 198 сл.
— — I—III группы 349, 464, 469
— — I—V группы 452, 462
группа карбоната аммония 26
— сероводорода 25
— сульфида аммония 26
I группы 25 сл., 71 сл.
— — реакции 121 сл.
— — смесь 140 сл.
— — характеристика 121 сл.
II группы 25 сл., 148 сл., 187 сл.
— — групповой реагент 25, 169, 189
— — карбонаты 188
— — обнаружение, дробное 204 сл.
— — проба на присутствие 199, 201
— — реакции 187 сл.
— — характеристика 187
III группы 26, 206 сл.
— — групповой реагент 25, 210, 306, 317
— — обнаружение 481 сл.
— — окислы 308
— — осаждение 461
— — отделение 201 сл., 210 сл., 360
— — разделение на подгруппы 354 сл.,
357, 367, 369

- Катионы, III группы**
 — — реакции 306 сл.
 — — сульфиды 209 сл.
 — — характеристика 306 сл.
IV группы 25, 372 сл., 392 сл.
 — — групповой реагент 26, 372, 401 сл.
 — — комплексы 395
 — — осаждение 408 сл., 436, 458
 — — отделение 211
 — — реакции 392 сл.
 — — смесь 433 сл.
 — — сульфиды 208, 392 сл., 461
V группы 25, 373 сл., 392, 444 сл.
 — — групповой реагент 401, 444 сл.
 — — осаждение 453
 — — реакции 451
 — — смесь 457 сл.
 классификация 24 сл., 576
 обнаружение 550 сл., 557
 подгруппы меди 393, 399, 456
 — мышьяка 26, 393, 399, 456
 — полисульфида аммония 26
 разделение на группы 24, 576
 электронные структуры 393 сл.
- Квасцы 272, 274**
Киппа аппарат 51
- Кислоты**
 ионизация 79 сл.
 — степень 76, 78 сл., 86
 многоосновные 79 сл., 84
 показатель 107
 природа 98
 растворение 176
 сильные, осаждение их солей 170
 — растворение их солей 176
 слабые, осаждение их солей 167 сл.
 — растворение их солей 176
 — смеси с их солями 109 сл., 255
- Классификация аналитическая**
 анионов 484 сл.
 катионов 24 сл., 576
 — связь с периодическим законом Менделеева 24, 28
- Клешневидные соединения 288**
Коагулянты 224
Коагуляция 46, 222
 теория 223
- Кобальт**
 обнаружение 363, 367, 481
 реакции 344 сл.
 соли 518
- Ковалентные связи, теория 277, 279**
Коллектор 227
 Коллоидные системы 217 сл.
 Коллоиды 219, 222
 Колонка хроматографическая 61
 Комплексоны III 289
 Комплексоны 289
 Комплексообразование 310
 Комплексообразователи 274
 Комплексы 272 сл.
 диссоциация 280
 ионизация 177, 280 сл.
 константа образования 281
 строение 274
 устойчивость 279 сл.
- Константа(ы)**
 гидролиза, расчет 235 сл.
 ионизация 76, 80 сл., 89, 252
 истинная 96
 концентрационная 97
 нестойкости 69, 281
 образования комплекса 281
 равновесия 37
 реакций окисления—восстановления 388
- Константа(ы)**
 скорости реакции 72
 термодинамическая 96
 условная 97
 устойчивость 281
- Концентрация**
 коагулирующая 220
 минимальная 18
 предельное отношение 22
- Концентрирование 69**
 Координационная теория 274
 Королек 553
Коссея теория 279
- Коэффициент**
 активности 74, 91 сл.
 распределения 66, 68
- Красители органические 137, 527**
Кремний
 двуокись, растворение 561
 фторид 499
- Кристаллизация 59 сл.**
 Кристаллического поля, теория 279
 Кристаллоиды 219
 Кристаллы 46, 225
 Куркумовая бумага 498
Курнакова физико-химический метод 37
- Лазурь берлинская 292, 330, 332, 521, 538**
Лакмус 115
Лантана нитрат 534
Лиганды 274
Лигнии 476
Литий 122
Льюиса теория 279
Льюиса—Рендала закон 92
 Люминесценция 10
- Магнезиальная смесь 421, 494**
Магнезон I 138
Магнезон II 138
Магний 121
 гидроокись 189
 металлический 428
 обнаружение 144
 основной карбонат 189
 реакции 135 сл.
 соли 421
 сплавы 570
- Макроанализ 11**
Малахитовый зеленый 489
Марганец
 кислоты 309
 обнаружение 363, 367, 481
 реакции 333 сл.
 сульфат 527, 535
 сульфид 207
 хлорид 530
- Маскировка 290, 292**
Медь 393
 гликоколят 287
 металлическая 529
 — и ее сплавы 569
 обнаружение 441, 443, 457, 480
 осаждение 227, 401, 479
 отделение 181
 подгруппа 393, 399, 456
 — анализ смеси 433
 — отделение 437
 — сульфиды, растворение 441
 реакции 409 сл.
 соли 512, 518, 521
 сульфид 207, 407
- Мембраны 219**

- Метаборная кислота 497**
Металлы, анализ 567 сл.
Метаоловянная кислота 563
Метасурьмянная кислота 563
Метасурьмянистая кислота 425
Метатановая кислота 308, 327
Метиловый красный 117
Метиловый оранжевый 117
Метиловый фиолетовый 117, 342, 426
Микроанализ 11 сл.
Микрогорелка 45
Микрокристаллоскопические реакции 12,
 32 сл., 56, 58 сл.
 арсената 423
 висмута 419
 калия 127
 кальция 197
 кобальта 347
 магния 139
 меди 412
 мышьяка 423 сл.
 натрия 130
 нитрата 530
 олова(IV) 431
 силиката 502
 стронция 195
 сульфата 487
 фторида 500
 цинка 343
 чувствительность 61
- Микроскоп 58**
Микроиглы 43
Микрофилترование, прибор 48 сл.
Минимум открываемый 18 сл.
Мицелла 220
Молекулярные орбитали, теория 279
Молибдат(ы)
 обнаружение 480
 осаждение 479
 реакции 476 сл.
Молибден 472 сл.
Молибденовая жидкость 421, 439, 494, 542
Молярные растворы 55
Мора соль 272
Морин 321
 Мытье посуды 43
Мышьяк 393
 обнаружение 436, 439
 отделение 439
 подгруппа 26, 393, 399, 474
 — отделение 456
 реакции 419 сл.
 степень окисления 399 сл.
 сульфид 301, 403, 406
 тиосоли 404
- Мышьяковая кислота 401**
Мышьяковистая кислота 400
- Нагревание 44 сл.**
Надкислоты 299
Надсерная кислота 289
Надхромовая кислота 326
Натрий 121
 ацетат 318, 322, 329
 висмутат 336
 гидротартрат 123
 гидрофосфат 14
 гипохлорит 511
 карбонат 404, 524
 кобальтинитрит 125
 нитрид 518
 нитропруссид 490, 514
 обнаружение 145 сл.
 — дробное 146
- Натрий**
 реакции 129 сл.
 родидонат 194
 станнат 417
 сульфид 26, 399, 576
 тетраборат 14, 553, 555
 тиосульфат 410, 425, 526
 α -Нафтиламин 532
Нернста уравнение 377
Несслера реактив 132, 199
- Никель**
 диметилглиоксимат 288
 обнаружение 364, 481
 реакции 348 сл.
 ураниацетат 130
- Ниобий, осаждение 289**
Нитрат 528
 обнаружение 543, 548
 реакции 528
Нитрилтриуксусная кислота 289
Нитрит(ы) 512, 528
 обнаружение 543, 548
 разложение 532
 реакции 531 сл.
- n*-Нитробензолазо- α -нафтол 138**
***n*-Нитробензолазорезорцин 138**
 α -Нитрозо-*B*-нафтол 346
Нитрон 530
 Нитрония ионы 101
***o*-Нитрофениларсоновая кислота 289**
 Нормальность растворов 53
 Носитель 65 сл.
- Окисление—восстановление 37, 293, 310, 388**
 сл.
 Окисления степень 274
 Окисленная форма 373
 Окислители 294, 484, 507
 проба на обнаружение 540
 Окислительно-восстановительная пара 373
 Окислы катионов III группы 308
 Окклюзия 226
- Окрашивание перла 14, 553, 555**
 алюминием 321
 кобальтом 347
 марганцем 338
 хромом 324
 цинком 344
- Окрашивание пламени 13, 554 сл.**
 барием 194
 бором 498
 калием 128
 кальцием 197
 медью 412
 натрием 131
 оловом 431
 стронцием 196
- Оксалат(ы) 486**
 обнаружение 538
 окисление 298
 прокалывание 504
 реакции 502 сл.
- Оксантрахинон 138**
Окситиосоли 473
Оксихиноли 137, 321, 419, 427
Олово 393
 металлическое 428
 — и его сплавы 569 сл., 575
 обнаружение 440
 окиси, переводение в раствор 561, 563
 осаждение 289
 реакции 428 сл.
 степени окисления 399 сл.
 сульфиды 406

Оловянные кислоты 430
 Опыт холостой 21
 Ортоборная кислота 497
 Ортитановая кислота 327
 Осадки
 образование 160, 285
 отделение от раствора 13
 промывание 49 сл., 224
 растворение 149, 162, 174 сл.
 старение 215 сл.
 флотация 20
 Осаждение 46
 влияние различных факторов 160 сл.
 гомогенное 460
 дробное 172 сл.
 полнота 23, 46, 160 сл.
 последующее 227
 с коллектором 227
 Основания
 ионизация 78
 многокислотные 80
 природа 98
 растворение 175
 слабые, смеси с их солями 110
Оствальда закон 83
 Палочки стеклянные 42
 Пары
 нонные 89
 кислотно-основные 98
 Паяльная трубка 552
 Пептизация 224
 Перекись Водорода 328, 354, 463, 475
 Переосаждение 226
 Перманганат 528
 восстановление 300, 489
 обнаружение 539
 Пикриновая кислота, восстановление 430
 Пипетки капельные 42
 Пиридин 369
 Плавиновая кислота 499
 Плавни 14, 569
 Пламя газовой горелки 553
 Пластинки капельные 42
 Платинохлористоводородная кислота 127
 Показатель
 водородный см. Водородный показатель
 гидроксильный 105
 кислоты 107
 Поливанадаты 474
 Поликислоты 287 сл., 290
 Полсульфиды 287 сл.
 Полумикроанализ 11 сл., 39 сл.
Полуктова реактив 128
 Поля лиганда, теория 279
 Посуда 39 сл.
 Потенциал
 ионный 31, 397
 окислительно-восстановительный 37, 372
 сл., 384
 ред-окс 374
 стандартный 380
 Призма индиговая 131
 Проба на полноту осаждения 23, 46
 Пробирки 41
 Производные
 активности 150 сл.
 растворимости 37, 148 сл.
 Прокаливание 45
 с содой на угле 552, 554
 Промывалки 43 сл.
 Протвионы 220
 Протолитическая теория 98, 251
 рН см. Водородный показатель

Равновесие
 в гетерогенной системе 148
 — гомогенной системе 76 сл.
 ионное, смещение 85 сл.
 константа 37
 химическое 71, 73
 Разбавление предельное 18
 Растворимость(и)
 влияние одноименных ионов 156 сл.
 осаждаемого соединения 162
 произведение 37, 148 сл.
 Растворы
 гидратная теория 82
 ионная сила 92
 истинные 218
 коллоидные 218
 насыщенные 149
 пересыщенные 59
 Растирания метод 14
 обнаружение железа (III) 331
 — кобальта 347
 Реактив(ы) 10, 39 сл., 52 сл.
 групповой см. Групповой реактив
 квалификация 52
 концентрация 20
 органические 35 сл.
 осаждающий, количество 163 сл.
 — концентрация 285
 Реакции
 аналитические 10, 13 сл.
 диспропорционирования 446
 дробные 174
 избирательность 17, 22, 69
 капельные см. Капельные реакции
 константа скорости 72
 методом растирания см. Растирания
 метод
 микрокристаллоскопические см. Микро-
 кристаллоскопические реакции
 мокрым путем 13, 32
 на бумаге 56 сл.
 направление 71, 379
 нейтрализации 228
 ненадежная 19
 обмена, направление 183 сл.
 обнаружение 24
 обратная 71
 окисления — восстановления 37, 293 сл.,
 310, 388 сл.
 окрашивания пламени см. Окрашива-
 ние пламени
 отделение 24, 57
 прямая 71
 селективные 22
 скорость 71 сл., 390
 специфичность 17, 21
 сухим путем 13
 условия выполнения 17 сл.
 чувствительность 17 сл., 59, 69
 эффект внешний 15
 «Редкие» элементы 472
 Резорцин 504
 Ринманова зелень 344
 Родамин Б 426
 Роданид 330, 504
 обнаружение 181
 окисление 518, 546
 разложение 518
 реакции 516 сл.
 Ртуть(II) 444
 амидосоединение 446
 обнаружение 454
 осаждение 401
 реакции 450 сл.
 хлорид 445

Ртуть(II) 393, 399
 амидосоединение 446
 нитрат 517
 осаждение 401
 отделение 408, 437
 реакции 414 сл.
 сульфид 407
 Рубидий 122
 Свинец 393, 444
 двуокись 335
 металлический и его сплавы 570, 575
 обнаружение 454, 561
 осаждение 401, 456
 реакции 448 сл.
 соли 487, 511, 520, 526
 сульфат 455
 хлорид 446, 454
 Связь
 донорно-акцепторная 278
 координационная 278
 Седиментация 222
 Сера
 обнаружение 563
 переведение в раствор 561
 Серебро 444
 азид 446
 бихромат, переведение в раствор
 178 сл.
 бромид 447
 галогениды 561
 нолид 447
 — переведение в раствор 180
 металлическое, растворение 561
 обнаружение 454
 осаждение 401
 отделение 454
 реакции 446 сл.
 соли 485
 сульфид 505
 хлорид 338
 Серная кислота 192
 Сернистая кислота 487
 Сернистый ангидрид, обнаружение 492 сл.
 Серноватистая кислота 490
 Сероводород 206 сл.
 заменители 460, 576
 осаждение катионов 50, 401 сл.
 получение 50 сл.
 Сероводородная кислота 95 сл., 513
 Силикат(ы)
 обнаружение 537
 растворение 561
 реакции 501 сл.
 удаление 539
 Системы
 гетерогенные 148 сл.
 гомогенные 76 сл., 148
 Слякка реактивная 40 сл.
 Следы 9, 21, 225
 Смолы ионообменные 64
 Соединения малорастворимые, превраще-
 ние в другие 178 сл.
 Сольватные оболочки 223
 Сольваты 81
 Соляная кислота 444, 505
 Соосаждение 21, 225 сл.
 адсорбционное 226
 изоморфизм 225
 Сплавление 561 сл.
 Сплавы
 анализ 567 сл.
 типы 568
 Стабилизаторы коллоидных растворов 221

Стаканы 41
 Станнаты 400
 Стекла
 окрашенные 14
 часовые 41
 Стибил 424
 Стронций
 нитрат 544
 обнаружение 202, 204, 455
 отделение 202
 реакции 194 сл.
 соли 488 сл.
 сульфат, переведение в карбонат 179
 Сульфамидная кислота 532
 Сульфаты 199 сл., 484, 524
 катионов II группы 357
 малорастворимые 561
 обнаружение 516, 545
 — дробное 542
 отделение 181
 растворимые 192, 194, 196
 реакции 486 сл.
 Сульфиды 504, 513 сл., 524
 восстановительные свойства 514
 действие кислот 212
 катионов III группы 206, 306, 361
 — IV и V групп 392, 401 сл.
 обнаружение 515, 538
 окисление 505
 отделение 181, 515
 растворимость 213
 реакции 513 сл.
 удаление 539
 Сульфит(ы) 484
 обнаружение 516, 545 сл.
 — дробное 542
 реакции 487 сл.
 Сурьма 393
 гидролиз 424, 428
 обнаружение 440
 реакции 424 сл.
 сплавы 569
 степень окисления 309 сл.
 сульфиды 406
 тиосоли 406
 Суспензия 218
 Сфалерит 207
 Тантал, осаждение 289
 Тенарова снь 321
 Тетраборат(ы) 486, 497
 Тетраборная кислота 497
 Тетратонаты 491
 Тетраэтилодамин (Родамин Б) 426
 Тигли 43
 Тимоловый синий 117
 Тимолфталеин 117
 Тиоацетамид 460, 576
 Тиокислоты 396
 Тимочевина 419
 Тиосерная кислота 490
 Тиосоли 26, 396, 437 сл.
 Тиосульфат(ы) 484, 524
 обнаружение 516
 — дробное 542
 реакции 490 сл.
 Тиоуксусная кислота, амид 460
 Тиоцианаты см. Роданиды
 Титан
 гидроокись 233
 обнаружение 359, 463, 465, 481
 окислы 308
 осаждение 289
 реакции 327

- Тория соли, гидролиз 232 сл.
Трилон Б 289
Турибулева синь 332, 538
- Углерод**
двуокись, обнаружение 492 сл.
сероокись 518
Уголь, обнаружение 563
Угольная кислота 491
Уксусная кислота 533, 544
Ультрамикрoанализ 11 сл.
Уравнения ионные 16
Уранилацетат 130
Уротропин 127, 134
- Фаза** 148
дисперсная 217
Фениларсоновая кислота 289
Феноловый красный 117
Фенолфталеин 117
Феррицианид см. Гексацианоферрат (II)
Ферроцианид см. Гексацианоферрат (III)
Фильтрование 48 сл.
Фильтры 49, 57
Флотация осадка 20
Формальдегид 134, 447
Формиатная буферная смесь 114, 171
Фосфатная буферная смесь 114
Фосфат(ы) 484
обнаружение 461, 496, 542
отделение 461 сл., 496
— хроматографическое 468 сл.
реакции 494 сл.
соосаждение с оловянной кислотой 465
Фосфорномолибденовая кислота 429
Фторид(ы) 486
обнаружение 538, 563
реакции 499
Фтористоводородная кислота 499
Фуксин 489
Фуксинная проба 510
- Хелаты** 288
Хинализарин (Оксиантрахинон) 133
Хлор 507, 511
Хлорат(ы) 528
обнаружение 539, 548
реакции 534 сл.
Хлорид(ы) 504
катионов V группы 444 сл.
обнаружение 547
реакции 505 сл.
Хлорная кислота 127
Хлорноватая кислота 534
Хлорноватистая кислота 527
Хром
гидроокись 233
обнаружение 369, 464, 481
окислы 308, 561 сл.
реакция 322 сл.
Хромат 322 сл., 537
Хроматограмма 62
жидкая 53
на бумаге 67
- Хроматография 11, 33, 61 сл., 558
абсорбционная 63
ионообменная 63 сл.
молекулярная 63
на бумаге 66
осадочная 63, 65
распределительная 63, 66 сл.
хемосорбционная 63
Хромила хлорид 508
Хромит 299
Хромовая смесь 43
Хромовый ангидрид 308
Хромотроповая кислота 328, 463
- Царская водка** 403
Цезий 122
Центрифуги 46
Центрифугирование 46
Цианид(ы) 504
обнаружение 539
разложение 519
реакции 519
удаление 539
- Цинк**
ацетат 411
металлический 410, 428, 430, 519
обнаружение 358, 365, 367
реакции 339, 369
соли 520 сл.
сульфид 207
— последующее осаждение 227
уранилацетат 130
- Цирконий**
нитрат 500
осаждение 289
фосфат 466
- Чашки фарфоровые** 43
Чернь платиновая 374
Чугаева реактив 332, 349
- Шпат плавиковый, анализ** 561
Штатив 39
Шуго прибор 493
- Щавелевая кислота** 502
- Экстрагирование 66
Экстракция 21, 68 сл.
Электрод стандартный (нормальный) во-
дородный 374
Электролиз 35
Электролитическая диссоциация ионизация
76, 82 сл.
константа 80 сл., 89, 252
степень 76
теория 37
- Электролиты**
амфотерные 266
сильные 76 сл.
— состояние в растворах 88 сл.
— теория 89
слабые 76 сл.
— ионизация 80
- Электронная теория строения 297
Электропроводность раствора 76 сл.
Эмпротиды 98
Эмульсия 218
Этилендиаминтетрауксусная кислота 289
Эффект солевой 156

derevyaha

Владимир Николаевич Алексеев

Курс качественного
химического полумикроанализа