

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
НАЦИОНАЛЬНАЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ УКРАИНЫ



В. В. Болотов, Е. В. Дынник, Т. В. Жукова, Е. Г. Кизим,
С. В. Колесник, Т. А. Костина, Е. Е. Микитенко,
И. Ю. Петухова, Ю. В. Сыч

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
(КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ)**

Харьков
Издательство НФАУ
"Золотые страницы"
2002

УДК 543.061(075)

ББК 24.44я73

К65

*Рекомендовано Научно-методической комиссией по фармации
Министерства образования и науки Украины
(протокол № 5 от 18.10.2001 г.)*

Рецензенты: доктор фармацевтических наук, профессор *В. С. Бондарь* (Национальная фармацевтическая академия Украины); доктор фармацевтических наук, профессор *В. И. Кабачный* (Национальная фармацевтическая академия Украины)

Навчальний посібник, підготовлений на кафедрі аналітичної хімії НФАУ, містить сім лекцій з аналітичної хімії, в яких розглядаються основні теоретичні та практичні аспекти якісного аналізу.

Посібник призначено для студентів 2 курсу спеціальностей "Фармація", "Клінічна фармація", "Технологія фармацевтичних препаратів", "Технологія парфумерно-косметичних засобів", "Біотехнологія" та "Лабораторна діагностика".

Конспект лекцій по аналитической химии (качественный анализ) для студентов II курса / В. В. Болотов, Е. В. Дынник, Т. В. Жукова и др.; Под общ. ред. В. В. Болотова – Х.: Изд-во НФАУ: Золотые страницы, 2002. – 164 с.

ISBN 966-615-133-2

ISBN 966-80-32-32-2

Данное учебное пособие, подготовленное на кафедре аналитической химии НФАУ, содержит семь лекций по аналитической химии, в которых рассматриваются основные теоретические и практические аспекты качественного анализа.

Пособие предназначено для студентов 2 курса специальностей "Фармация", "Клиническая фармация", "Технология фармацевтических препаратов", "Технология парфюмерно-косметических средств", "Биотехнология" и "Лабораторная диагностика".

УДК 543.061(075)

ББК 24.44я73

ISBN 966-615-133-2

ISBN 966-80-32-32-2

© Болотов В.В., Дынник Е.В.,
Жукова Т.В. и др., 2002
© НФАУ, 2002

ЛЕКЦИЯ № 1

**ТЕМА: ВВОДНАЯ ЛЕКЦИЯ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.
АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА**

ПЛАН

- 1. Предмет и задачи аналитической химии**
- 2. Качественный и количественный анализ**
- 3. Предмет, задачи и цели качественного анализа**
- 4. Методы и способы качественного анализа**
- 5. Способы выполнения аналитических реакций**
- 6. Условия выполнения и чувствительность аналитических реакций**
- 7. Качественный анализ катионов**
- 8. Состояние сильных электролитов в растворе**
- 9. Ионное произведение воды**

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА И ТЕРМИНЫ

Аналитическая химия
Качественный анализ
Химические методы качественного анализа
Полумикроанализ
Аналитические реакции
Способы выполнения аналитических реакций
Правила написания уравнений реакций в сокращенной ионной форме
Условия выполнения аналитических реакций
Чувствительность аналитических реакций:

- Предельная концентрация
- Предельное разведение
- Открываемый минимум

Специфические реакции
Селективные реакции
Дробный анализ
Систематический ход анализа
Групповые реагенты
Классификация катионов:

- сероводородный метод
- аммиачно-фосфатный метод
- кислотнo-основной метод

Сильные электролиты
Активность
Коэффициент активности
Ионная сила раствора
Ионное произведение воды
Понятие рН; рОН
Расчет рН; рОН; $[H^+]$; $[OH^-]$ в водных растворах сильных кислот и оснований

Аналитическая химия – наука о методах и средствах химического анализа. Под химическим анализом понимают совокупность действий, которые позволяют получить информацию о химическом составе изучаемого объекта.

Аналитическая химия включает в себя два основных раздела: качественный анализ и количественный анализ.

Качественный анализ решает вопрос о том, из каких компонентов состоит анализируемый объект, а количественный – о количественном содержании каждого или всех компонентов, которые входят в состав изучаемого объекта.

Методы аналитической химии можно разделить следующим образом: методы пробоотбора, разложения проб, разделения компонентов, обнаружения и определения. У методов обнаружения и определения много общего.

По характеру измеряемого свойства их можно разделить на химические, физические и биологические.

Несмотря на то, что принципы этих методов различны и часто связаны с областями науки, далекими от аналитической химии, однако под них подводится общий фундамент, связанный с обнаружением и измерением количества вещества. При этом особое значение приобретают вопросы метрологии химического анализа.

Аналитическая химия является не только частью химии, но тесно связана с другими науками, особенно с физикой, а также с техникой. На основе принципов и закономерностей этих дисциплин аналитическая химия создает методы анализа.

С другой стороны она обеспечивает многие другие дисциплины методами и методиками, что в значительной степени предопределяет их успех.

У аналитической химии есть фундаментальный и прикладной аспекты.

В связи с этим необходимо видеть разницу между аналитической химией (фундаментальный аспект) и аналитической службой (прикладной аспект). Следует иметь в виду, что совершенствование аналитической службы возможно только на базе исследований.

Аналитическая химия тесно связана с разными отраслями химической науки и производства. Ее методами пользуются в сельском хозяйстве, геологии, металлургии, биохимии, медицине, физике и т.д.

Каждая отрасль хозяйства страны имеет прикладную аналитическую службу, которая занимается определением качества сырья и продукции соответствующей отрасли.

В фармации такой прикладной отраслью является **фармацевтический анализ**. Его задачи состоят в определении качества лекарств. Фармацевтический анализ является одним из разделов фармацевтической химии. Фармакогнозия изучает анализ лекарственного растительного сырья. В технологии лекарств используют постадийный контроль производства лекарств. Прикладной ветвью фармацевтической аналитической службы является также токсикологический и судебно-химический анализ.

Качественный анализ – это процесс идентификации вещества, позволяющий установить из каких химических элементов состоит исследуемая проба, какие ионы, функциональные группы или молекулы входят в ее состав. При изучении неизвестного вещества вначале выполняют качественный анализ, а затем количественный. В зависимости от состава исследуемой смеси различают: анализ *неорганических* веществ, включающий определение катионов и анионов; анализ *органических* веществ, который подразделяют на *элементный* анализ – обнаружение и определение элементов, и *функциональный* анализ – анализ функциональных групп, состоящих из нескольких химических элементов и имеющих определенные свойства; *молекулярный* анализ – анализ отдельных химических соединений.

Главной целью качественного анализа является обнаружение в исследуемой пробе отдельных катионов, функциональных групп, молекул или элементов, которые входят в ее состав, с использованием химических, физических и физико-химических методов анализа.

В химических методах качественного анализа используют характерные качественные аналитические реакции, сопровождающиеся внешними проявлениями: образованием в растворах осадков определенного цвета, изменением цвета раствора или сплава, выделением газообразных продуктов без запаха или с определенным запахом и т.д. Вещество, которое используют для проведения качественной аналитической реакции, называют реагентом.

Химические методы характеризуются высокой селективностью, простотой выполнения, надежностью, но чувствительность их невысока: 10^{-5} - 10^{-6} моль/дм³. В тех случаях, когда нужна более высокая чувствительность, используют физические или физико-химические методы анализа.

При выполнении качественного анализа нужна определенная масса пробы. В зависимости от величины взятой для анализа пробы методы разделяют на: макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометоды качественного анализа.

В макроанализе используют 0,5-1,0 г вещества или 20-50 см³ раствора. Анализ выполняют в обычных пробирках, химических стаканах, колбах. Осадки отделяют фильтрованием через бумажные фильтры.

В микроанализе используют, как правило, от 0,010 до 0,001 г вещества и от 0,05 до 0,50 см³ раствора, реакции выполняют капельным методом, или микрокристаллоскопическим методом, при использовании которого о наличии исследуемых ионов судят по цвету и форме образовавшихся кристаллов, наблюдая их под микроскопом.

Полумикроанализ занимает промежуточное место между макро- и микрометодами. Для анализа, как правило, используют от 0,01 до 0,10 г сухого вещества или 0,5-5,0 см³ раствора. Аналитические реакции выполняют с помощью капельниц с растворами реагентов. Отделение твердой и жидкой фаз проводят с помощью центрифуги. В аналитической практике чаще используют полумикрометод.

Способы выполнения аналитических реакций

Аналитические реакции выполняют сухим или мокрым способом. В первом случае исследуемую пробу и аналитический реагент берут в твердом состоянии и подвергают нагреванию при высокой температуре. К таким реакциям относят:

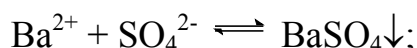
- реакции окрашивания пламени – летучие соли некоторых металлов на платиновой или нихромовой проволоке вносят в бесцветную часть пламени газовой горелки и наблюдают его окраску в характерные цвета;
- реакции образования перлов буры – небольшое количество $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ сплавляют в петле платиновой или нихромовой проволоки до образования стекловидной массы; на нее кладут несколько крупинок исследуемого вещества и снова вносят в пламя газовой горелки; по характерной окраске перла судят о наличии соответствующих ионов;
- реакции спекания с некоторыми сухими реагентами (Na_2CO_3 , KClO_3 , KNO_3) для получения характерных окрашенных продуктов.

Реакции, выполняемые сухим способом, носят вспомогательный характер. Их обычно используют в предварительных испытаниях.

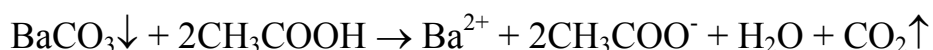
Реакции, выполняемые мокрым способом, являются основными в качественном анализе. Они сопровождаются внешним эффектом: изменением окраски раствора, образованием или растворением осадка, выделением газа.

Аналитические качественные реакции между электролитами протекают обычно в водных растворах, поэтому их записывают в сокращенной ионной форме по следующим правилам:

- для сильных электролитов записывают только те ионы, которые вступают в эффективные столкновения, приводящие к образованию малорастворимого соединения, слабого электролита или газообразного продукта, например:



- слабые электролиты, малорастворимые и газообразные вещества записывают в молекулярной форме, например:



Условия выполнения и чувствительность аналитических реакций

При выполнении аналитических реакций в качественном анализе необходимо соблюдать следующие требования:

- создание и поддержание в ходе реакций определенного значения pH раствора;

- создание определенной концентрации реагирующих веществ.

Одним из важных требований к аналитическим реакциям является их высокая чувствительность.

Чувствительностью реакции называют самую малую концентрацию ионов, которую можно открыть с помощью данной реакции при определенных условиях ее выполнения.

Чувствительность реакции характеризуют следующими параметрами:

- **минимальная (предельная) концентрация (C_{\min})** – наименьшая концентрация ионов или вещества, при которой данная реакция позволяет еще открывать их в небольшой порции анализируемого раствора (объем 0,01-0,03 см³):

$$C_{\min} = \frac{1}{V}, \quad (1)$$

где: V – объем растворителя (см³), в котором содержится 1 г исследуемых ионов или вещества;

- **предельное разбавление (W)** – величина, обратная минимальной концентрации;
- **открываемый минимум (m)** – наименьшая масса вещества, которая может быть определена с помощью данной реакции в минимальном объеме раствора. Эта величина очень мала, ее выражают в микрограммах (мкг), то есть в миллионных долях грамма, обозначают греческой буквой γ ; $1 \gamma = 10^{-6}$ г.

Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше открываемый минимум и предельная концентрация анализируемого раствора и чем больше предельное разбавление. Между этими параметрами существуют следующие зависимости:

$$W = \frac{1}{C_{\min}} \quad (2)$$

$$C_{\min} = \frac{1}{W} = \frac{m}{V_{\min} \cdot 10^6} \quad (3)$$

$$m = \frac{V_{\min} \cdot 10^6}{W} = C_{\min} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 \quad (4)$$

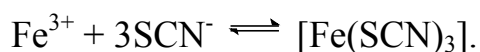
где: m – открываемый минимум, мкг;

C_{\min} – предельная концентрация, г/см³;

W – предельное разбавление, см³/г;

V_{\min} – минимальный объем раствора, необходимый для определения исследуемых ионов, см³.

Пример. Определить чувствительность реакции на Fe^{3+} с аммония тиоцианатом:



Для определения готовят раствор, 500 см^3 которого содержат 1 г железа. Реакцию выполняют капельным методом. Установлено, что при разведении этого раствора в 20 раз в одной его капле объемом $0,02 \text{ см}^3$ еще можно обнаружить ионы Fe^{3+} .

Минимальная концентрация будет равна:

$$C_{\min} = \frac{1}{500 \cdot 20} = 1 : 10000 \text{ г/см}^3$$

Отсюда предельное разбавление равно:

$$W = \frac{1}{C_{\min}} = 10000 \text{ см}^3/\text{г}.$$

После этого находим открываемый минимум:

$$m = C_{\min} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 = 1 : 10000 \text{ г/см}^3 \cdot 0,02 \text{ см}^3 \cdot 10^6 \text{ мкг/г} = 2 \text{ мкг}.$$

Чувствительность аналитической реакции зависит от условий ее выполнения: рН среды, ионной силы раствора, протекания побочных реакций и т.д.

Для экспериментального определения чувствительности реакции ее многократно выполняют, постепенно уменьшая концентрацию исследуемого вещества, до получения невоспроизводимых результатов. Эту область концентраций называют областью ненадежной концентрации. Концентрация, самая близкая к области ненадежной, но которая еще дает положительный результат, характеризует чувствительность реакции.

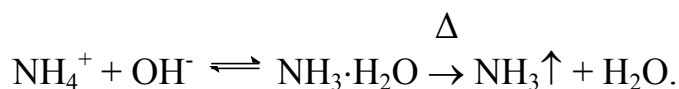
Для повышения чувствительности реакций увеличивают концентрацию вещества в растворе, чаще выпариванием, используют химически чистые реактивы, не содержащие посторонних примесей, или предварительно выделяют или маскируют* мешающие ионы.

Аналитические реакции, которые используют в качественном анализе, разделяют на специфические и селективные.

Специфической реакцией на определяемые ионы называют реакцию, которая позволяет определить эти ионы в условиях опыта в присутствии других ионов без предварительного их выделения. Например, специфической реакцией на ионы NH_4^+ является их взаимодействие с растворами ще-

*Маскирование – это аналитический способ устранения мешающего влияния ионов чаще всего путем создания их стойких комплексов. Например, маскирование Fe^{3+} -ионов обычно осуществляется добавлением F^- -ионов, при этом образуются стойкие бесцветные комплексные ионы $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

лочей при нагревании. Аммиак, который выделяется, определяют по запаху или по изменению цвета влажной красной лакмусовой бумаги:



Реакцию, которая дает аналитический эффект в присутствии ограниченного числа ионов, называют *неспецифической* или *селективной*.

Специфических реакций в качественном анализе немного, поэтому чаще используют селективные или неспецифические реакции, которые требуют использования специальных методов устранения мешающего влияния других веществ, присутствующих в пробе. Этого достигают разделением системы на составные части (чаще осадок и раствор), чтобы при этом ионы, которые мешают обнаружению определяемых ионов, находились в другой фазе. В соответствии с этим различают два метода качественного анализа: *дробный* и *систематический*.

В *дробном анализе* состав анализируемой пробы определяют специфическими в определенных условиях реакциями, которые позволяют обнаружить исследуемые ионы в присутствии других ионов. Выполнение *дробного анализа* проводят в два этапа: в начале с помощью различных реакций устраняют влияние мешающих компонентов, а затем обнаруживают определяемые ионы.

Систематический ход анализа состоит в том, что сложную смесь ионов вначале разделяют с помощью так называемых групповых реагентов на несколько отдельных групп. Затем в пределах каждой из этих групп обнаруживают в определенной последовательности отдельные ионы определенными характерными реакциями, используя различия в их свойствах. *Групповой реагент* на определенную аналитическую группу специфически реагирует с ионами данной группы и служит для разделения ионов.

Групповые реагенты должны удовлетворять определенным требованиям:

- количественно разделять ионы по их аналитическим группам (остаточная концентрация в растворе не должна превышать 10⁻⁶ моль/дм³);
- избыток группового реагента не должен мешать обнаружению ионов, которые остаются в исследуемой пробе;
- полученный осадок должен легко растворяться в определенных реагентах для проведения дальнейшего анализа.

Качественный анализ неорганических веществ

Качественный анализ катионов

Качественный анализ неорганических соединений позволяет установить состав как индивидуальных неорганических веществ, так и их смесей.

Большинство неорганических соединений являются электролитами и

в водных растворах находятся в виде ионов. В связи с этим качественный анализ неорганических соединений делят на анализ катионов и анионов. В большинстве случаев при анализе катионов присутствие одних ионов мешает обнаружению других, так как специфических реакций на отдельные ионы нет. В связи с этим обнаружение ионов зачастую проводят с помощью систематического хода анализа. Если в анализируемой пробе находится небольшое число катионов и устранить их мешающее взаимное влияние сравнительно несложно, применяют дробный анализ. Анализ анионов (за исключением особых случаев) чаще выполняют дробным методом.

Существует несколько методов систематического хода анализа катионов: сероводородный, аммиачно-фосфатный, кислотно-основный и т.д.

Исторически первым был сероводородный метод анализа, предложенный в 1871 году российским ученым Н.А. Меншуткиным. В основе разделения катионов на аналитические группы в этом методе лежит различная растворимость сульфидов катионов в зависимости от pH среды (табл.1.1). Главным недостатком этого метода является применение высокотоксичного сероводорода. В связи с этим, в последнее время чаще применяют аммиачно-фосфатный метод, основанный на различной растворимости фосфатов катионов (табл.1.2), и кислотно-основный, основанный на различной растворимости гидроксидов и некоторых солей, образованных этими катионами и сильными кислотами (табл.1.3).

В лекциях рассматривается качественный анализ катионов кислотно-основным методом на примере ионов, которые входят в состав лекарственных препаратов или реагентов, применяемых в фармацевтическом анализе.

Систематический анализ начинают с предварительных испытаний, которые выполняют преимущественно сухим способом с последующим растворением пробы и обнаружением некоторых катионов (NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} и т.д.) специфическими реакциями. Затем осаждают в виде оксидов, гидроксидов, карбонатов и основных солей катионы II-VI групп действием K_2CO_3 или Na_2CO_3 на отдельные порции раствора, а в растворе обнаруживают ионы Na^+ и K^+ , предварительно нейтрализовав раствор с помощью раствора CH_3COOH . Из отдельной порции анализируемого раствора осаждают катионы II аналитической группы действием 2M раствора хлороводородной кислоты. Из полученного центрифугата осаждают катионы III аналитической группы 1M раствором серной кислоты в присутствии этанола в виде сульфатов, а катионы I, IV, V, VI аналитических групп при этом остаются в растворе. Их разделяют действием избытка NaOH в присутствии 3% H_2O_2 . При этом гидроксиды катионов V и VI групп выпадают в осадок, а катионы I, IV групп остаются в растворе. Гидроксиды катионов V и VI групп разделяют действием избытка раствора аммиака, который переводит гидроксиды катионов VI аналитической группы в растворимые аммиакаты.

Таким образом, групповой реагент в анализе катионов используют для открытия аналитической группы и отделения катионов этой группы от катионов других аналитических групп.

Таблица 1

Классификация катионов по сероводородному методу

Группа	Катионы	Групповой реагент	Растворимость соединений
I	K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	Нет	Сульфиды, карбонаты*, хлориды и гидроксиды*, растворяются в воде
II	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$, $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$, pH=9,25	Карбонаты, не растворяются в воде
III	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}	$(NH_4)_2S$, $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$, pH=9,25	Сульфиды, не растворяются в воде**, но растворяются в разведенных кислотах
IV	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , $Sn(IV)$, $Sb(III)$, $Sb(V)$, $As(III)$, $As(V)$	H_2S , HCl , pH=0,5	Сульфиды, не растворяются в воде и разведенных кислотах
V	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	HCl	Хлориды, не растворяются в воде и разведенных кислотах

* — за исключением Mg^{2+} .

** — сульфиды Cr^{3+} , Al^{3+} разлагаются водой.

Таблица 2

Классификация катионов по аммиачно-фосфатному методу

Группа	Катионы	Групповой реагент	Растворимость соединений
I	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	HCl	Хлориды, не растворяются в воде
II	Sn^{2+} , $Sn(IV)$, $Sb(III)$, $Sb(V)$	HNO_3	Метасурьмяная и метаоловянная кислоты, не растворяются в воде
III	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}	$(NH_4)_2HPO_4$, конц. $NH_3 \cdot H_2O$	Фосфаты, не растворяются в воде и в избытке аммиака
IV	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}	$(NH_4)_2HPO_4$, конц. $NH_3 \cdot H_2O$	Фосфаты, не растворяются в воде, но растворяются в избытке аммиака
V	Na^+ , K^+ , NH_4^+	Нет	Хлориды, нитраты и фосфаты, растворяются в воде

Классификация катионов по кислотно-основному методу

Группа	Катионы	Групповой реагент	Растворимость соединений
I	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Нет	Хлориды, сульфаты и гидроксиды, растворяются в воде
II	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	HCl	Хлориды, не растворяются в воде
III	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Сульфаты, не растворяются в воде
IV	$\text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Sn (II)}, \text{Sn (IV)}, \text{As (III)}, \text{As (V)}$	Избыток конц. $\text{NaOH} + 3\% \text{H}_2\text{O}_2$	Гидроксиды, не растворяются в воде, но растворяются в избытке щелочи
V	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb (III)}, \text{Sb (V)}$	Избыток конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гидроксиды, не растворяются в воде, избытке щелочи и аммиака
VI	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	Избыток конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гидроксиды, не растворяются в воде, избытке раствора едкого натра, но растворяются в избытке аммиака

**Применение закона действующих масс
к равновесию ионизации воды**

Ионное произведение воды

Вода – это слабый электролит, который ионизирует на ионы по уравнению:



В соответствии с законом действующих масс:

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

это выражение можно преобразовать следующим образом:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-],$$

где: K – величина постоянная; $[\text{H}_2\text{O}]$ тоже можно считать практически величиной постоянной. Произведение двух постоянных величин $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ дает новую постоянную величину, которая обозначается $K_{\text{H}_2\text{O}}^*$ и называется ионным произведением воды:

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

или более строго:

$$K_{\text{H}_2\text{O}}^* = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-},$$

где: a_{H^+} и a_{OH^-} – активности ионов H^+ и OH^- соответственно.

Ионное произведение воды зависит от температуры: с ее повышением $K_{\text{H}_2\text{O}}^*$ увеличивается, так как увеличивается степень ионизации воды.

Например, при:

$$\begin{aligned} 0^\circ\text{C} \quad K_{\text{H}_2\text{O}}^* &= 1,3 \cdot 10^{-15} \\ 25^\circ\text{C} \quad K_{\text{H}_2\text{O}}^* &= 1,0 \cdot 10^{-14} \\ 80^\circ\text{C} \quad K_{\text{H}_2\text{O}}^* &= 3,4 \cdot 10^{-13} \end{aligned}$$

Смысл ионного произведения воды заключается в следующем.

В воде, а также в любом водном растворе кислоты, основания, соли произведение концентраций $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ является величиной постоянной при данной температуре.

При 25°C $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

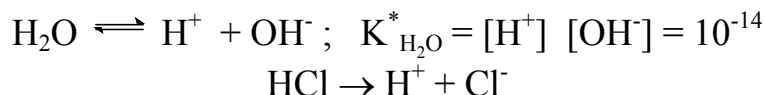
Так как в воде из каждой ее молекулы при ионизации

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ образуется по одному иону H^+ и OH^- иону, то их равновесные концентрации равны $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$.

Из ионного произведения воды, где $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$, можно записать: $[\text{H}^+]^2 = 10^{-14}$, откуда $[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль / дм³.

Следовательно в воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/дм³ и среда нейтральная.

Расчет концентрации ионов $[\text{H}^+]$ в 0,001 М водном растворе HCl:

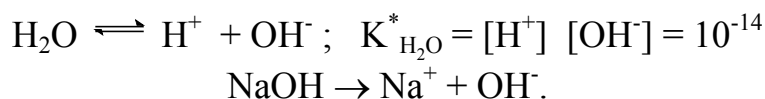


В 0,001 М растворе кислоты концентрация ионов $[\text{H}^+]$ равняется 10^{-3} моль / дм³, но произведение равновесных концентраций $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ остается величиной постоянной, тогда концентрация $[\text{OH}^-]$ уменьшается и равняется :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль / дм}^3.$$

Следовательно, в любом водном растворе кислоты $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ – среда раствора кислая.

Расчет концентрации ионов $[\text{H}^+]$ в 0,001 М растворе NaOH:



В 0,001 М растворе NaOH концентрация ионов $[\text{OH}^-]$ равняется 10^{-3} моль/дм³, но произведение равновесных концентраций $[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = 10^{-14}$ остается величиной постоянной, тогда концентрация $[\text{H}^+]$ уменьшается и равняется:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/ дм}^3.$$

Следовательно, в водном растворе щелочи $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ – среда раствора щелочная.

Среду водного раствора удобно характеризовать не концентрацией ионов водорода, а $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$.

Расчет значений pH : в воде $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль·ион/дм³, тогда $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 7$. Среда нейтральная. В 0,001 М растворе HCl $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ моль / дм³, $\text{pH} = -\lg 10^{-3} = 3$. Произошло резкое изменение pH раствора на 4 единицы, что отвечает увеличению концентрации ионов $[\text{H}^+]$ в 10 000 раз:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-3}}{10^{-7}} = 10^4 = 10000 \text{ раз, } \text{pH} < 7 \text{ – среда кислая.}$$

В 0,001 М растворе NaOH $[\text{H}^+] = 10^{-11}$ моль/дм³, $\text{pH} = -\lg 10^{-11} = 11$. Произошло резкое изменение pH раствора также на 4 единицы, что отвечает уменьшению $[\text{H}^+]$ в $\frac{10^{-7}}{10^{-11}} = 10000$ раз, $\text{pH} > 7$ – среда щелочная.

Следовательно, если: $\text{pH} = 7$ – среда нейтральная,
 $\text{pH} < 7$ – среда кислая,
 $\text{pH} > 7$ – среда щелочная.

Прологарифмировав выражение $K_{\text{H}_2\text{O}}^* = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ и изменив знаки на обратные, получают выражение: $-\lg K_{\text{H}_2\text{O}}^* = -\lg[\text{H}^+] - \lg[\text{OH}^-]$, где:

$$\begin{aligned} -\lg K_{\text{H}_2\text{O}}^* &= \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}}, \\ -\lg[\text{H}^+] &= \text{pH}, \\ -\lg[\text{OH}^-] &= \text{pOH}, \\ \text{p}K &= \text{pH} + \text{pOH}. \end{aligned}$$

Из данного равенства можно рассчитать любое из трех значений при известных двух других величинах.

Электролиты и неэлектролиты

Вещества по электропроводности их растворов подразделяют на электролиты и неэлектролиты.

Вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток, называют *электролитами*. В растворах они полностью или частично распадаются на ионы, т.е. существуют в виде заряженных элементарных

объектов – ионов. Ионы обеспечивают перенос электрических зарядов и тем самым – способность растворов проводить электрический ток.

Те вещества, растворы которых не проводят электрический ток, называют *неэлектролитами*. В растворе они существуют только в виде молекул, т.к. на ионы не распадаются.

Сильные и слабые электролиты

Реакции в водных растворах неорганических веществ происходят между ионами, на которые они диссоциируют.

Чем больше ионов в растворе, тем больше химическая активность соответствующих веществ. Ионов в растворе данного вещества тем больше, чем большее количество его распадается на ионы, т.е. чем больше его степень диссоциации.

Если начальную концентрацию электролита обозначить через C , а количество вещества, которое продиссоциировано на ионы, через X , то степень его диссоциации (α) равна:

$$\alpha = \frac{X}{C},$$

где: X – концентрация вещества, продиссоциировавшего на ионы;
 C – начальная концентрация.

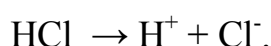
Следовательно, *степень диссоциации* электролита на ионы представляет собой отношение числа молекул, продиссоциировавших на ионы, к общему числу молекул.

Степень диссоциации часто выражают в %, тогда написанное выше уравнение умножают на 100:

$$\alpha = \frac{X}{C} \cdot 100.$$

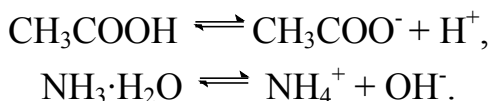
По степени диссоциации все электролиты делятся на сильные и слабые. Максимальное значение $\alpha = 1$. (Сильные электролиты полностью диссоциируют на ионы). Минимальное значение $\alpha = 0$ (неэлектролиты). Если $\alpha > 0,4$ – электролит сильный, если $\alpha < 0,02$ – электролит слабый, $0,02 < \alpha < 0,4$ – электролиты средней силы.

Сильные электролиты, к которым относятся практически все соли (за редким исключением), сильные кислоты: HCl , HBr , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , HMnO_4 , сильные основания: NaOH , KOH , LiOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, диссоциируют практически полностью, например:



Слабые электролиты диссоциируют лишь частично, в их растворах устанавливается динамическое равновесие между молекулами и ионами, на которые они диссоциируют. Слабые электролиты: слабые кислоты, основания, некоторые соли: HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{CN})_3$.

Например:



Слабые многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато.

Например, H_3PO_4 – как трехосновная кислота имеет: $\alpha_1 = 28\%$, $\alpha_2 = 0,612\%$, $\alpha_3 = 0,001\%$.

По мере ступенчатой диссоциации сила кислоты уменьшается, т.к. уменьшается степень диссоциации. Поэтому растворы многоосновных кислот можно рассматривать как смесь нескольких кислот, различных по силе.

Состояние сильных электролитов в растворе

В отличие от слабых электролитов сильные электролиты, как показал опыт, закону действующих масс не подчиняются. Сильные электролиты $K_{\text{дис}}$ не имеют, что противоречит классической теории Сванте Аррениуса, предусматривающей существование в растворе молекул и ионов в состоянии динамического равновесия.

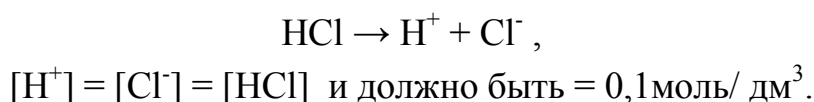
Причины неподчинения растворов сильных электролитов закону действующих масс были объяснены в 1923 году Дебаем и Гюккелем в выдвинутой ими *теории сильных электролитов*. Согласно этой теории все сильные электролиты в водных растворах при любой концентрации диссоциируют на ионы практически полностью. Это подтверждается тем, что в их растворах даже при высоких концентрациях не удается ни оптическими, ни спектральными методами обнаружить недиссоциированные молекулы. Рентгенографическое их изучение показало, что уже в твердом состоянии, когда расстояние между ионами минимальное, большинство сильных электролитов имеют не молекулярные, а ионные кристаллические решетки, в углах которых в определенном порядке расположены противоположно заряженные ионы. При растворении таких электролитов происходит полная диссоциация, поэтому концентрация ионов в их растворах достаточно велика и тем больше, чем больше концентрация растворенного электролита.

Вместе с тем, на основании некоторых свойств растворов сильных электролитов (электропроводности, осмотического давления, температуры замерзания и т.д.) создается впечатление об их неполной диссоциации. Это противоречие объясняется согласно теории Дебая и Гюккеля следующим образом. В растворах сильных электролитов концентрации ионов сравнительно велики, а значит расстояния между ионами малы. В результате этого между ионами начинают действовать силы электростатического притяжения и отталкивания. Каждый ион окружается противоположными ионами, что приводит к образованию вокруг него так называемой “ионной атмосферы”. “Ионная атмосфера” замедляет движение заряженной частицы. Это приводит к несоответствию между концентрацией электролита и электропроводностью раствора и создает впечатление о неполной диссо-

циации сильных электролитов. Межионные силы не только понижают электропроводность, но оказывают влияние также на осмотическое давление, температуру замерзания и кипения растворов, а также на способность ионов к химическим взаимодействиям, которая определяет их “активность”.

Активностью иона называется эффективная, кажущаяся концентрация, согласно которой он участвует в химических реакциях.

Например, если активность H^+ и Cl^- в 0,1М растворе соляной кислоты равна 0,0814, это значит, что данные ионы ведут себя в химических реакциях так, как будто их концентрация соответствует не 0,1 моль/ дм³, а 0,0814 моль/ дм³, хотя согласно уравнению:



Между активной и общей концентрацией иона существует пропорциональная зависимость, которая выражается следующим математическим выражением:

$$a = C \cdot f_a,$$

где: f_a – коэффициент активности иона, который характеризует влияние межионных сил на способность иона к химическим взаимодействиям.

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

$$\text{и для рассмотренного примера } f_a = \frac{0,0814}{0,1} = 0,814.$$

То есть величина f_a обратно пропорциональна концентрации электролита.

Это значит, что с уменьшением концентрации последнего он увеличивается и при бесконечном разбавлении становится равным единице. В этом случае $a = C$. Для сильных электролитов это имеет место только в случае сильно разбавленных растворов с концентрацией не больше 0,0001М, где расстояние между ионами настолько велико, что взаимодействие между ними практически не происходит.

Понятие f_a впервые введено датским ученым Бьеррумом в 1918 г. Но силы межионного взаимодействия зависят от концентрации не только данного электролита, но и концентрации всех других электролитов, присутствующих в растворе. Поэтому величина f_a зависит от ионной силы раствора, обозначаемой μ , которая учитывает влияние всех присутствующих в растворе электролитов. Понятие об ионной силе раствора введено американскими учеными Льюисом и Рендалом в 1912 г. Она равна полусумме произведений концентраций всех присутствующих в растворе ионов на квадрат заряда данного иона:

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

где: C – концентрация данного иона;
 Z – заряд иона.

Например: μ 0,01 М раствора KCl, содержащего 0,01 М BaCl₂, равна 0,04 (как видно из следующего расчета): $[K^+] = 0,01$ моль/дм³, $[Ba^{2+}] = 0,01$ моль/дм³, $[Cl^-] = 0,03$ моль/дм³.

$$\mu = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2 + 0,03 \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (0,01 + 0,04 + 0,03) = \frac{1}{2} (0,08) = 0,04.$$

Для разбавленных растворов электролитов с концентрацией не больше 0,05 М Дебай и Гюккель вывели зависимость величины f_a от μ , которая выражается следующим уравнением:

$$\lg f_a = -0,5 Z^2 \sqrt{\mu}.$$

Для более концентрированных растворов формула усложняется:

$$\lg f_a = -0,5 Z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}.$$

Для еще более концентрированных растворов эта формула более сложная.

Таким образом, вычислив μ раствора, можно определить f_a , а следовательно и активную концентрацию данного электролита ($a = f_a C$).

В растворах слабых электролитов силы межионного взаимодействия также имеют место, хотя в очень малой степени. Поэтому в выражении величины $K_{\text{равн}}$ вместо значений концентраций следует вводить величины их активностей, то есть для уравнения $A + B = V + \Gamma$ вместо

$$K_p = \frac{[V] \cdot [\Gamma]}{[A] \cdot [B]} \quad \text{следует применять:}$$

$$K_p = \frac{a_B \cdot a_\Gamma}{a_A \cdot a_B}, \quad \text{но } a = C \cdot f_a, \text{ тогда}$$

$$K_p = \frac{C_B \cdot f_B C_\Gamma \cdot f_\Gamma}{C_A \cdot f_A C_B \cdot f_B} = \frac{C_B C_\Gamma \cdot f_B \cdot f_\Gamma}{C_A C_B \cdot f_A \cdot f_B} = K_C \frac{f_B \cdot f_\Gamma}{f_A \cdot f_B},$$

то есть в водных растворах электролитов K_p зависит от величины ионной силы раствора.

Константы, определяемые с учетом активностей, называются истинными (термодинамическими). Ими пользуются для выполнения точных расчетов. Но зависимость f_a от различных факторов сложна и ее определение встречает некоторые трудности. Поэтому, в тех случаях, когда большая точность не требуется, в аналитической химии ограничиваются приме-

нением константы диссоциации без учета f_a , то есть значениями K_C (концентрационных констант).

Влияние природы растворителя на силу электролитов

Экспериментальными исследованиями установлено, что многие вещества, которые в водном растворе являются сильными электролитами, при переходе к неводным растворителям ведут себя как слабые электролиты и подчиняются закону действующих масс.

Это обусловлено тем, что неводный растворитель оказывает влияние на силу взаимодействия ионов при переходе из пустоты в какой-то растворитель, как это следует из закона Кулона:

$$F = \frac{l_1 \cdot l_2}{\epsilon r^2},$$

где: ϵ – диэлектрическая постоянная, которая показывает, во сколько раз силы электрического взаимодействия ионов в данной среде меньше чем в вакууме.

Из уравнения следует, что эти силы тем меньше, чем больше ϵ растворителя и наоборот.

Диэлектрическая проницаемость воды – величина большая, равна 81, поэтому величина F – мала и происходит полная диссоциация вещества, имеющего ионную кристаллическую решетку. Чем меньше ϵ , тем больше F и меньше степень диссоциации. Так, согласно правилу Нернста-Томпсона: чем выше ϵ растворителя, тем больше его диссоциирующая способность. Например, NH_4Cl в воде ($\epsilon = 81$) диссоциирует нацело, а в бензоле ($\epsilon = 2,3$) ведет себя как слабый электролит и подчиняется закону действующих масс. Это говорит об относительности деления электролитов на сильные и слабые.

Одно и то же вещество в зависимости от растворителя может быть отнесено к сильным и слабым электролитам.

Это направление химии исследовал и развивал Н.А.Измайлов (член-корреспондент АН УССР, лауреат Государственной премии, заслуженный деятель наук – один из выдающихся физиков-химиков нашей страны). Он заведовал кафедрой физической химии ХГУ и лабораторией ХНИХФИ. Работами Н.А. Измайлова и его школы создано оригинальное направление в науке – исследование неводных растворов электролитов. Им показано, например, что ко многим солям, подобно NH_4Cl , которые в водном растворе являются сильными электролитами, применим закон действующих масс, т.к. они ведут себя как слабые электролиты в других растворителях (ацетон $\epsilon = 21$, бензол $\epsilon = 2,3$). В одной из своих статей Н.А. Измайлов писал по этому поводу: «Полная диссоциация электролитов в водных растворах является только частным, предельным случаем диссоциации». При этом в водных растворах можно найти соли, диссоциация которых подчи-

няется закону действующих масс, хотя кристаллы их состоят из ионов. По данным А.Н. Саханова к таким солям, например, относятся HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Результаты физико-химического анализа, оптические, электрохимические и др. методы показывают, что диссоциацию любых электролитов в любых средах следует рассматривать как процесс, происходящий в несколько последовательных стадий.

Вначале образуется комплекс соединения с молекулами растворителя. Затем этот комплекс диссоциирует на сольватированные ионы. В растворах с высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \text{H}_2\text{O} = 81$) протекают только эти процессы. Если растворитель имеет малую ϵ , то происходит процесс образования ионных ассоциатов. Так при растворении сильных электролитов в этаноле и других растворителях с диэлектрической проницаемостью меньше чем у H_2O образуются ионные ассоциаты, вследствие этого они ведут себя как слабые электролиты и подчиняются закону действующих масс. Полная диссоциация вещества происходит там, где ассоциаты ионов не образуются.

В некоторых случаях изменяется не только сила электролита, но и его кислотно-основные функции. Так HNO_3 , являясь сильной кислотой в водных растворах, в среде безводной H_2SO_4 становится основанием. Подобные факты объясняет протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури.

Резюмируя всё изложенное выше можно сказать:

- 1) в зависимости от растворителя одно и то же вещество может быть сильным и слабым электролитом;
- 2) деление электролитов на сильные и слабые указывает только на состояние вещества в данном растворителе, а не на их принадлежность к определенным классам;
- 3) растворитель может менять функции кислот и оснований.

ЛЕКЦИЯ № 2

**ТЕМА: ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС В
ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ.
КАТИОНЫ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ**

ПЛАН

1. Закон действующих масс. Равновесие в растворах слабых кислот и оснований
2. Равновесие в растворах гидролизующихся солей
3. Катионы I аналитической группы. Характеристика их свойств с положением соответствующих элементов в периодической системе Д.И. Менделеева
4. Реакции катионов I аналитической группы
5. Систематический ход анализа катионов I аналитической группы

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА И ТЕРМИНЫ

Закон действующих масс
Термодинамическая константа равновесия
Концентрационная константа равновесия
Слабые кислоты
Слабые основания
Константа ионизации
Степень ионизации
Расчет рН, рОН, $[H^+]$; $[OH^-]$ в водных растворах слабых кислот и оснований
Гидролиз солей
Константа гидролиза
Степень гидролиза
Расчет K_r , рН, $[H^+]$; $[OH^-]$ в водных растворах гидролизующихся солей
I аналитическая группа катионов
Реакции ионов калия
Реакции ионов натрия
Реакции ионов аммония
Систематический ход анализа катионов I аналитической группы

Закон действующих масс

Закон действующих масс является одним из основных законов химии и описывает взаимосвязь между концентрацией реагирующих веществ и скоростью химической реакции. Допустим, что в растворе протекает обратимая реакция:



Скорость прямой химической реакции v_1 между веществами А и В прямо пропорциональна произведению их концентраций:

$$v_1 = k_1[A] \cdot [B], \quad (2)$$

где: k_1 – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции и равный скорости реакции при концентрациях, равных 1 моль/дм³.

Скорость обратной реакции v_2 можно записать:

$$v_2 = k_2[C] \cdot [D] \quad (3)$$

По мере течения реакции концентрации веществ А и В уменьшаются, а концентрации веществ С и D возрастают, т.е. скорость прямой реакции со временем убывает, а скорость обратной реакции возрастает. В какой-то момент времени скорости прямой и обратной реакции станут равными и наступит химическое равновесие:

$$v_1 = v_2 \quad (4)$$

Подставив в это уравнение v_1 и v_2 из уравнений (2) и (3) получим:

$$k_1[A] \cdot [B] = k_2[C] \cdot [D] \quad (5)$$

Перенесем постоянные величины в одну часть уравнения (5), а концентрации в другую:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (6)$$

обозначим отношение k_1/k_2 через К, получим:

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}, \quad (7)$$

где: К – константа равновесия реакции.
Для реакции:



уравнение (7) запишем с учетом стехнометрических коэффициентов:

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

И это уравнение представляет собой математическое выражение закона действующих масс: при химическом равновесии отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ есть величина постоянная при данной температуре, называемая константой химического равновесия. Концентрации веществ берутся в степенях, равных коэффициентам стехнометричности. Константа K в уравнении (8) называется концентрационной константой равновесия.

Константа химического равновесия K не зависит от концентрации реагирующих веществ и соотношение (9) будет иметь при равновесии одно и то же значение при данной температуре.

По величине K можно судить о том, какая реакция преобладает в системе: прямая или обратная. Если $K > 1$ - преобладает прямая реакция, если $K < 1$ - обратная.

Часто в аналитической химии пользуются величиной $pK = -\lg K$. Тогда, если $pK > 0$, то преобладает прямая реакция, $pK < 0$ - обратная.

Константа равновесия химической реакции, учитывающая активности ионов, называется термодинамической константой равновесия. В соответствии с уравнением (8) запишем:

$$K_T = \frac{a_C^p a_D^q}{a_A^m a_B^n} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \cdot \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n} = K \cdot \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n} \quad (a=fc) \quad (10)$$

Значение термодинамических констант равновесия используют для точных расчетов равновесных состояний в реальных системах.

Равновесие в растворах слабых кислот

Слабые кислоты (НА) и основания (ВОН) в водных растворах ионизируют не полностью (частично), например:



Следовательно, ионизация в растворах таких кислот и оснований должна подчиняться закону действующих масс:

$$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (13)$$

$$K_{BOH} = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \quad (14)$$

Таким образом, равновесные состояния в растворах слабых кислот и оснований характеризуются соответствующими константами равновесия, которые называются константами ионизации.

Уравнения (13) и (14) применяют для расчета рН и рОН в растворах слабых кислот и оснований.

Например: Вычислить $[H^+]$, рН в 0,4% растворе циановодородной (синильной) кислоты.

Решение:

Циановодородная кислота – слабая кислота и в растворе она ионизирует не полностью:



Выражение для константы ионизации:

$$K_{HCN} = \frac{[H^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]} \quad (16)$$

обозначим $[H^+] = x$, тогда по уравнению ионизации:

$$[H^+] = [CN^-] = x,$$

следовательно, равновесная концентрация неионизированной кислоты равна начальной концентрации кислоты (С) за вычетом концентрации ионизированной части (х):

$$[HCN] = C - x.$$

Подставим это выражение в формулу для константы ионизации:

$$K_{HCN} = \frac{x^2}{C - x} \quad (17)$$

Так как циановодородная кислота слабо ионизирует на ионы, то допустив $x \ll C$, можно принять $C - x \approx C$, и уравнение (17) упрощается:

$$K_{HCN} = \frac{x^2}{C} \quad (18)$$

откуда:

$$[H^+] = x = \sqrt{K_{HA} \cdot C}, \quad (19)$$

где: С – молярная концентрация электролита.

Для перевода массовой процентной доли HCN в молярную концентрацию воспользуемся формулой:

$$C_M = \frac{10 \cdot A \cdot \rho}{M} = \frac{10 \cdot 0,4 \cdot 1}{27,02} = 1,48 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3, \quad (20)$$

где: ρ – плотность раствора циановодородной кислоты (г/см^3), принятая равной 1 г/см^3 из-за малой концентрации раствора;
 A – концентрация циановодородной кислоты (%);
 M – молярная масса циановодородной кислоты.

Подставляя в формулу (19) численные значения величин, получим:

$$[\text{H}^+] = x = \sqrt{1,48 \cdot 10^{-1} \cdot 5,0 \cdot 10^{-10}} = 8,06 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

Так как $8,06 \cdot 10^{-6} \ll 1,48 \cdot 10^{-1}$, то сделанное ранее допущение ($x \ll C$), позволившее упростить формулу (17), правомерно.

Рассчитаем pH:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg[\text{H}^+] \\ \text{pH} &= -\lg(8,06 \cdot 10^{-6}) = 5,06 \end{aligned}$$

Ответ: $[\text{H}^+] = 8,06 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$, $\text{pH} = 5,06$.

Уравнение (13) можно записать в другом виде, учитывая, что каждая молекула HA ионизируя образует в равных количествах H^+ - и A^- -ионы. Тогда, если концентрация слабой кислоты C_M (моль/дм^3), а степень диссоциации ее равна α , то число ионизируемых молекул HA будет равно $C_M \cdot \alpha$. Концентрация неионизированных молекул HA равна:

$$[\text{HA}] = C_M - C_M \alpha = C_M(1 - \alpha).$$

Подставляя полученные значения $[\text{H}^+]$, $[\text{A}^-]$ и $[\text{HA}]$ в уравнение (13), получим:

$$K_{\text{HA}} = \frac{C_M \alpha \cdot C_M \alpha}{C_M(1 - \alpha)} = \frac{C_M \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (21)$$

Это уравнение представляет собой математическое выражение закона разбавления Оствальда.

Если степень ионизации электролита меньше 0,05 (т.е. 5%), то выражение (21) упрощается:

$$K_{\text{HA}} = C_M \alpha^2 \text{ и } \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{HA}}}{C_M}} \quad (22)$$

Уравнение (21) и (22) применяют для расчета α .

Например: Вычислить степень ионизации (%) и долю неионизированных молекул в 0,2 М растворе муравьиной кислоты.

Решение:

Уравнение ионизации муравьиной кислоты:



Для вычисления степени ионизации воспользуемся законом разбавления Оствальда по уравнению (22):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{HA}}{C_M}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{0,2}} = 0,03.$$

Выражая α в процентах, $\alpha = 0,03 \cdot 100\% = 3\%$.

Доля неионизированной части муравьиной кислоты (a) равна:

$$a = 1 - \alpha = 1 - 0,003 = 0,97 \text{ или } a = 100\% - 3\% = 97\%.$$

Ответ: $\alpha = 3\%$, $a = 97\%$.

Равновесие в растворах гидролизующихся солей

Гидролизом называется взаимодействие ионов растворенной соли с водой, приводящее к нарушению равновесия воды и, как следствие, к возникновению кислой или щелочной реакции раствора.

Гидролизу подвергаются три типа солей: соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием, соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой и соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием.

1. Гидролиз солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием. Например: аммония хлорид ионизирует по уравнению:



Так как данная соль образована слабым основанием и сильной кислотой, то гидролиз идет по катиону:



Следовательно, в растворе этой соли среда кислая.

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]} \quad K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 4,76 \quad (25)$$

Концентрацию неионизированных молекул воды можно считать практически постоянной, поэтому, умножая обе части уравнения (25) на $[\text{H}_2\text{O}]$, получим:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = K_{\Gamma}, \quad (26)$$

где: K_{Γ} – константа гидролиза соли.

Из уравнения ионного произведения воды:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] &= K^*_{\text{H}_2\text{O}} \\ [\text{H}^+] &= \frac{K^*_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} \end{aligned} \quad (27)$$

Подставив выражение для $[H^+]$ в уравнение (26), получим:

$$K_{\Gamma} = \frac{K^*_{H_2O} \cdot [NH_4OH]}{[OH^-][NH_4^+]} = \frac{K^*_{H_2O}}{K_{NH_4OH}} \quad (28)$$

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68^{-10}$$

Из уравнения (24) следует, что $[H^+] = [NH_4OH]$, поэтому уравнение (26) запишем в следующем виде:

$$K_{\Gamma} = \frac{[H^+]^2}{[NH_4^+]} = \frac{K^*_{H_2O}}{K_{NH_4OH}} \quad (29)$$

Отсюда:

$$[H^+]^2 = \frac{K^*_{H_2O}}{K_{NH_4OH}} \cdot C_{NH_4Cl}, \quad (30)$$

где: C_{NH_4Cl} – концентрация соли (моль/дм³).

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K^*_{H_2O}}{K_{NH_4OH}} \cdot C_{NH_4Cl}} \quad (31)$$

Логарифмируя уравнение (31) и меняя знаки на противоположные, получим:

$$pH = \frac{1}{2}pK^*_{H_2O} - \frac{1}{2}pK_{NH_4OH} + \frac{1}{2}pC_{NH_4Cl} \quad (32)$$

Подставив численные значения величин, рассчитаем pH при $C_{NH_4Cl} = 0,1$ моль/дм³:

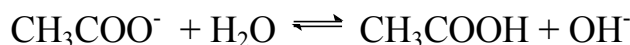
$$pH = 7,00 - 2,38 + 0,50 = 5,12$$

Ответ: pH = 5,12.

2. Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием. Например, калия ацетат ионизирует по уравнению:



Так как данная соль образована слабой кислотой и сильным основанием, то гидролиз идет по аниону:



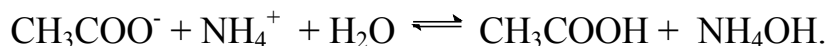
и среда в растворе этой соли щелочная.

Вывод формул для расчета константы гидролиза, $[H^+]$, $[OH^-]$ и pH проводят аналогично, как и в случае 1. Расчетные формулы приведены в таблице.

3. Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием. Например, ацетат аммония ионизирует по уравнению:



Так как данная соль образована слабым основанием и слабой кислотой, то гидролиз идет по катиону и аниону:



Так как $K_{CH_3COOH} \approx K_{NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ($K_{CH_3COOH} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ $K_{NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$), то из уравнения:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}^* \cdot K_{HA}}{K_{BOH}}} \quad (33)$$

следует, что среда в растворе этой соли практически нейтральная.

Вывод формул для расчета K_{Γ} , $[H^+]$, $[OH^-]$ проводят аналогично, как и в случае 1. Расчетные формулы приведены в таблице.

Способность солей вступать в реакции гидролиза описывается степенью гидролиза h – это отношение концентрации гидролизованной части соли C_{Γ} к ее общей концентрации C_o :

$$h_{\Gamma} = \frac{C_{\Gamma}}{C_o} \quad (34)$$

Константа гидролиза и степень гидролиза связаны между собой:

$$K_{\Gamma} = \frac{C_o h^2}{1 - h} \quad (35)$$

при $h \ll 10\%$;

$$K_{\Gamma} = C_o h^2 \text{ и } h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_o}} \quad (36)$$

Из уравнения (36) видно, что степень гидролиза тем больше:

– чем больше константа гидролиза и соответственно меньше K_i слабой кислоты или слабого основания, т.е. чем слабее кислота или основание, соль которой подвергается гидролизу;

– чем больше $K_{H_2O}^*$, т.е. чем выше температура, тем гидролиз протекает лучше;

– чем меньше концентрация соли, т.е. с разбавлением раствора степень гидролиза возрастает.

На равновесие гидролиза существенно влияет рН раствора. Таким образом, подавление или усиление гидролиза может быть достигнуто регулированием рН раствора. Например, гидролиз солей слабых кислот, продуктом которого являются OH^- -ионы, подавляется введением в раствор OH^- -ионов. При этом концентрация анионов соли в растворе повышается. Аналогично, гидролиз солей слабых оснований подавляется введением H^+ -ионов.

В случае солей двух и многоосновных кислот или двух и многокислотных оснований гидролиз протекает ступенчато. Например: Na_2CO_3 ионизирует по уравнению:

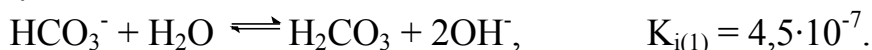


Так как данная соль образована сильным основанием и слабой кислотой, то гидролиз идет по аниону:

I ступень:

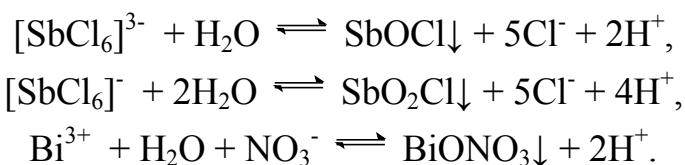


II ступень:



Из приведенных данных $K_{i(1)}$ и $K_{i(2)}$ видно, что анионы HCO_3^- ионизированы гораздо меньше, чем молекулы H_2CO_3 , поэтому гидролиз идет преимущественно по первой ступени.

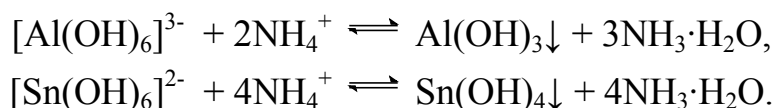
Реакции гидролиза широко применяются в аналитической химии при анализе отдельных ионов. Например, при выполнении предварительных испытаний используют реакции гидролиза ионов Bi^{3+} и Sb(III) ; Sb(V) , в результате которых образуются белые осадки основных солей:



При обнаружении катионов Al^{3+} с натрия ацетатом проводят нагревание раствора, что приводит к усилению гидролиза и, как следствие, образуется белый осадок основной соли алюминия:



В систематическом ходе анализа катионов IV группы ионы $[\text{Al(OH)}_6]^{3-}$ и $[\text{Sn(OH)}_6]^{2-}$ отделяют от других ионов, используя их способность к гидролизу. Для усиления гидролиза раствор нагревают и прибавляют кристаллы NH_4Cl , при этом за счет взаимного усиления гидролиза (ионов NH_4^+ и гидроксоанионов $[\text{Al(OH)}_6]^{3-}$) последний протекает необратимо (до конца) с образованием осадков $\text{Al(OH)}_3\downarrow$, $\text{Sn(OH)}_4\downarrow$:



Катионы I аналитической группы K^+ , Na^+ , NH_4^+

Общая характеристика

К первой аналитической группе относятся катионы щелочных металлов: калия, натрия, а также комплексный ион аммония NH_4^+ . Строение электронных оболочек Na^+ и K^+ сходное и подобно строению электронных оболочек атомов инертных газов Ar и Ne соответственно. Поляризационная способность этих катионов мала, поскольку они имеют большие радиусы. Ион NH_4^+ по химическим свойствам близок к ионам калия, так как их ионные радиусы очень близки. K^+ , Na^+ , NH_4^+ образуют соединения с ионным типом химической связи и большинство из них хорошо растворяются в воде. Поэтому катионы I аналитической группы не имеют группового реагента. Ионы Na^+ и K^+ стойки к действию окислителей и восстановителей.

Гидратированные ионы K^+ , Na^+ и NH_4^+ бесцветны. Соли этих ионов имеют цвет, если в их состав входят окрашенные анионы. Например: Na_2CrO_4 – желтый, $KMnO_4$ – фиолетовый.

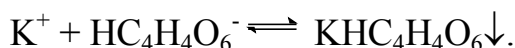
Соединения K^+ и Na^+ легко образуют пересыщенные растворы. Поэтому для ускорения кристаллизации их осадков необходимо потереть стеклянной палочкой внутреннюю стенку пробирки, в которой протекает реакция.

Реакции катионов I аналитической группы

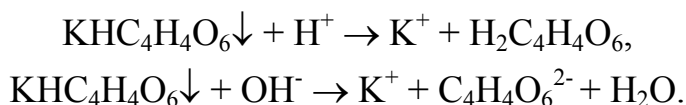
Реакции ионов калия K^+

1. Действие натрия гидротартрата $NaHC_4H_4O_6$

Ионы калия с раствором этого реагента образуют белый кристаллический осадок калия гидротартрата:

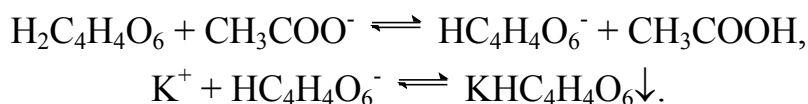


Осадок растворим в растворах минеральных кислот и щелочей:



Реакцию обнаружения ионов калия выполняют в нейтральной среде. Растворимость осадка $KHC_4H_4O_6$ увеличивается при повышении температуры, поэтому его осаждению способствует охлаждение исследуемого раствора. Потирание внутренней стенки пробирки стеклянной палочкой ускоряет выпадение осадка $KHC_4H_4O_6$.

Обнаружение ионов калия также проводят с раствором винной кислоты в присутствии натрия ацетата и этанола (фармакопейная реакция):

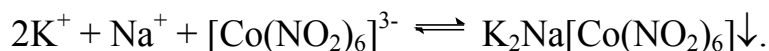


При добавлении этанола уменьшается растворимость осадка $KHC_4H_4O_6$.

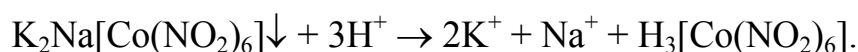
Ионы аммония мешают определению ионов калия, так как они тоже образуют аналогичный осадок.

2. Действие натрия гексанитрокобальтата (III) $Na_3[Co(NO_2)_6]$

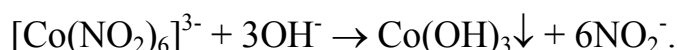
Ионы калия с этим реагентом образуют желтый кристаллический осадок калия натрия гексанитрокобальтата (III):



Осадок растворим в минеральных кислотах с образованием нестойкой кислоты $H_3[Co(NO_2)_6]$ при $pH < 4$:



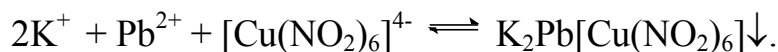
Щелочи разлагают реагент с образованием бурого осадка $Co(OH)_3\downarrow$:



Ионы аммония мешают обнаружению ионов калия, так как они тоже образуют аналогичный осадок.

3. Микрорентгенофлуоресцентная реакция с натрия свинца гексанитрокупратом (II) $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$

Ионы калия в нейтральной среде образуют с $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ черный осадок калия свинца гексанитрокупрата (II):



Ионы аммония мешают определению ионов калия, так как они тоже образуют аналогичный осадок.

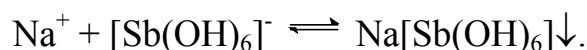
4. Реакция окрашивания пламени (фармакопейная реакция)

Соли калия окрашивают бесцветное пламя горелки в фиолетовый цвет, а при рассмотрении через синее стекло в пурпурно-красный.

Реакции ионов натрия Na^+

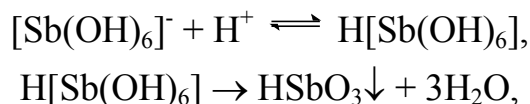
1. Действие калия гексагидроксостибата (V) $K[Sb(OH)_6]$

Концентрированные растворы солей натрия при взаимодействии с этим реагентом образуют белый кристаллический осадок натрия гексагидроксостибата:



Образованию осадка $Na[Sb(OH)_6]\downarrow$ способствует охлаждение раствора и потирание стеклянной палочкой внутренней стенки пробирки. В сильнощелочной среде осадок не образуется.

В кислой среде реагент разлагается с образованием белого аморфного осадка метасурьмяной кислоты $\text{HSbO}_3\downarrow$:



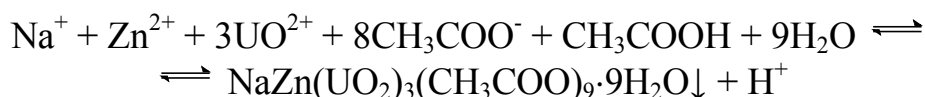
который по ошибке может быть принят за осадок натрия гексагидроксостибата.

Поэтому реакцию определения ионов Na^+ с $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ необходимо проводить в нейтральной или слабощелочной среде.

Обнаружению ионов натрия этой реакцией мешают ионы NH_4^+ , так как вследствие гидролиза этих ионов среда становится кислой, поэтому реагент разрушается с образованием HSbO_3 .

2. Действие цинкуранилацетата $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ (фармакопейная реакция)

Ионы натрия с этим реагентом в нейтральных или уксуснокислых растворах образуют желтый кристаллический осадок натрия цинкуранилацетата:



Под микроскопом кристаллы $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ имеют вид правильных октаэдров или тетраэдров.

Ионы K^+ и NH_4^+ не мешают обнаружению ионов натрия с этим реагентом.

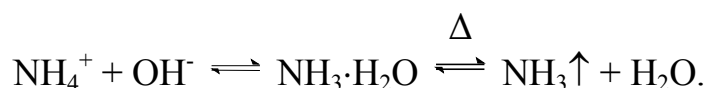
3. Реакция окрашивания пламени (фармакопейная реакция)

Соли натрия окрашивают бесцветное пламя горелки в желтый цвет.

Реакции ионов аммония NH_4^+

1. Действие щелочей (фармакопейная реакция)

Ионы аммония реагируют с растворами щелочей (NaOH и KOH) при нагревании с выделением аммиака:



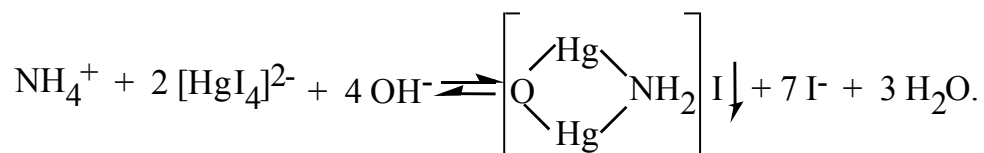
Газообразный аммиак можно определить:

- по запаху;
- по окрашиванию влажной красной лакмусовой бумажки в синий цвет. Лакмусовая бумажка не должна касаться стенок пробирки, чтобы предотвратить попадание щелочи на бумажку. Иначе изменение цвета индикаторной бумажки произойдет под действием раствора щелочи при отсутствии ионов аммония.

Реакция чувствительна и специфична, так как определению ионов аммония не мешают другие катионы.

2. Действие реактива Несслера $K_2[HgI_4] + KOH$

Ионы аммония с реактивом Несслера ($K_2[HgI_4] + KOH$) образуют красно-бурый или желто-бурый (при небольших концентрациях иона аммония) аморфный осадок амидного комплекса ртути (II):



При малых концентрациях ионов NH_4^+ осадок не образуется, но раствор окрашивается в желтый цвет.

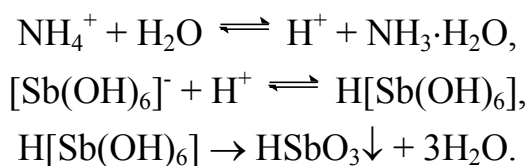
В кислой среде реагент разрушается с образованием красного осадка $HgI_2 \downarrow$, поэтому реакцию необходимо проводить в нейтральной или щелочной среде.

Выполнению реакции мешают катионы тяжелых металлов, которые со щелочами образуют окрашенные осадки соответствующих гидроксидов, например, $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ и др.

Эта реакция чрезвычайно чувствительна и потому ее используют в фармакопейном анализе при определении ионов аммония и аммиака как примесей.

3. Действие калия гексагидроксостибата (V) $K[Sb(OH)_6]$

Водные растворы солей, образованные катионами аммония и анионами сильных кислот, вследствие гидролиза имеют рН меньше 7, что приводит к разрушению реагента и образованию белого осадка $HSbO_3 \downarrow$:



Поэтому ионы аммония мешают определению ионов натрия с этим реагентом.

4. Отношение солей аммония к нагреванию

Соли аммония при высокой температуре разлагаются. В зависимости от природы аниона различают несколько типов их термического разложения.

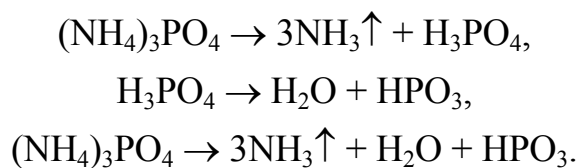
Соли летучих кислот при нагревании разлагаются полностью:



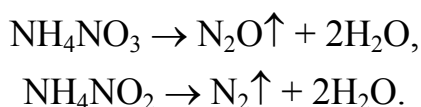
Соли нелетучих кислот разлагаются частично:



Некоторые соли нелетучих кислот (фосфорной, борной и др.) разлагаются на аммиак и кислоту:



Некоторые соли аммония при нагревании диспропорционируют:



Систематический ход анализа смеси катионов I аналитической группы

При анализе катионов I аналитической группы ионы аммония открывают дробным методом в отдельной пробе при нагревании раствора со щелочью, или действием реактива Несслера (при отсутствии катионов II-VI аналитических групп). Если ионы аммония найдены, их необходимо удалить из раствора, так как они мешают обнаружению ионов K^+ , Na^+ .

Для обнаружения ионов Na^+ к отдельной порции раствора прибавляют KOH или K_2CO_3 и нагревают до полного удаления аммиака. Затем раствор нейтрализуют уксусной кислотой (при необходимости упаривают), охлаждают и обнаруживают ионы натрия действием раствора $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ или $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$.

Для обнаружения ионов K^+ аммиак удаляют из исследуемого раствора действием NaOH или Na_2CO_3 при нагревании, раствор также нейтрализуют CH_3COOH (при необходимости упаривают), охлаждают и обнаруживают ионы K^+ действием растворов $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ или микрокристаллоскопической реакцией с $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$.

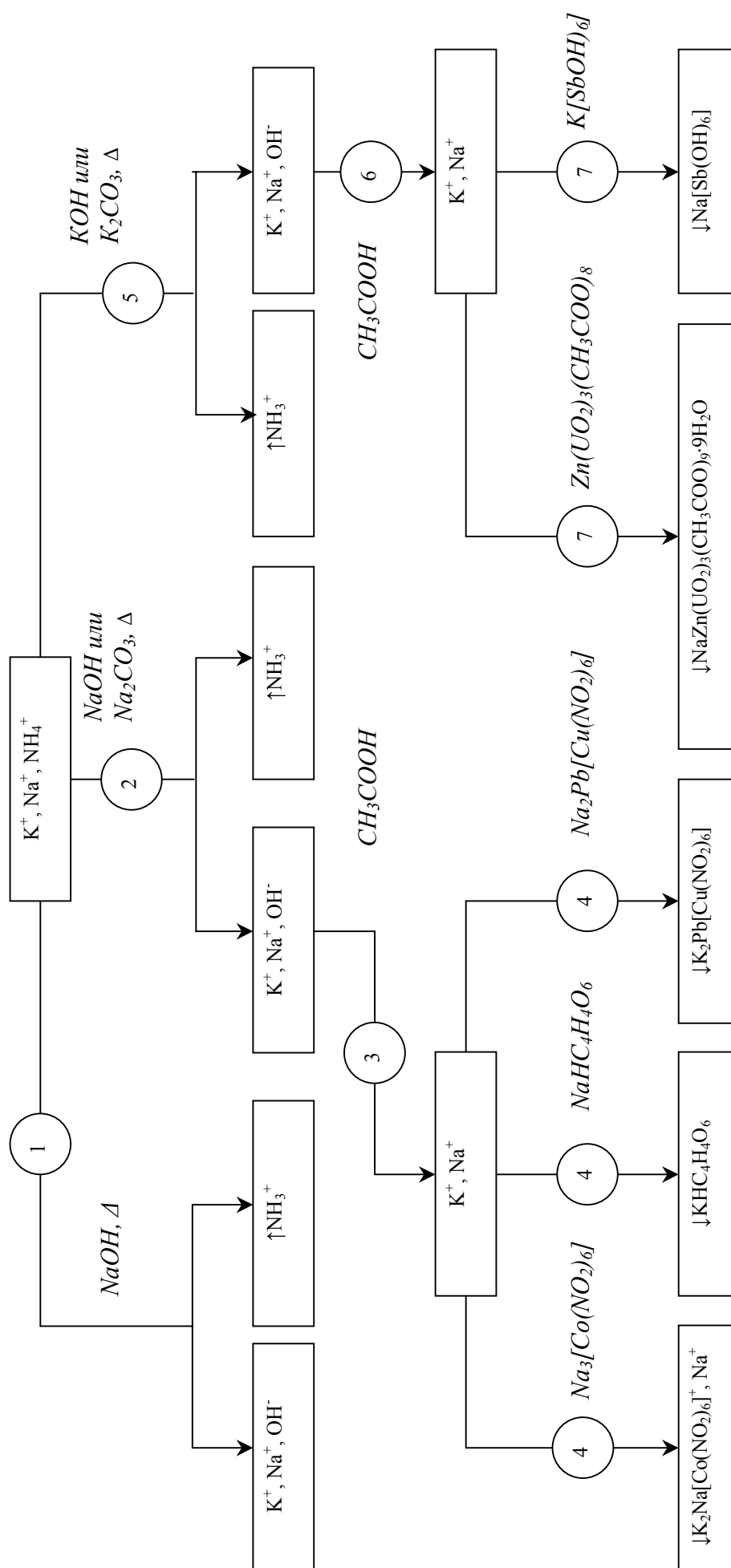
Если ионы аммония отсутствуют, ионы K^+ и Na^+ обнаруживают в отдельных порциях раствора действием соответствующих реагентов.

Систематический ход анализа смеси катионов I аналитической группы осуществляют в соответствии со схемой.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА

Соль	Константа гидролиза K	Степень гидролиза h	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH
Соль, образованная сильной кислотой и слабым основанием	$\frac{K_{H_2O}^*}{K_{ВОН}}$	$\sqrt{\frac{K_{H_2O}^*}{K_{ВОН} \cdot C_{ВА}}}$	$\sqrt{\frac{K_{H_2O}^* \cdot C_{ВА}}{K_{ВОН}}}$	$\sqrt{\frac{K_{H_2O}^* \cdot K_{ВОН}}{C_{ВА}}}$	$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O}^* - \frac{1}{2} pK_{ВОН} + \frac{1}{2} pC_{ВОН}$
Соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием	$\frac{K_{H_2O}^*}{K_{НА}}$	$\sqrt{\frac{K_{H_2O}^*}{K_{НА} \cdot C_{ВА}}}$	$\sqrt{\frac{K_{H_2O}^* \cdot K_{НА}}{C_{ВА}}}$	$\sqrt{\frac{K_{H_2O}^* \cdot C_{ВА}}{K_{НА}}}$	$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O}^* + \frac{1}{2} pK_{НА} - \frac{1}{2} pC_{ВА}$
Соль, образованная слабой кислотой и слабым основанием	$\frac{K_{H_2O}^*}{K_{НА} \cdot K_{ВОН}}$	$\frac{\sqrt{\frac{K_{H_2O}^*}{K_{НА} \cdot K_{ВОН}}}}{1 + \sqrt{\frac{K_{H_2O}^*}{K_{НА} \cdot K_{ВОН}}}}$	$\sqrt{\frac{K_{H_2O}^* \cdot K_{НА}}{K_{ВОН}}}$	$\sqrt{\frac{K_{H_2O}^* \cdot K_{ВОН}}{K_{НА}}}$	$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O}^* + \frac{1}{2} pK_{НА} - \frac{1}{2} pK_{ВОН}$

СХЕМА СИСТЕМАТИЧЕСКОГО ХОДА АНАЛИЗА КАТИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ



ЛЕКЦИЯ № 3

ТЕМА: РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

ПЛАН

1. Гетерогенные системы. Произведение активностей
2. Правило произведения растворимости
3. Условия образования и растворения осадков
4. Катионы II аналитической группы. Действие группового реагента. Реакции обнаружения катионов Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}
5. Систематический ход анализа катионов II аналитической группы
6. Катионы III аналитической группы. Действие группового реагента. Реакции обнаружения катионов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}
7. Систематический ход анализа катионов III аналитической группы
8. Систематический ход анализа смеси катионов I, II, III аналитических групп

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА И ТЕРМИНЫ

Гетерогенная система
Произведение активностей
Произведение растворимости
Групповой реагент
Дробное (фракционное осаждение)
Реакции диспропорционирования
II аналитическая группа катионов
Групповой реагент на II аналитическую группу катионов
Реакции ионов серебра
Реакции ионов свинца
Реакции ионов ртути (I)
Систематический ход анализа катионов II аналитической группы
III аналитическая группа катионов
Групповой реагент на III аналитическую группу катионов
Реакции ионов бария
Реакции ионов стронция
Реакции ионов кальция
Систематический ход анализа III аналитической группы катионов
Систематический ход анализа смеси катионов I-III аналитических групп катионов

Гетерогенные системы

Произведение активностей

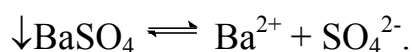
В аналитической химии большое значение имеют гетерогенные системы – “осадок – насыщенный раствор”.

Следует помнить о том, что совершенно нерастворимых веществ не существует, поэтому если в растворе образовался осадок, то жидкость над раствором представляет насыщенный раствор данного малорастворимого электролита. Раствор, находящийся в динамическом равновесии с соответствующей твердой фазой, называется **насыщенным**. В дальнейшем мы будем называть насыщенным раствором систему “осадок – насыщенный раствор”.

Процесс образования насыщенного раствора на примере BaSO_4 можно представить следующим образом. Если некоторое количество BaSO_4 (малорастворимое, имеющее ионную кристаллическую решетку вещество) поместить в химический стакан и налить воду, то будут происходить следующие процессы: так как BaSO_4 малорастворим в воде, он останется на дне стакана; затем ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} , которые находятся на поверхности осадка, гидратируются диполями воды и в гидратированном виде переходят в раствор.

Растворение осадка происходит со скоростью V_1 . Но гидратированные ионы SO_4^{2-} и Ba^{2+} , хаотически двигаясь в растворе и соприкасаясь с поверхностью осадка, будут оседать на нем, т.е. снова будет происходить образование осадка со скоростью V_2 . Скорость растворения осадка пропорциональна концентрации ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} на единице поверхности твердой фазы, но так как растворимость BaSO_4 очень мала, то можно считать, что число их на поверхности твердой фазы практически не меняется, т.е. $V_1 = K_1(\text{const})$.

Скорость процесса осаждения V_2 определяется числом столкновений ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} с единицей поверхности осадка в единицу времени, которое пропорционально концентрациям, а точнее активностям ионов в растворе, следовательно: $V_2 = K_2 \cdot a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$, где K_2 - коэффициент пропорциональности (константа скорости осаждения), который является величиной постоянной при данной температуре. В начале процесса $V_1 > V_2$, но затем наступает момент, когда скорости процессов станут одинаковыми $V_1 = V_2$, т.е. в единицу времени столько ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} перейдет в раствор с поверхности осадка, сколько их снова осядет на его поверхности. Наступает момент динамического равновесия, которое можно представить уравнением:



Но так как $V_1 = V_2$, то

$$K_1 = K_2 \cdot a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Преобразуем это равенство:

$$\frac{K_1}{K_2} = a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Отношение:

$$\frac{K_1}{K_2} = \text{const} = \text{PP}_{a_{\text{BaSO}_4}},$$

$$\text{PP}_{a_{\text{BaSO}_4}} = a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

(Согласно ИЮПАК произведение активности обозначается как K_S^0).

Таким образом, PP_a – произведение активностей ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита. Это произведение является величиной постоянной при данной температуре. PP_a – термодинамическая величина, но так как $a = c \cdot f$, подставив их значения, получим:

$$\text{PP}_{a_{\text{BaSO}_4}} = [\text{SO}_4^{2-}][\text{Ba}^{2+}] \cdot f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}},$$

где: $[\text{SO}_4^{2-}]$ и $[\text{Ba}^{2+}]$ – равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе, их произведение представляет собой PP концентрационную ($\text{PP} = [\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{Ba}^{2+}]$);
 f – коэффициент активности ионов.

Отсюда:

$$\text{PP}_{a_{\text{BaSO}_4}} = \text{PP}_{\text{BaSO}_4} \cdot f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

В насыщенных растворах малорастворимых электролитов концентрации ионов очень малы и силы межйонного взаимодействия практически отсутствуют. Поэтому без заметной погрешности можно считать, что $f_{\text{Ba}^{2+}}$ и $f_{\text{SO}_4^{2-}}$ практически равны единице.

Тогда:

$$\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = [\text{SO}_4^{2-}][\text{Ba}^{2+}]; \quad p\text{PP} = \lg \text{PP}.$$

При нулевой ионной силе численные значения PP и PP_a совпадают.

При постоянной ионной силе величина PP может быть использована для проведения строгих расчетов в системе “насыщенный раствор – осадок”.

Правило произведения растворимости

Правило произведения растворимости (PP) в 1889 году сформулировал В. Нернст, применив закон действующих масс к выпадению осадка электролита из его насыщенного раствора. Правило PP гласит, что произведение концентраций (активностей) ионов малорастворимой соли в ее насыщенном растворе есть величина постоянная при постоянной температуре.

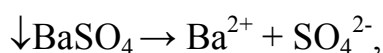
В дальнейшем мы будем использовать не термодинамические значения PP_a , а концентрационное PP (значения PP приведены в справочной литературе). Концентрация вещества в насыщенном растворе характеризует его растворимость, которая является величиной постоянной в данном растворителе при данной температуре. Это позволяет вычислить PP по известной растворимости вещества.

Например, зная, что $S_{BaSO_4} = 1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, легко вычислить PP_{BaSO_4} . Молекулы $BaSO_4$, которые перешли в раствор за счет растворимости, как сильный электролит, полностью диссоциируют на ионы:



Следовательно, из каждой молекулы $BaSO_4$ образуется по одному Ba^{2+} и SO_4^{2-} -иону. Таким образом: $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S_{BaSO_4} = 1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Но для системы:



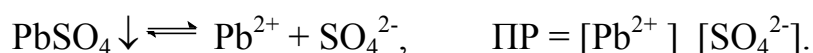
$$PP = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = (1,05 \cdot 10^{-5})^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}, PP = S^2.$$

Произведение растворимости рассчитывается из равновесных концентраций ионов, отвечающих растворимости данного вещества в насыщенном растворе, и позволяет определить условия образования насыщенных, ненасыщенных, перенасыщенных растворов. Раствор электролита BA , в котором $[B^+] \cdot [A^-] = PP$, называется насыщенным раствором. Раствор, в котором $[C_{B^+}] \cdot [C_{A^-}] < PP$, – ненасыщенный. Раствор, в котором $[C_{B^+}] \cdot [C_{A^-}] > PP$, – перенасыщенный.

Условия образования и растворения осадков

На основании величин PP , приведенных в справочной литературе, и правила произведения растворимости можно определить следующие показатели:

1. Растворимость вещества. Поскольку PP характеризует растворимость вещества, то, зная его величину, можно определить концентрацию ионов данного электролита в его насыщенном растворе, т.е. его растворимость в моль/дм³. Например, PP_{PbSO_4} при 25°C равно $1,8 \cdot 10^{-8}$. Определим его растворимость в моль/дм³: $S_{PbSO_4} = X$ моль/дм³. Так как $PbSO_4$ малорастворим, то:

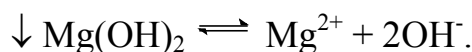


Но из каждой перешедшей в раствор молекулы образуется по одному иону Pb^{2+} и SO_4^{2-} , следовательно, $[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S_{PbSO_4} = x$ моль/дм³.

$$PP = S \cdot S = S^2, \quad S = \sqrt{PP} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-8}} = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

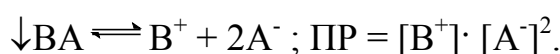
Следовательно, для бинарных электролитов типа $\downarrow BA$ ($PbSO_4$, $AgCl$, $BaCrO_4$ и др.) $S = \sqrt{PP}$.

Если электролит не бинарный, как например $Mg(OH)_2$, то в его насыщенном растворе устанавливается равновесие:



В этом случае из одной молекулы $Mg(OH)_2$, распавшейся на ионы, образуется один ион Mg^{2+} и $2OH^-$. Тогда $[Mg^{2+}] = S_{Mg(OH)_2}$, а $[OH^-] = 2S_{Mg(OH)_2} \Rightarrow PP_{Mg(OH)_2} = S(2S)^2 = 4S^3$. Коэффициенты перед концентрациями ионов в выражение PP входят в качестве показателей степеней концентрации этих ионов.

$$PP_{Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 \text{ или в общем виде:}$$



Для электролита типа $\downarrow BA_2$ растворимость равна:

$$S = \sqrt[3]{\frac{PP}{4}}.$$

Аналогично для электролита состава: $\downarrow BmA_n \rightleftharpoons mB^{n+} + nA^{m-}$,

$$PP = [B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n.$$

Из одной молекулы BmA_n , перешедшей в раствор, концентрация которого равна S_{BmA_n} , образуется соответственно mB^{n+} и nA^{m-} .

Тогда:

$$[K^{n+}] = mS, [A^{m-}] = nS, \Rightarrow PP = (mS)^m \cdot (nS)^n = S^{m+n} \cdot m^m \cdot n^n.$$

Следовательно, для электролита типа B_mA_n растворимость равна:

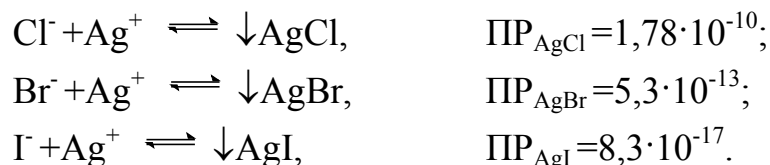
$$S = \sqrt[m+n]{PP/m^m \cdot n^n}.$$

2. Условия образования осадка. По правилу произведения растворимости невозможно существование таких растворов, в которых произведение активностей (концентраций) ионов в соответствующих степенях превышало бы табличное значение PP при данной температуре. Если ионное произведение малорастворимого электролита превысит PP , то произойдет образование осадка и концентрация ионов в растворе над ним уменьшится до таких значений, которые удовлетворяли бы правилу PP .

Для образования осадков необходимо превышение величины произведения концентрации ионов малорастворимого электролита над величиной PP . Это позволяет решить вопрос, выпадают ли осадки в растворах с определенными концентрациями. Например, произойдет ли выпадение осадка при смешении одинаковых объемов $0,02 M$ растворов $BaCl_2$ и Na_2SO_4 .

После смешения концентрация ионов $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 0,01$ моль/дм³.
 $[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] > PP_{BaSO_4}$; $1,0 \cdot 10^{-4} > 1,1 \cdot 10^{-10} \Rightarrow$ осадок образуется.

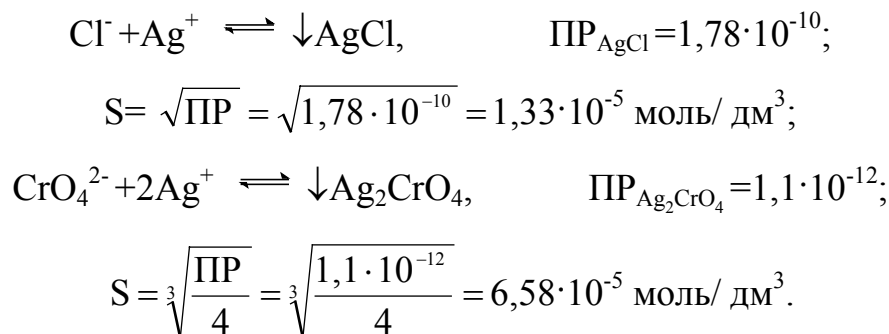
3. Порядок дробного (фракционного) осаждения. При наличии в растворе смеси галогенидов обрабатываем его раствором $AgNO_3$, подкисленным азотной кислотой. При этом протекают следующие химические реакции:



Исходя из условия образования осадков, можно отметить, что в первую очередь превышает значение произведения концентраций над PP_{AgI} как величиной наименьшей в этом ряду, т.е. в первую очередь будет выпадать осадок AgI , затем – $AgBr$ и далее – $AgCl$. Порядок растворения смеси этих осадков (например, при обработке его раствором аммиака) будет обратным.

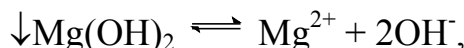
Таким образом можно сравнивать значения PP только однотипных электролитов. Если электролиты не однотипны, то для определения порядка осаждения или растворения необходимо сравнивать не величины PP , а значения растворимости этих осадков.

Например: определить последовательность осаждения Cl^- и CrO_4^{2-} при действии на них раствора $AgNO_3$.



Исходя из величины растворимости S , в первую очередь осаждаются Cl^- -ионы, а затем CrO_4^{2-} -ионы.

4. Условия, влияющие на растворимость. Эти условия можно обосновать, исходя из величины PP для малорастворимого электролита. Например, имеется насыщенный раствор $Mg(OH)_2$, т.е. равновесие:



для которого:

$$PP = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2.$$

Добавим к нему раствор сильного электролита $NaOH$, который создает в растворе большую концентрацию OH^- -групп, так как полностью диссоциирует по уравнению:



В результате этого $[\text{OH}^-]$ в насыщенном растворе сильно увеличится, а так как $\text{PP} = \text{const}$, то $[\text{Mg}^{2+}]$ уменьшится во столько раз, чтобы значение $\text{PP}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ не изменилось. Ионы Mg^{2+} , связываясь избытком OH^- -ионов, уходят в осадок, и равновесие смещается влево, т.е. растворимость осадка $\downarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ уменьшается.

В соответствии с правилом произведения растворимости при увеличении концентрации одного из ионов, входящих в состав осадка, концентрация другого иона уменьшается и, наоборот, если концентрация одного будет уменьшаться, то другого – увеличиваться.

Таким образом, для уменьшения растворимости вещества необходимо ввести в раствор ионы, одноименные с осадком. Действительно, растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ равна:

$$S = \sqrt[3]{\frac{\text{PP}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{4}} = \sqrt[3]{4,5 \cdot 10^{-12}} = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = S = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль-ион/дм}^3;$$

$$[\text{OH}^-] = 2S = 1,65 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль-ион/дм}^3.$$

Прибавим раствор NaOH , чтобы $[\text{OH}^-]$ стала 10^{-2} моль-ион/дм³.

$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 10^{-2}$ моль-ион/дм³, а $[\text{Mg}^{2+}]$ – определяющая растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$, будет равна:

$$S_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = [\text{Mg}^{2+}] = \frac{\text{PP}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{10^{-4}} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/ дм}^3,$$

т.е. растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ уменьшилась в $\frac{1,65 \cdot 10^{-4}}{1,8 \cdot 10^{-7}} = 9 \cdot 10^2 = 900$ раз.

На растворимость электролита оказывают влияние не только одноименные ионы, но и ионы других электролитов, введенные в раствор. Это обусловлено тем, что в присутствии посторонних ионов увеличивается ионная сила раствора μ , которая влияет на значение коэффициентов активности, а следовательно, и на активность ионов.

Например, $S_{\text{AgCl}} = 1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Определим, как изменится растворимость AgCl в присутствии 0,1 моль KNO_3 , $[\text{K}^+] = [\text{NO}_3^-] = 10^{-1}$ моль-ион/дм³. $\mu = \frac{1}{2}(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1$.

Для $\mu = 0,1$ соответственно $f_{\text{Ag}^+} = f_{\text{Cl}^-} = 0,78$ (справочные данные).

Отсюда:

$$\text{PP}_a = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot f_{\text{Ag}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-}; a_{\text{Ag}^+} = 1,33 \cdot 10^{-5} \cdot 0,78;$$

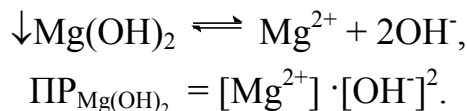
$$a_{\text{Cl}^-} = 1,33 \cdot 10^{-5} \cdot 0,78;$$

$$S = \sqrt{\frac{\text{PP}}{f_{\text{Ag}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-}}} = \sqrt{\frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{(0,78)^2}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/ дм}^3.$$

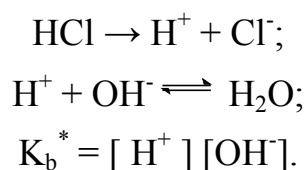
$$S_{\text{AgCl}} \text{ увеличилась в } \frac{1,70 \cdot 10^{-5}}{1,33 \cdot 10^{-5}} = 1,35 \text{ раза.}$$

Большой избыток одноименных ионов также увеличивает ионную силу раствора и, следовательно, растворимость осадка.

Добавим к насыщенному раствору $\text{Mg}(\text{OH})_2$ разведенную HCl .



HCl диссоциирует по уравнению:



В растворе $[\text{OH}^-]$ уменьшится, а так как $\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = \text{const}$, то $[\text{Mg}^{2+}]$ увеличится за счет растворения осадка.

Таким образом, чтобы вызвать растворение осадка необходимо уменьшить концентрацию одного из ионов в насыщенном растворе данного электролита за счет связывания его в менее растворимое, малодиссоциирующее или газообразное соединение.

Концентрация $[\text{OH}^-]$ в насыщенном растворе, как показано выше, равна $3,3 \cdot 10^{-4}$ моль-ион/дм³. После прибавления HCl в концентрации 10^{-2} моль/дм³:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль-ион/дм}^3.$$

Растворимость вещества при постоянных температурах и давлении определяется также свойствами и природой растворителя. Электростатическая теория растворов связывает растворимость вещества с диэлектрической проницаемостью растворителя. Так, растворимость неполярных веществ как правило увеличивается с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя. Введение неводного растворителя в водный раствор обычно вызывает понижение растворимости неорганических веществ. Например, так осаждают CaSO_4 в присутствии этанола при действии группового реагента на катионы III аналитической группы.

Температура также влияет на растворимость. Процесс растворения большинства малорастворимых соединений в воде эндотермичен, поэтому с повышением температуры растворимость осадков как правило увеличивается. Однако известны соединения, растворимость которых с увеличением температуры уменьшается, например $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$.

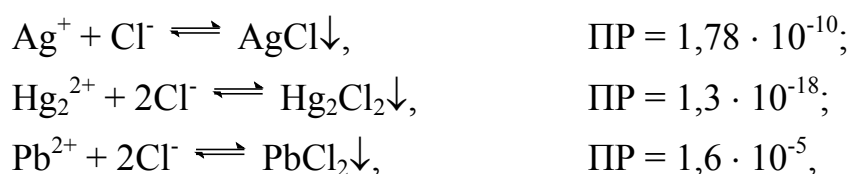
Таким образом, растворимость осадков зависит от природы растворителя, рН-среды раствора, присутствия одноименных ионов и температуры.

Катионы II аналитической группы Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}

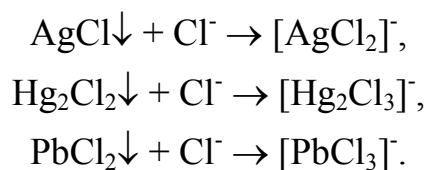
К катионам II аналитической группы относятся катионы р-элемента Pb^{2+} и d-элементов Ag^+ , Hg_2^{2+} .

Групповым реагентом на II аналитическую группу катионов является 2М раствор HCl , позволяющий селективно отделить эти катионы в виде осадков соответствующих хлоридов. Для катионов II аналитической группы характерны реакции комплексообразования, а для ионов Hg_2^{2+} – реакции диспропорционирования. Поэтому, систематический ход анализа смеси катионов II аналитической группы основан на реакциях осаждения, комплексообразования и диспропорционирования.

При действии группового реагента катионы II аналитической группы образуют с 2М раствором хлороводородной кислоты белые осадки:



которые частично растворяются при увеличении концентрации хлороводородной кислоты с образованием комплексных ионов:



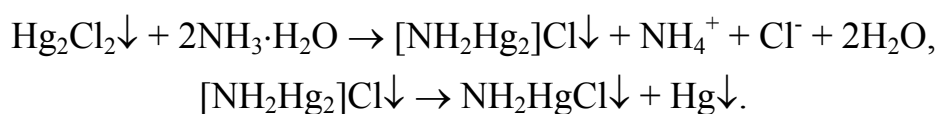
Исходя из величины ПР, свинца хлорид имеет самую большую растворимость и практически полностью растворяется в горячей воде, что используют в систематическом ходе анализа для отделения PbCl_2 от других хлоридов катионов II аналитической группы.

Серебра хлорид, в отличие от ртути (I) хлорида, растворяется в растворе аммиака:



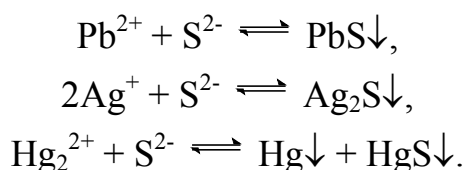
Эту реакцию используют для отделения AgCl от Hg_2Cl_2 в систематическом ходе анализа.

Белый осадок ртути (I) хлорида в растворе аммиака чернеет вследствие образования мелкодисперсной металлической ртути:

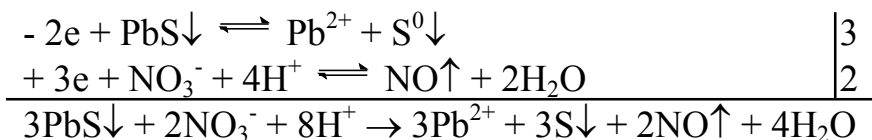


Эти реакции используют для обнаружения ионов Hg_2^{2+} в систематическом ходе анализа.

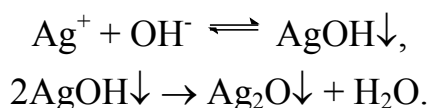
Катионы II аналитической группы при взаимодействии с сульфид-ионами образуют черные осадки соответствующих сульфидов:



Сульфиды серебра и свинца растворяются при нагревании в разбавленной азотной кислоте:



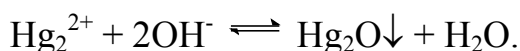
При действии растворов щелочей катионы серебра и свинца образуют белые осадки. Серебра гидроксид быстро бурет вследствие разложения с образованием Ag_2O :



Свинца гидроксид обладает амфотерными свойствами и растворяется в избытке щелочи с образованием соответствующего гидроксокомплекса:

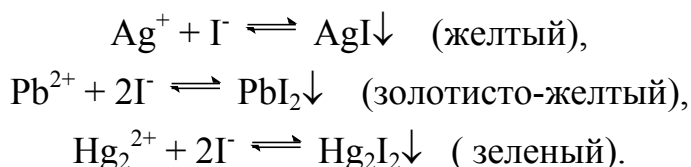


Катионы ртути (I) при взаимодействии со щелочами образуют черный осадок ртути (I) оксида:

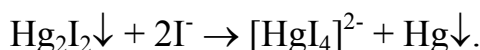


Все гидроксиды и оксиды катионов II аналитической группы растворяются в азотной кислоте.

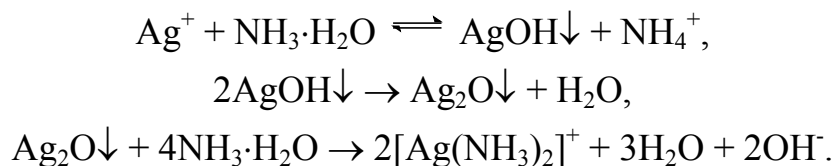
Качественной реакцией на катионы II аналитической группы является действие раствора калия йодида, в результате чего образуются окрашенные малорастворимые соединения:



Свинца йодид растворяется в горячей воде и уксусной кислоте, а ртути (I) йодид реагирует с избытком реагента с образованием растворимого комплексного иона и черного осадка металлической ртути:



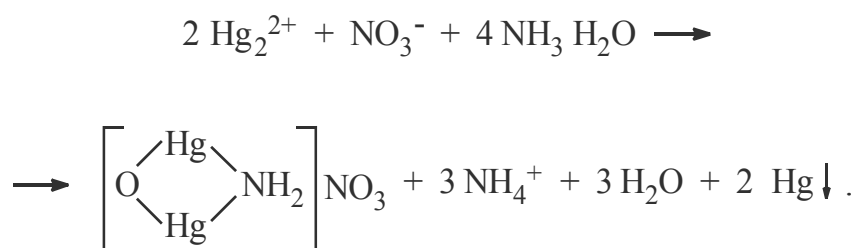
При действии раствора аммиака катионы серебра образуют белый осадок серебра гидроксида, который быстро бурет вследствие превращения гидроксида в оксид и растворяется в избытке реагента



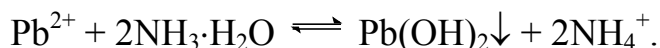
В кислой среде аммиачный комплекс серебра разрушается:



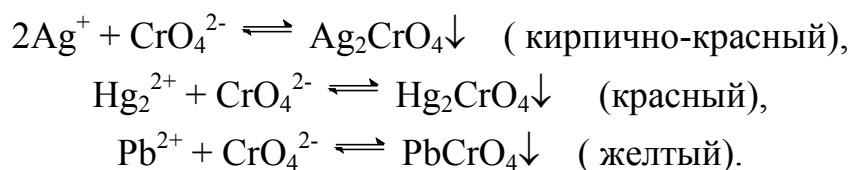
Катионы ртути (I) с раствором аммиака образуют амидный комплекс ртути (I) и черный осадок металлической ртути. Состав комплекса зависит от состава соли ртути (I). Например, с $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ реакция протекает по уравнению:



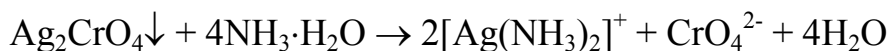
Катионы свинца образуют с раствором аммиака белый осадок свинца гидроксида, который не растворяется в избытке реагента:



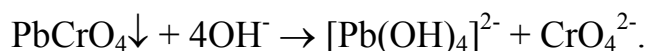
При действии хромат-ионов катионы II аналитической группы образуют окрашенные осадки:



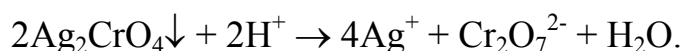
Серебра хромат легко растворяется в растворе аммиака:



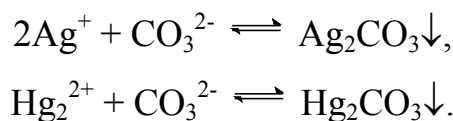
Осадок свинца хромата частично растворяется в растворах NaOH или KOH:



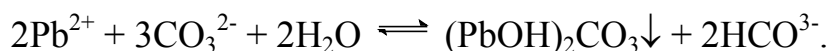
Хроматы катионов II аналитической группы растворяются в азотной кислоте, например:



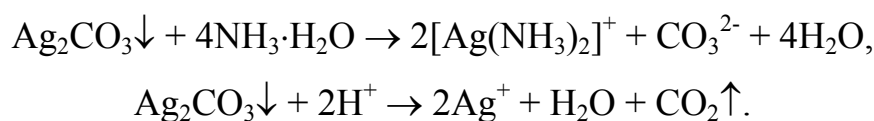
В качестве реакции обнаружения катионов серебра и ртути (I) может быть использовано действие карбонат-ионов, с которыми они образуют осадки желтого цвета:



Катионы свинца образуют с карбонат-ионами белый осадок основной соли:



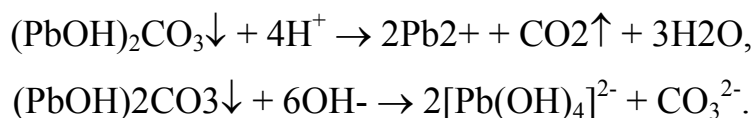
Серебра карбонат растворяется в растворах аммиака и азотной кислоты:



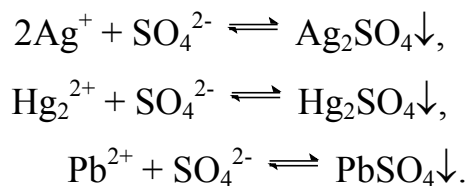
Ртути (I) карбонат нестойкий и быстро разлагается с образованием оксида ртути (II) и металлической ртути:



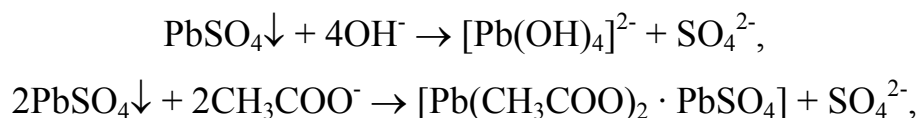
Осадок основной соли свинца растворяется в кислотах и щелочах:



Катионы II аналитической группы с сульфат-ионами образуют малорастворимые в воде соли белого цвета:



Свинца сульфат растворяется в щелочах и 30% растворе аммония ацетата:



что используется в систематическом ходе анализа катионов I-III аналитических групп для отделения PbSO_4 от сульфатов катионов III аналитической группы.

Систематический ход анализа катионов второй аналитической группы

Катионы второй аналитической группы осаждают действием группового реагента – 2М раствора HCl в виде соответствующих хлоридов. При этом ионы Pb^{2+} осаждаются не полностью.

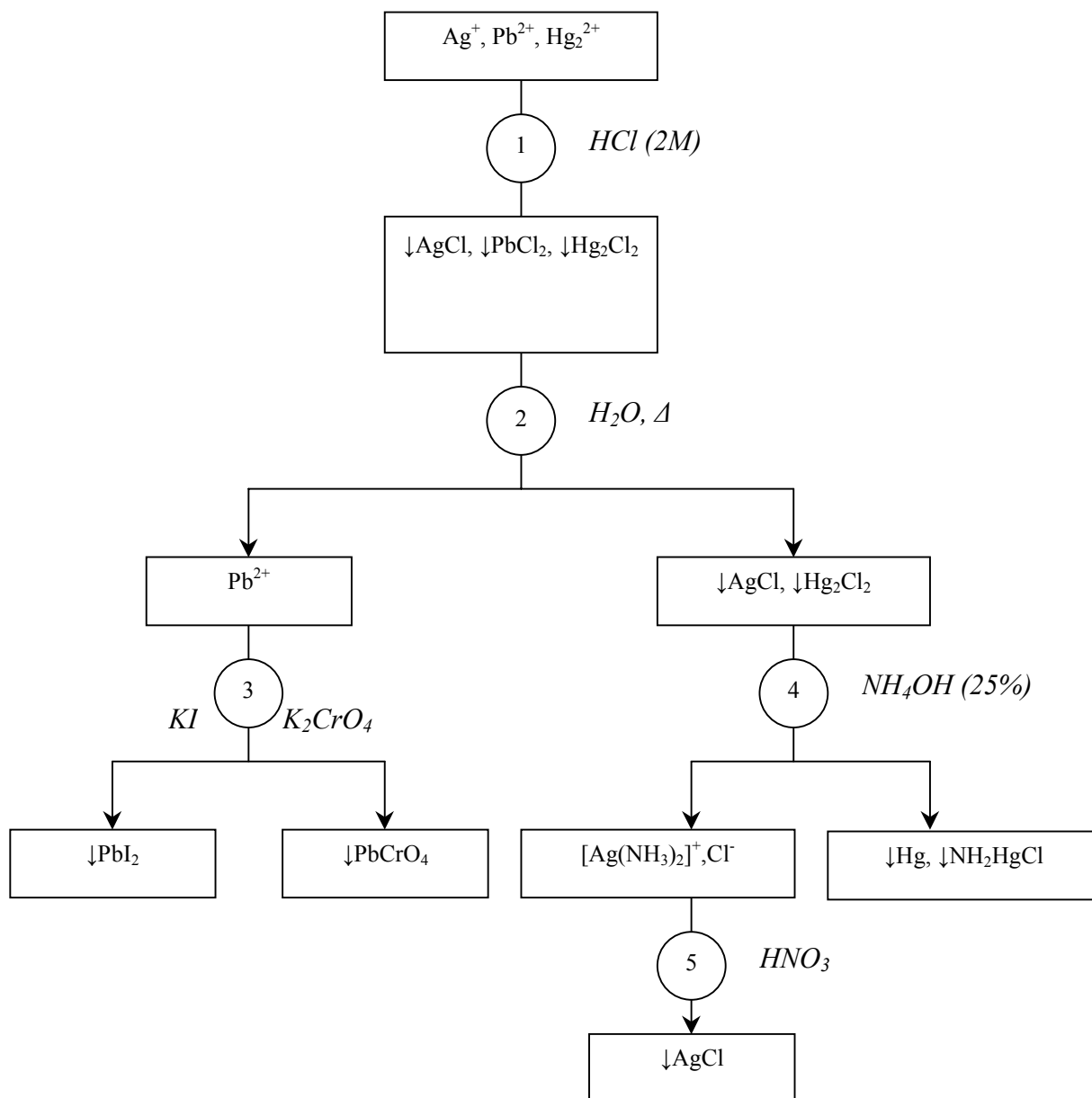
Осадок хлоридов катионов второй аналитической группы обрабатывают горячей водой и быстро центрифугируют. При этом $PbCl_2$ частично растворяется. В центрифугате открывают катионы свинца действием растворов KI или K_2CrO_4 . Если катионы Pb^{2+} обнаружены, то их полностью удаляют из осадка. Для этого осадок промывают несколько раз горячей водой до отрицательной пробы на ионы Pb^{2+} в промывной жидкости.

Оставшийся осадок обрабатывают концентрированным раствором аммиака, при этом серебра хлорид растворяется с образованием комплексного катиона $[Ag(NH_3)_2]^+$, а осадок хлорида ртути (I) переходит в смесь $NH_2HgCl\downarrow + Hg\downarrow$. Почернение осадка свидетельствует о присутствии катионов Hg_2^{2+} (амидохлорид ртути белого цвета и ртуть металлическая черного цвета). Катионы серебра переосаждают из раствора действием раствора 2М азотной кислоты в виде белого творожистого осадка AgCl.



Систематический ход анализа смеси катионов II аналитической группы может быть представлен следующей схемой.

**СХЕМА СИСТЕМАТИЧЕСКОГО ХОДА АНАЛИЗА
КАТИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ**

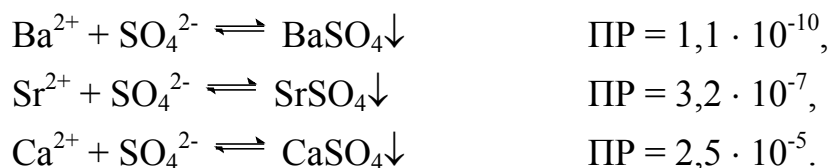


Катионы III аналитической группы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}

К третьей аналитической группе относятся катионы щелочноземельных металлов: бария, стронция, кальция, которые расположены в главной подгруппе второй группы периодической системы Д.И. Менделеева. Довольно высокое поляризующее действие катионов третьей аналитической группы приводит к тому, что большинство солей этих катионов малорастворимы в воде (сульфаты, карбонаты, хроматы, оксалаты, фосфаты).

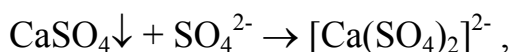
Групповым реагентом на катионы третьей аналитической группы является 1М раствор H_2SO_4 в присутствии этилового спирта, обеспечивающий осаждение катионов этой группы в виде малорастворимых сульфатов (добавление этилового спирта обеспечивает полноту осаждения $CaSO_4$). Дальнейший анализ катионов третьей аналитической группы основан на переводе осадков сульфатов катионов III аналитической группы в карбонаты с их последующим растворением в разбавленной уксусной кислоте и использовании различных реакций осаждения для обнаружения ионов бария, кальция, стронция.

При действии группового реагента (1М раствора серной кислоты) катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} образуют белые кристаллические осадки сульфатов:



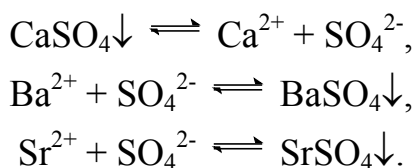
Растворимость осадка $CaSO_4$ довольно большая, поэтому для снижения растворимости $CaSO_4$ в раствор прибавляют этиловый спирт, который имеет меньшую диэлектрическую проницаемость, чем вода. Это приводит к уменьшению растворимости осадков всех катионов III аналитической группы и достижению практически полного осаждения катионов Ca^{2+} .

Сульфаты бария, стронция, кальция не растворяются в кислотах и щелочах, $CaSO_4 \downarrow$ растворяется в концентрированных растворах $(NH_4)_2SO_4$ вследствие реакции комплексообразования:



что используют для отделения ионов кальция в систематическом ходе анализа.

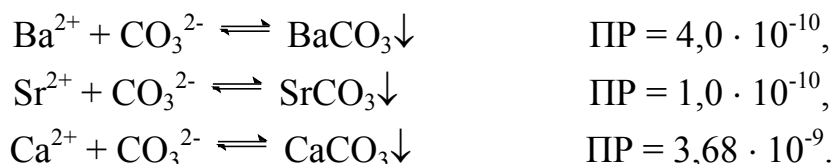
Гипсовая вода (насыщенный раствор $CaSO_4$) осаждает ионы Ba^{2+} и Sr^{2+} в виде соответствующих сульфатов:



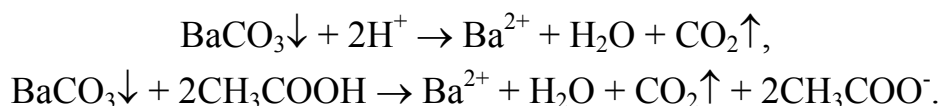
В связи с тем, что произведение растворимости $BaSO_4$ мало, осадок образуется быстро. Осадок $SrSO_4$ образуется медленно в виде мути при

нагревании, из-за его довольно большого значения произведения растворимости. Катионы Ca^{2+} не осаждаются гипсовой водой. В связи с высокой растворимостью осадка CaSO_4 ($S(\text{CaSO}_4)=5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) концентрация ионов SO_4^{2-} в насыщенном растворе CaSO_4 является недостаточной, чтобы превысить величину произведения растворимости CaSO_4 . Реакцию с гипсовой водой используют для обнаружения ионов Sr^{2+} в отсутствие ионов Ba^{2+} .

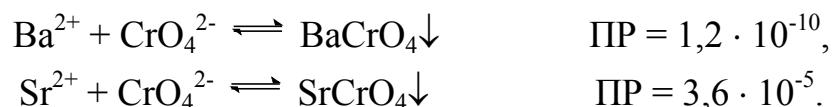
Карбонат-ионы осаждают катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} в виде белых кристаллических осадков:



Осадки карбонатов растворяются в минеральных (HCl , HNO_3) и уксусной кислотах:



Хромат-ионы образуют с катионами бария и стронция желтые осадки:

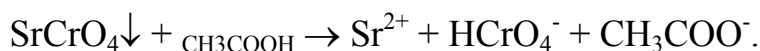


Кальция хромат относительно хорошо растворяется в воде ($S(\text{CaCrO}_4)=2,7 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³).

Осадки BaCrO_4 и SrCrO_4 растворимы в минеральных кислотах:

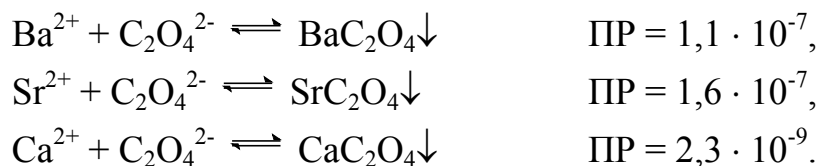


Осадок SrCrO_4 в отличие от осадка BaCrO_4 растворяется и в уксусной кислоте:

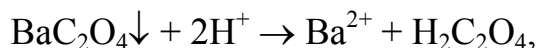


Это свойство используют для отделения и обнаружения катионов Ba^{2+} в присутствии катионов Sr^{2+} и Ca^{2+} . В уксуснокислой среде при действии раствора K_2CrO_4 на смесь катионов III аналитической группы образуется только осадок BaCrO_4 .

Оксалат-ионы образуют с катионами III аналитической группы белые кристаллические осадки:



Осадки растворяются в растворах минеральных кислот:

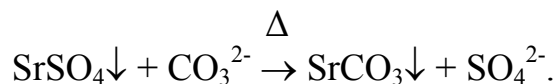


но не растворяются в разбавленной уксусной кислоте, что используется для обнаружения ионов Ca^{2+} в систематическом ходе анализа после удаления из раствора ионов Ba^{2+} и Sr^{2+} .

Для обнаружения ионов Ca^{2+} может быть использована микрокристаллоскопическая реакция с раствором H_2SO_4 с образованием характерных кристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Под микроскопом эти кристаллы резко отличаются от мелких кристаллов BaSO_4 и SrSO_4 , что позволяет обнаружить Ca^{2+} в присутствии Ba^{2+} и Sr^{2+} .

Систематический ход анализа смеси катионов III аналитической группы

При анализе катионов III аналитической группы их осаждают из раствора действием 1М раствора H_2SO_4 в присутствии этанола. Этанол прибавляют для понижения растворимости CaSO_4 . Поскольку перевод осадков сульфатов в раствор чрезвычайно затруднен (сульфаты щелочноземельных металлов нерастворимы ни в кислотах, ни в щелочах), то проводят переосаждение сульфатов в карбонаты, которые легко растворяются в кислотах. Переосаждение достигается продолжительным кипячением осадков с насыщенным раствором Na_2CO_3 , например:

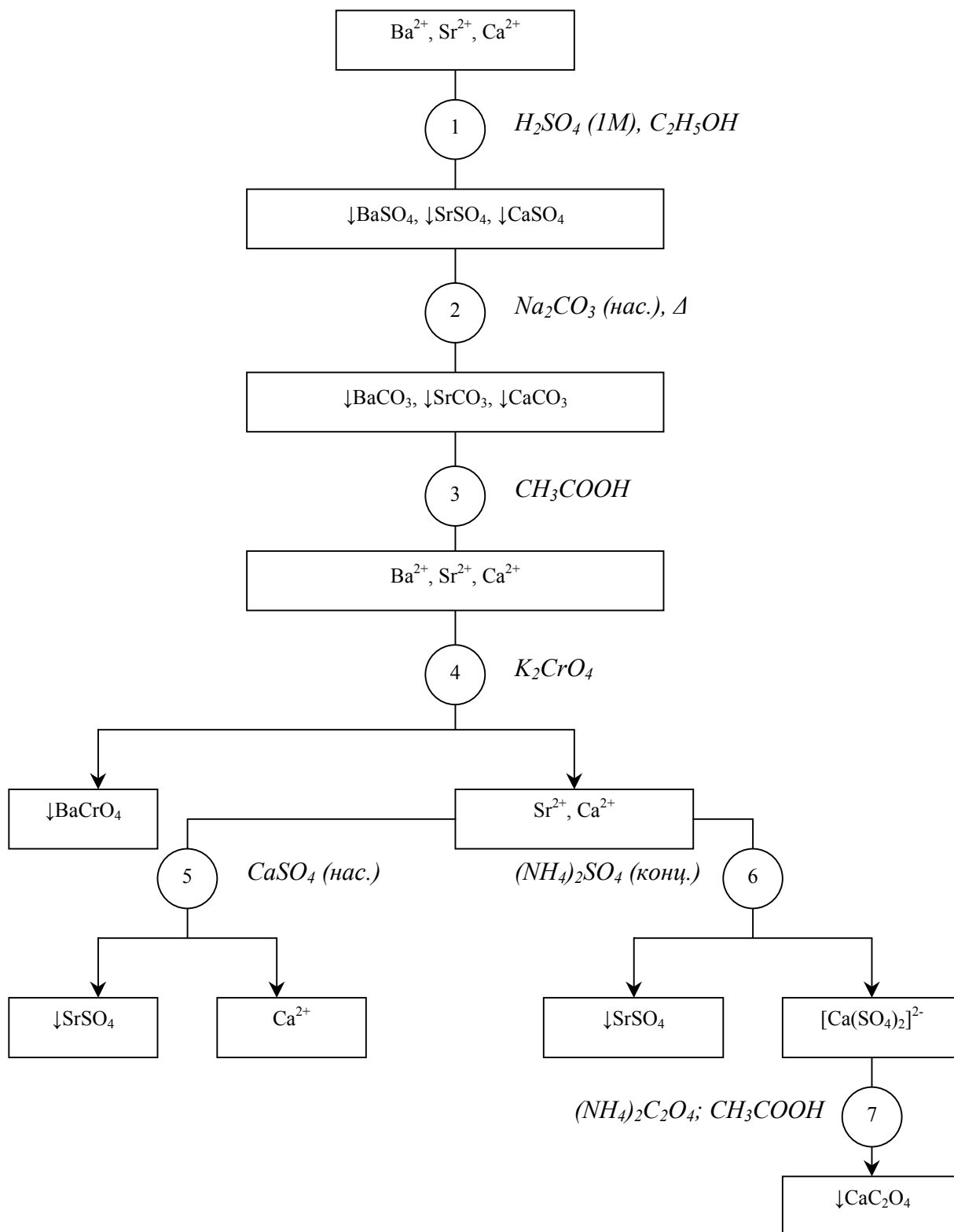


Для BaSO_4 подобная реакция при обычных условиях невозможна, так как $\text{PP}(\text{BaSO}_4) < \text{PP}(\text{BaCO}_3)$. Но расчеты показывают, что при соотношении концентраций $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > 50$ эта реакция возможна. Для увеличения полноты превращения BaSO_4 в BaCO_3 используют многократную обработку осадка насыщенным раствором Na_2CO_3 .

Осадки карбонатов катионов III аналитической группы растворяют в избытке уксусной кислоты и в отдельной порции этого раствора обнаруживают ион Ba^{2+} действием раствора K_2CrO_4 . После этого отделяют ионы Ba^{2+} в виде BaCrO_4 и в растворе остаются ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} . Ионы Sr^{2+} обнаруживают в отдельной порции этого раствора действием гипсовой воды при нагревании. Ионы Ca^{2+} не реагируют с гипсовой водой. В случае положительной реакции на ионы Sr^{2+} их удаляют из раствора действием насыщенного раствора аммония сульфата. При этом образуется $\text{SrSO}_4\downarrow$, а ионы Ca^{2+} остаются в растворе в виде $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$. После отделения осадка SrSO_4 в центрифугате действием раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в присутствии уксусной кислоты обнаруживают ионы Ca^{2+} .

Систематический ход анализа катионов III аналитической группы может быть представлен следующей схемой.

**СХЕМА СИСТЕМАТИЧЕСКОГО ХОДА АНАЛИЗА
КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ**



Систематический ход анализа смеси катионов I, II, III аналитических групп

После проведения предварительных испытаний в отдельной пробе обнаруживают ионы NH_4^+ действием раствора щелочи при нагревании. Если ионы аммония найдены, их необходимо удалить из раствора, т.к. они мешают обнаружению ионов K^+ , Na^+ .

Для обнаружения ионов Na^+ к отдельной порции раствора прибавляют KOH или K_2CO_3 и нагревают до полного удаления аммиака. Охлажденную смесь центрифугируют. В центрифугате – катионы K^+ и Na^+ , в осадке – оксиды, карбонаты и основные соли катионов II-III аналитических групп. Затем центрифугат нейтрализуют уксусной кислотой, при необходимости упаривают, охлаждают и обнаруживают ионы натрия действием растворов $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ или $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$.

Для обнаружения ионов K^+ из отдельной порции исследуемого раствора ион аммония удаляют действием NaOH или Na_2CO_3 при нагревании до полного удаления аммиака. Центрифугат нейтрализуют CH_3COOH , при необходимости упаривают, охлаждают и обнаруживают K^+ действием растворов $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ или микрокристаллоскопической реакцией с $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$.

Катионы II аналитической группы осаждают из исходного раствора действием 2М раствора HCl в виде малорастворимых хлоридов (AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2). Образовавшийся осадок отделяют и анализируют согласно ходу анализа смеси катионов II аналитической группы. Центрифугат содержит катионы III группы (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) и Pb^{2+} , которые осаждаются при действии 2М хлороводородной кислоты лишь частично и мешают дальнейшему анализу.

К центрифугату прибавляют раствор 1М H_2SO_4 и этанол, при этом образуется осадок (BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4). Его промывают растворами аммония ацетата или щелочи до полного удаления катионов Pb^{2+} . Оставшийся осадок анализируют согласно ходу анализа смеси катионов III аналитической группы.

Если анализируют смесь с осадком, то в осадке возможно находятся AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 , BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4 . В этом случае определяют катионы I аналитической группы в исходной смеси в соответствии с систематическим ходом анализа катионов I аналитической группы. Затем к другой порции исходной смеси последовательно прибавляют концентрированный раствор HCl (до $\text{pH} \sim 2$), этанол и раствор 2М H_2SO_4 . В осадке остаются AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , а в растворе – катионы I аналитической группы. Осадок отделяют от раствора центрифугированием, центрифугат не анализируют.

Осадок обрабатывают горячей водой, смесь центрифугируют и в центрифугате обнаруживают ион Pb^{2+} действием растворов KI или K_2CrO_4 . Если катионы Pb^{2+} присутствуют, то осадок промывают горячей водой до отрицательной пробы на ионы Pb^{2+} в промывной жидкости.

Оставшийся осадок обрабатывают концентрированным раствором аммиака. При этом $\text{AgCl} \downarrow$ растворяется с образованием комплексного катиона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, а $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ превращается в смесь $\text{NH}_2\text{HgCl} \downarrow + \text{Hg} \downarrow$ черного цвета. Почернение осадка свидетельствует о присутствии катионов Hg_2^{2+} . Осадок отделяют центрифугированием и в центрифугате открывают Ag^+ действием раствора HNO_3 .

Для отделения $\text{NH}_2\text{HgCl} \downarrow + \text{Hg} \downarrow$ осадок обрабатывают бромной водой при нагревании в присутствии HCl . При этом смесь $\text{HgNH}_2\text{Cl} \downarrow + \text{Hg} \downarrow$ растворяется. Образовавшийся раствор отделяют центрифугированием и отбрасывают. В оставшемся осадке – сульфаты катионов III аналитической группы BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 и PbSO_4 .

Из осадка удаляют PbSO_4 , для этого его обрабатывают 30% раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ или избытком раствора NaOH при нагревании, охлаждают и центрифугируют. Операцию повторяют несколько раз до отрицательной пробы на ионы Pb^{2+} в центрифугате.

Оставшийся осадок анализируют в соответствии с систематическим ходом анализа смеси катионов III аналитической группы.

ЛЕКЦИЯ № 4

ТЕМА: БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ АМФОТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. РЕАКЦИИ КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ IV ГРУППЫ. ПРИМЕНЕНИЕ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ В АНАЛИЗЕ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ АМФОТЕРНОСТИ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ПЛАН

1. Понятие о буферных растворах
2. Равновесие в буферных растворах
3. Сущность буферного действия
4. Применение буферных растворов в анализе
5. Равновесия в растворах амфотерных соединений
6. Использование явления амфотерности в аналитической химии
7. Характерные реакции катионов IV аналитической группы, условия их выполнения
8. Групповой реагент на IV аналитическую группу, условия его применения
9. Анализ смеси катионов IV группы

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА И ТЕРМИНЫ

Буферные растворы

Равновесие в буферных растворах

Расчет рН буферных растворов

Буферная емкость

Амфотерность

Амфотерные соединения

Использование амфотерности в аналитической химии

IV аналитическая группа катионов

- групповой реагент на IV аналитическую группу катионов
- реакции ионов алюминия
- реакции ионов хрома (III)
- реакции ионов цинка
- реакции ионов олова (II)
- реакции ионов олова (IV)
- реакции ионов мышьяка (III)
- реакции ионов мышьяка (V)

Систематический ход анализа катионов IV аналитической группы

Равновесие в буферных растворах Сущность буферного действия

При добавлении к воде небольших количеств кислоты или щелочи происходит изменение концентрации ионов водорода и, следовательно, рН раствора. Если эти же количества кислоты или щелочи прибавить не к воде, а к смеси водных растворов слабой кислоты и ее соли или слабого основания и его соли, то $[H^+]$, а следовательно, и рН раствора практически не изменится.

Свойство этих растворов сохранять неизменной концентрацию ионов водорода при разбавлении, добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или щелочей, называется буферным действием.

Растворы, содержащие одновременно какую-либо слабую кислоту и ее соль или какое-либо слабое основание и его соль, оказывающие буферное действие, называют буферными растворами.

Буферные растворы, представляющие собой смеси слабых кислот и их солей, как правило, имеют кислую реакцию (рН < 7). Например, смесь CH_3COOH и CH_3COONa – ацетатный буферный раствор.

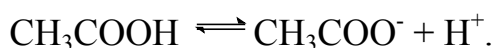
Буферные растворы, представляющие собой смеси слабых оснований и их солей, имеют щелочную среду (рН > 7). Смесь NH_4OH и NH_4Cl – аммиачный буферный раствор.

Действие буферных растворов основано на том, что отдельные компоненты буферных смесей связывают ионы H^+ или OH^- вводимых в них кислот или оснований, образуя при этом слабый электролит.

Например:

Буферная смесь 0,1 М раствора CH_3COOH и 0,1 М раствора CH_3COONa .
Расчет рН этого раствора.

Как слабый электролит уксусная кислота ионизирует по уравнению:



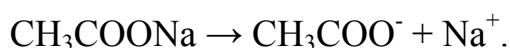
Это равновесие описывается константой равновесия:

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

Из этого уравнения концентрация ионов $[H^+]$:

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

В растворе присутствует сильный электролит CH_3COONa , который практически полностью ионизирует на ионы:



Концентрация каждого иона равна концентрации соли:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+] = C_{\text{BA}}.$$

Присутствие большого количества CH_3COO^- -ионов подавляет ионизацию кислоты, поэтому, пренебрегая ее частичной ионизацией, можно считать, что $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{HA}}$, тогда:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{к}} \cdot \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{BA}}},$$

где: C_{HA} – концентрация кислоты;
 C_{BA} – концентрация соли.

Прологарифмируем это уравнение и, заменив знаки на обратные, получим:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{к}} - \lg \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{BA}}},$$

так как $-\lg[\text{H}^+] = \text{pH}$, $-\lg K_{\text{к}} = \text{pK}$, то

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{BA}}}.$$

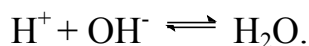
Для данного буферного раствора, в котором $C_{\text{HA}} = 0,1$ моль·л⁻¹, $C_{\text{BA}} = 0,1$ моль·л⁻¹, $\text{pK} = 4,76$.

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,76.$$

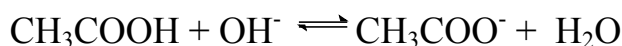
Рассмотрим, как изменится pH при добавлении к 1 л буферного раствора $1 \cdot 10^{-3}$ моль NaOH. Натрия гидроксид – сильный электролит: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$.

Уксусная кислота – слабый электролит: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$.

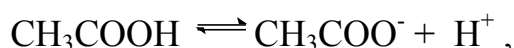
В растворе произойдет реакция образования другого слабого электролита H_2O .



Суммарное уравнение этого процесса:



Вместо израсходованных ионов водорода вследствие последующей ионизации кислоты:



появятся новые ионы водорода. При этом концентрация кислоты

уменьшится и станет равной:

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,1 - 0,001 = 0,099 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1},$$

а соли – увеличится:

$$C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0,1 + 0,001 = 0,101 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1};$$

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,099}{0,101} = 4,76 + \lg 0,98 = 4,77.$$

В результате pH раствора практически не изменится.

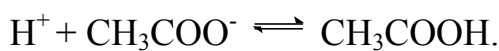
Рассчитаем, как изменится pH раствора, если к 1 л буферного раствора прибавить 10^{-3} моль HCl. Хлороводородная кислота – сильный электролит:



Анионы CH_3COO^- , образующиеся при ионизации соли:



с ионами водорода прибавленной кислоты, образуют слабую кислоту:



Концентрация соли в таком растворе станет равной:

$$C_{\text{BA}} = 0,1 - 0,001 = 0,099 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1},$$

а кислоты:

$$C_{\text{HA}} = 0,1 + 0,001 = 0,101 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1},$$

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,101}{0,099} = 4,76 - \lg 1,02 = 4,75.$$

Концентрация ионов водорода в буферном растворе, т.е. pH раствора практически не изменится.

Рассчитаем как изменится pH буферного раствора при разбавлении его в 100 раз:

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,1 : 100}{0,1 : 100} = 4,76 - \lg 1 = 4,76,$$

т.е. при данном разбавлении pH буферного раствора не изменяется.

При добавлении к буферным растворам небольших количеств кислоты или щелочи и при разбавлении их pH практически не изменяется. Однако это справедливо только при добавлении кислот и щелочей в

определенных пределах; если их прибавить много, то буферные свойства исчезают, так как будет превышена буферная емкость раствора.

За единицу буферной емкости смеси условно принимают емкость такого раствора, для изменения рН которого на единицу требуется ввести 1 моль-эквивалент сильной кислоты или щелочи на 1 л буферного раствора.

Если буферная емкость раствора А больше буферной емкости раствора В, то это значит, что для изменения рН раствора на одну единицу в раствор А необходимо добавить большую концентрацию кислоты или щелочи, чем в раствор В.

Если к буферному раствору, имеющему различную концентрацию компонентов, прибавлять равные количества кислоты или щелочи, то рН раствора изменяется в различной степени.

Для одного и того же буферного раствора буферная емкость тем больше, чем выше концентрации его компонентов.

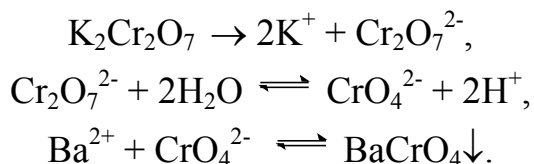
Таким образом, можно сделать выводы:

- буферный раствор обладает определенной буферной емкостью;
- максимальную буферную емкость имеют растворы, которые содержат равные концентрации слабой кислоты и ее соли или слабого основания и его соли;
- буферная емкость тем больше, чем выше концентрация компонентов буферной смеси.

Значение буферных растворов в аналитической химии

Часто на практике возникает необходимость выполнять операции или реакции при определенных значениях рН. А если в результате реакции выделяются H^+ или OH^- -ионы, то рН будет меняться, при этом может измениться кинетика, механизм процессов, растворимость осадков, ионизация соединений и т.д. В этих случаях для поддержания определенного значения рН раствора пользуются буферными растворами.

Например, катионы бария открывают действием CrO_4^{2-} -ионов по образованию $BaCrO_4 \downarrow$. Но если в качестве реактива применять $K_2Cr_2O_7$, то реакцию необходимо выполнять в присутствии ацетата натрия по следующей причине:



В результате реакции взаимодействия $Cr_2O_7^{2-}$ -ионов с водой образуются $2H^+$, а $BaCrO_4 \downarrow$ в сильных кислотах растворим, поэтому осаждение его не будет полным. Чтобы обеспечить полноту осаждения прибавляют CH_3COONa .

При этом $CH_3COONa \rightarrow Na^+ + CH_3COO^-$, а $H^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOH$, образуется ацетатная буферная смесь, которая поддерживает постоянное

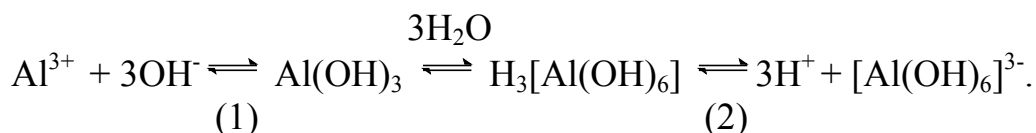
значение $pH \approx 5$. В этих условиях ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} не осаждаются, а ионы бария осаждаются полностью. Эта реакция используется для обнаружения и отделения ионов бария в систематическом ходе анализа смеси катионов. Буферные растворы широко используются в количественном анализе, например, в методах комплексонометрии, гравиметрии, фотометрии и др.

Равновесие в растворах амфотерных соединений

Гидроксиды типичных металлов являются основаниями, гидроксиды неметаллов и некоторых металлов в высшей степени окисления (например, марганца, хрома) – типичными кислотами.

Как известно, кислоты при ионизации посылают в раствор H^+ , а гидроксиды – OH^- -ионы. Однако есть гидроксиды, которые совмещают эти противоположные друг другу свойства кислот и оснований. Такие гидроксиды называются амфотерными, а само явление – амфотерностью. Эти гидроксиды в растворах ионизируют по типу кислот и по типу оснований.

Амфотерными свойствами обладают гидроксиды: $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Sb(OH)_3$, $Pb(OH)_2$ и другие. Например, в насыщенном растворе гидроксида алюминия устанавливаются сложные равновесия:



В результате этого в растворе есть H^+ и OH^- . Левая часть сложного равновесия (1) описывается константой равновесия:

$$K_{\text{вон}} = \frac{[Al^{3+}][OH^-]^3}{[Al(OH)_3]} = 3,2 \cdot 10^{-34},$$

для равновесия (2):

$$K_{\text{на}} = \frac{[H^+]^3[Al(OH)_6^{3-}]}{[H_3[Al(OH)_6]]} = 4 \cdot 10^{-13}.$$

Как видно из приведенных численных значений констант, $Al(OH)_3 \downarrow$ подвергается ионизации по типу кислоты и по типу основания в неодинаковой степени. Кислотный тип ионизации у $Al(OH)_3 \downarrow$ проявляется более отчетливо чем основной.

После прибавления к насыщенному раствору $Al(OH)_3$ хлороводородной кислоты – сильного электролита, ионизирующего по уравнению:

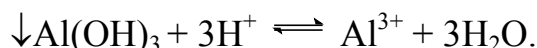


произойдут эффективные столкновения H^+ и OH^- с образованием малоионизированных молекул воды:



В результате этого $[\text{OH}^-]$ в равновесии (1) уменьшится, а так как $K_{\text{ВОН}} = \text{const}$, то $[\text{Al}^{3+}]$ увеличится за счет растворения осадка $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$. Равновесие смещается при этом влево.

Равновесие (2) также смещается при добавлении кислоты, так как $[\text{H}^+]$ увеличивается, а $K_{\text{НА}} = \text{const}$, то произойдет соответственно уменьшение $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ и увеличение $\text{H}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$. Таким образом, равновесие (2) сместится вначале в сторону образования $\text{Al}(\text{OH})_3$, который затем растворится с образованием Al^{3+} :



Аналогично можно рассмотреть смещение равновесия (2) при добавлении раствора NaOH .

Из вышеизложенного следует, что в кислых растворах алюминий присутствует главным образом в виде катионов Al^{3+} , в щелочных – в виде $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Необходимо помнить, что при любых условиях в растворе $\text{Al}(\text{OH})_3$ присутствуют и катионы Al^{3+} , и анионы $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, соотношение концентраций которых определяется концентрацией $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$, т.е. pH раствора. Это положение относится к растворам гидроксидов, которые обладают амфотерными свойствами. Поскольку согласно рассматриваемой теории каждый из амфотерных гидроксидов ионизирует по типу кислот и оснований, для них следует различать константы ионизации по кислотному типу $K_{\text{НА}}$ и основному типу $K_{\text{ВОН}}$.

Сравнивая величины обеих констант, можно установить, какие свойства – основные или кислотные – выражены у данного гидроксида сильнее.

Например:	гидросиды	$K_{\text{ВОН}}$	$K_{\text{НА}}$
	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-16}$
	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$8 \cdot 10^{-25}$	$4 \cdot 10^{-13}$
	$\text{Ga}(\text{OH})_3$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$
	$\text{As}(\text{OH})_3$	$1 \cdot 10^{-14}$	$5,7 \cdot 10^{-10}$

Сопоставление приведенных данных показывает, что у одних амфотерных гидроксидов более ясно выражены основные свойства, например, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, у других – кислотные – $\text{As}(\text{OH})_3$, у третьих – кислотные и основные свойства выражены в одинаковой степени – $\text{Ga}(\text{OH})_3$.

Использование амфотерных свойств в аналитической химии. Явление амфотерности широко используется при анализе смесей катионов. Для отделения катионов 4-й аналитической группы (по кислотно-основной классификации), в состав которой входят Al^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , $\text{Sn}(\text{IV})$, $\text{As}(\text{III}, \text{V})$, Cr^{3+} , пользуются амфотерными свойствами их гидроксидов, которые растворяются в избытке группового реагента NaOH и переходят в раствор

в виде гидрокси- и оксо-ионов. Так как амфотерные гидроксиды растворяются в кислотах и щелочах, то осаждение их возможно только в определенном интервале значений рН раствора.

Используя свойства амфотерных соединений, можно отделять одни ионы от других. При отделении $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ и $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ от других оксо- и гидрокси-ионов 4-й аналитической группы для усиления гидролиза $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ и $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ прибавляют кристаллический NH_4Cl , при этом ионы OH^- связываются в слабый электролит $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, концентрация OH^- в растворе понижается – гидролиз усиливается. Чтобы выпал осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$ раствор кипятят для удаления избытка $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Это реакция отделения ионов алюминия и олова от других катионов 4-й группы.

$K_{\text{НА}}$ амфотерных гидроксидов возрастает по мере увеличения степени окисления образующего их иона (например, $K_{\text{HCrO}_2} = 9 \cdot 10^{-17}$; $K_{\text{H}_2\text{CrO}_4} = 1,8 \cdot 10^{-1}$). Для увеличения растворимости гидроксидов, содержащих ионы, способные окисляться, проводят окислительно-восстановительную реакцию. Так, в ходе анализа ионы Cr^{3+} при действии пероксида водорода в щелочной среде окисляют с образованием CrO_4^{2-} , которые легко переходят в раствор (это реакция обнаружения хрома III).

Катионы IV аналитической группы (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn (IV), As (III), As (V))

Общая характеристика катионов

К IV аналитической группе относятся катионы р-элементов: Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn (IV), As (III, V) и d-элементов: Zn^{2+} , Cr^{3+} .

Эти ионы имеют высокие заряды и небольшие ионные радиусы, поэтому они обладают сильным поляризующим действием, что обуславливает образование многих малорастворимых соединений (гидроксиды, фосфаты, сульфиды и др.).

Ионы р-элементов Sn^{2+} , Sn (IV), As (III, V) и d-элементов Cr^{3+} с незавершенными электронными оболочками легко вступают в реакции окисления-восстановления, а также комплексообразование (кроме As (III, V)), которые используются в систематическом ходе анализа для отделения и обнаружения катионов этой группы.

Гидроксиды катионов IV группы проявляют амфотерные свойства, они растворяются в кислотах и щелочах.

Групповым реагентом на катионы этой группы является избыток 6М раствора NaOH в присутствии 3% раствора H_2O_2 . При действии группового реагента вначале выпадают осадки гидроксидов соответствующих катионов (кроме As (III) и As (V)), которые в избытке NaOH растворяются с образованием гидроксионов $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$ и оксоанионов AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} .

Введение в раствор пероксида водорода, который в щелочной среде проявляет свойства окислителя, способствует переводу анионов $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$ и AsO_3^{3-} в высшие степени окисления.

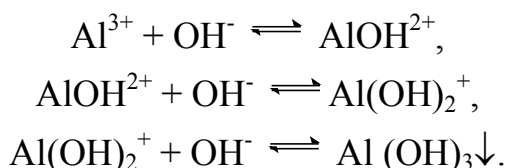
В водном растворе соли катионов IV группы гидролизуются в различной степени. Это их свойство используется в систематическом ходе анализа для отделения $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ и $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ в виде соответствующих гидроксидов.

Реакции ионов алюминия

1. Реакция со щелочами (NaOH или KOH)

Ионы алюминия реагируют со щелочами с образованием студенистого осадка алюминия гидроксида.

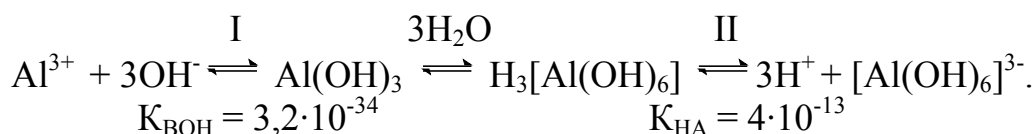
Этот процесс протекает многостадийно:



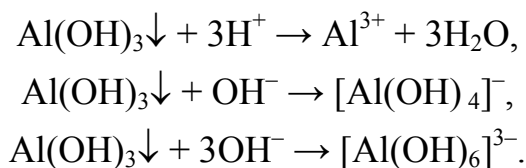
Суммарное уравнение этого процесса:



$\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$ обладает амфотерными свойствами, т.е. в его насыщенном растворе устанавливаются следующие равновесия:

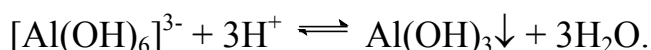


Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворим в кислотах и избытке щелочей:



Реакция взаимодействия ионов алюминия с избытком щелочи используется в систематическом ходе анализа катионов для их отделения от катионов других групп.

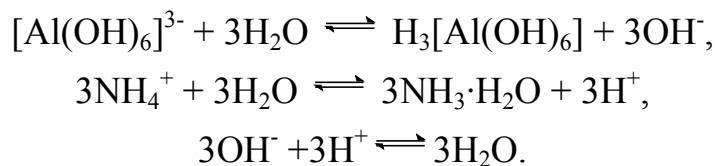
Гидроксоанионы алюминия $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ устойчивы в сильнощелочной среде. Если к этому раствору постепенно добавлять кислоту, например, HCl, то выпадет осадок $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$:



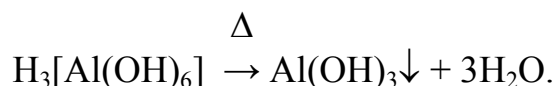
При дальнейшем прибавлении кислоты полученный осадок полностью растворится.

Гидроксоанионы $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ как анионы слабой кислоты (равновесие II) в воде гидролизуются. Гидролиз усиливается при нагревании, а также

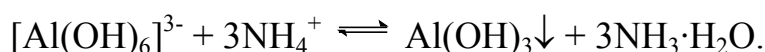
при добавлении кристаллического NH_4Cl в результате взаимного усиления гидролиза ионов $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ и NH_4^+ , последний протекает необратимо, т.е. до конца с образованием осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$.



Полученная кислота неустойчива и распадается:



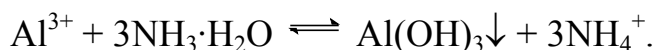
Суммарное уравнение:



Эта реакция, используется в систематическом ходе анализа катионов IV аналитической группы для отделения гидроксоионов алюминия от других гидроксо- и оксоанионов этой группы.

2. Реакция с аммиаком

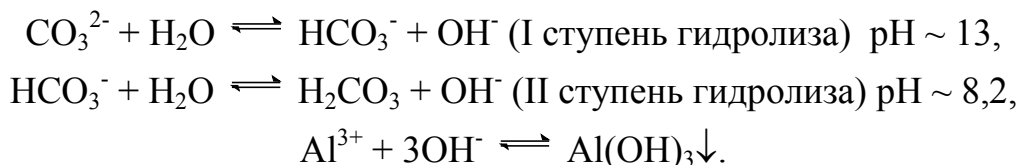
Ионы Al^{3+} реагируют с раствором аммиака с образованием осадка алюминия гидроксида:



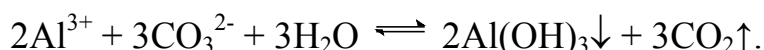
Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ обладает амфотерными свойствами, поэтому частично растворяется в избытке аммиака.

3. Реакция с карбонатами (Na_2CO_3 или K_2CO_3)

При взаимодействии солей алюминия с растворами карбонатов (Na_2CO_3 или K_2CO_3) за счет взаимного усиления гидролиза Al^{3+} и CO_3^{2-} - ионов образуется осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Суммарное уравнение реакции:

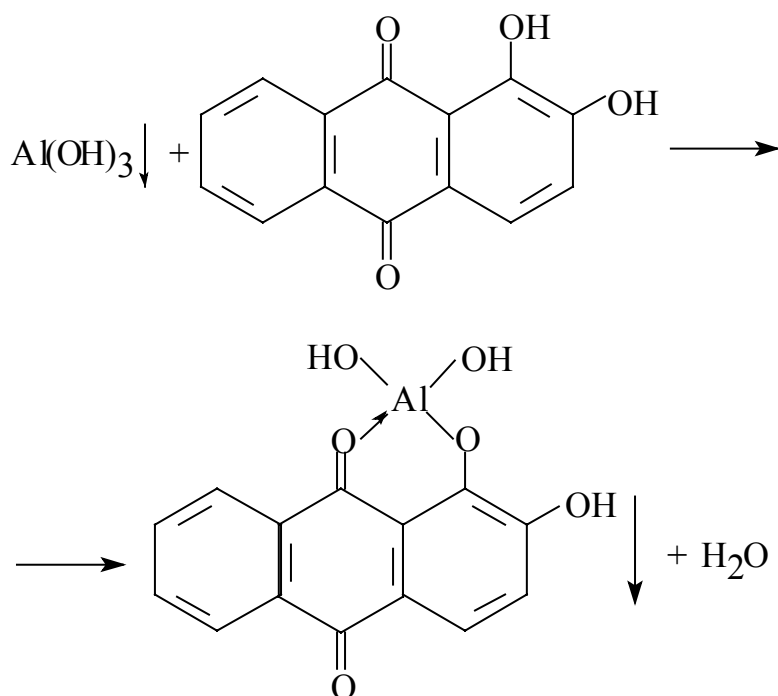


Эта реакция протекает при подготовке исследуемого раствора к анализу анионов (содовая вытяжка).

4. Реакция с ализарином

Ионы Al^{3+} в слабощелочной среде реагируют с ализарином с

образованием малорастворимого внутрикомплексного соединения ярко-красного цвета – “алюминиевого лака”:



Осадок нерастворим в уксусной кислоте.

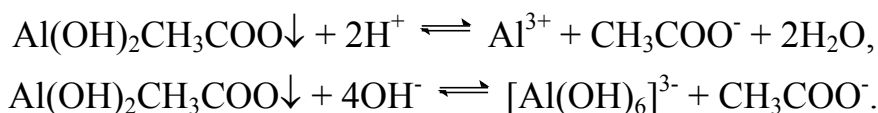
Это реакция обнаружения катионов алюминия.

5. Реакция с раствором натрия ацетата

Катионы алюминия с натрия ацетатом при нагревании образуют белый осадок основной соли алюминия:



Осадок $\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}\downarrow$ растворим в минеральных кислотах (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) и в уксусной кислоте, а также в избытке калия или натрия гидроксидов:



Поэтому реакцию выполняют в нейтральной среде и при значительном избытке натрия ацетата.

Эту реакцию используют для обнаружения ионов алюминия.

6. Реакция с солями кобальта

Реакцию выполняют сухим способом.

Соединения алюминия вначале обрабатывают разбавленным раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и прокалывают. При этом образуется кобальта метаалюминат,

окрашенный в ярко-синий цвет, называемый “тенаровой синью”:

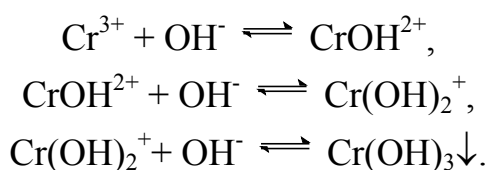


Эту реакцию используют в предварительных испытаниях при проведении анализа смеси веществ неизвестного состава.

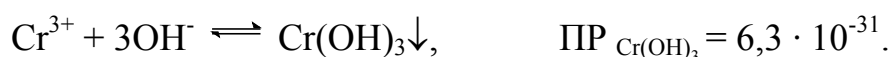
Реакции ионов хрома (III)

1. Реакция со щелочами (NaOH или KOH)

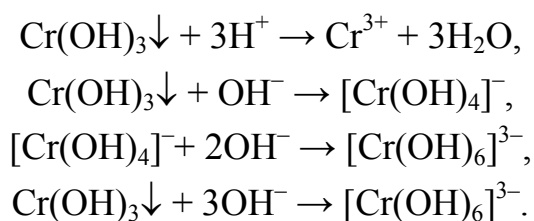
Соли Cr^{3+} с растворами щелочей образуют осадок хрома (III) гидроксида серо-фиолетового или серо-зеленого цвета. Этот процесс протекает многостадийно:



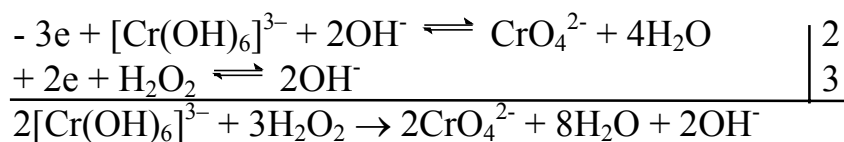
Суммарное уравнение этого процесса:



Гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – амфотерен, поэтому растворяется в сильных кислотах и избытке щелочи:

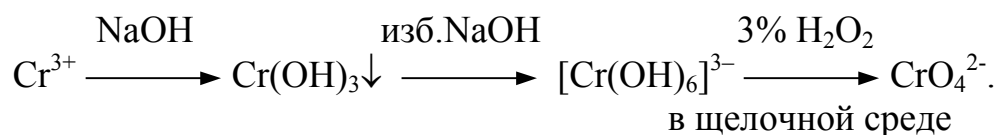


3% раствор пероксида водорода, который входит в состав группового реагента, легко окисляет гидроксоанионы $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ до хромат-ионов CrO_4^{2-} , раствор при этом окрашивается в желтый цвет:



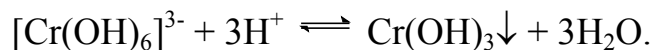
Эту реакцию используют в систематическом ходе анализа смеси катионов для обнаружения ионов Cr^{3+} .

При действии группового реагента (избыток 6М раствора NaOH + 3% H_2O_2) катионы Cr^{3+} претерпевают следующие превращения:

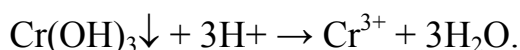


Эти превращения протекают в систематическом ходе анализа при отделении катионов IV аналитической группы и используются для обнаружения катионов хрома (III).

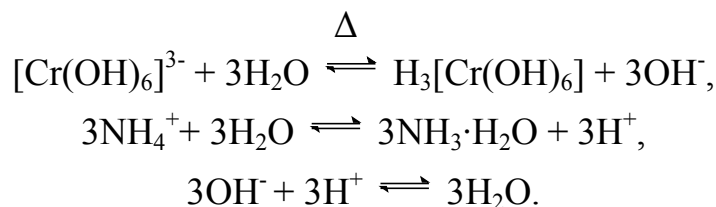
При подкислении раствора, содержащего гидроксоанионы $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, кислотой последние разрушаются с образованием осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow$:



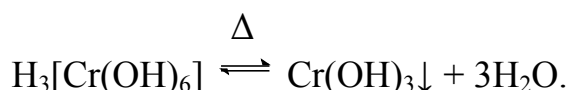
Дальнейшее добавление кислоты приводит к растворению осадка:



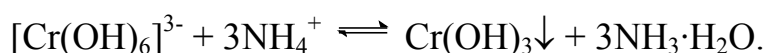
Гидроксоанионы $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ как анионы слабой кислоты в воде гидролизуются. Гидролиз усиливается при нагревании, а также при добавлении кристаллического NH_4Cl в результате взаимного усиления гидролиза ионов $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ и NH_4^+ , при этом последний протекает необратимо с образованием осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow$.



Полученная кислота $\text{H}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ неустойчива и распадается:

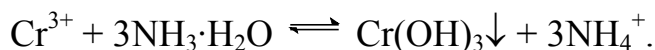


Суммарное уравнение можно записать:

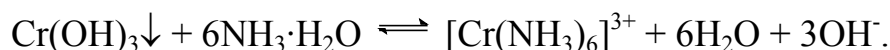


2. Реакция с аммиаком

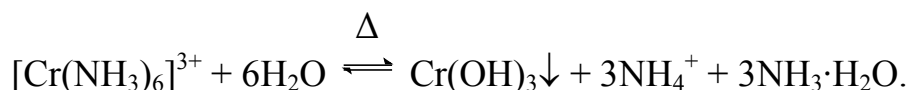
С раствором аммиака ионы Cr^{3+} образуют осадок хрома (III) гидроксида:



Осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ не растворим в солях аммония, но незначительно растворим в избытке аммиака в результате образования комплексов:

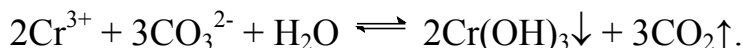


Эти комплексные катионы неустойчивы и при кипячении образуют осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow$:



3. Реакция с карбонатами (Na_2CO_3 или K_2CO_3)

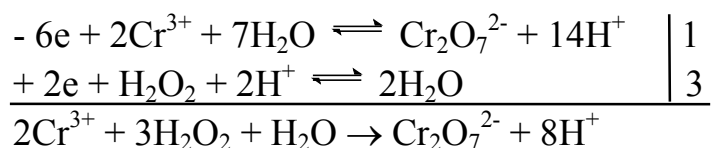
При действии карбонатов ионы Cr^{3+} (за счет взаимного усиления гидролиза Cr^{3+} и CO_3^{2-}) образуют осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



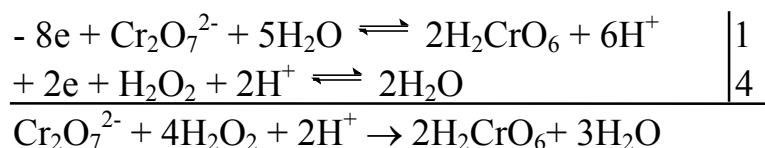
Эта реакция протекает при подготовке исследуемого раствора к анализу анионов (содовая вытяжка).

4. Реакция с пероксидом водорода в кислой среде

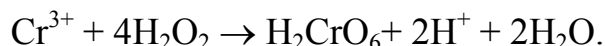
В кислой среде (H_2SO_4) катионы Cr^{3+} реагируют с H_2O_2 с образованием дихромат-ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



Дальнейшее взаимодействие $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов с пероксидом водорода приводит к образованию надхромовой кислоты, которая имеет синюю окраску:



Суммарная реакция взаимодействия Cr^{3+} -ионов с H_2O_2 в кислой среде имеет вид:

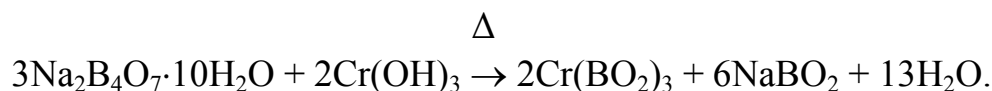


Надхромовая кислота в водных растворах неустойчива, но более устойчива в органических растворителях, поэтому из водного раствора ее экстрагируют амиловым спиртом или его смесью с эфиром.

Эту реакцию используют для обнаружения Cr^{3+} -ионов.

5. Образование перлов буры

Реакцию выполняют сухим способом. Натрия тетраборат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура) при сплавлении с соединениями хрома (III) образует метаборат $\text{Cr}(\text{BO}_2)_3$ (перлы буры), окрашенный в изумрудно-зеленый цвет:

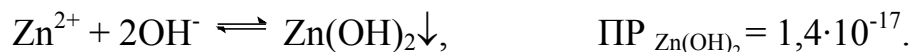


Эту реакцию используют в предварительных испытаниях при проведении анализа смеси веществ неизвестного состава.

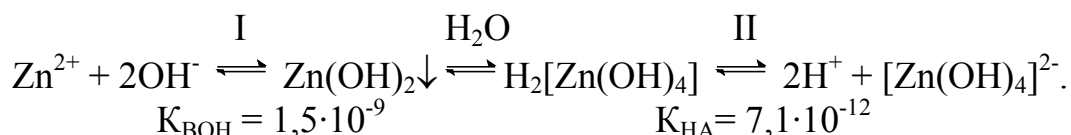
Реакции ионов цинка

1. Реакция со щелочами (NaOH или KOH)

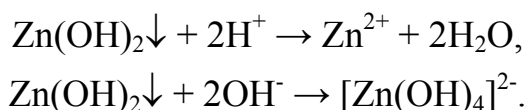
Катионы цинка с растворами гидроксидов щелочных металлов образуют белый кристаллический осадок цинка гидроксида:



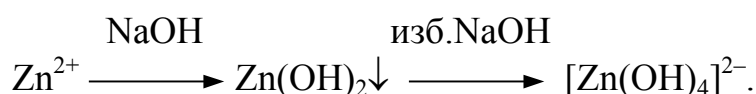
Цинка гидроксид обладает амфотерными свойствами. В его растворе имеют место следующие равновесия:



Осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow$ растворяется в сильных кислотах и избытке щелочи:

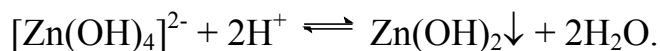


При действии группового реагента (избыток 6М раствора NaOH + 3% H_2O_2) катионы Zn^{2+} претерпевают следующие превращения:

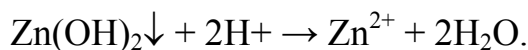


Эти реакции взаимодействия ионов цинка с раствором NaOH и его избытком используются в систематическом ходе анализа для их отделения от катионов других групп.

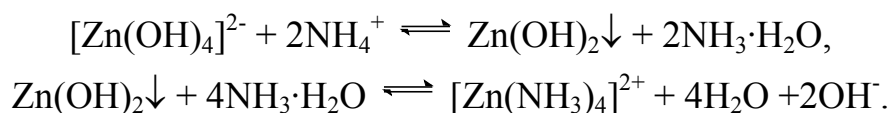
Гидроксоионы ($[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$) устойчивы в сильнощелочной среде. При снижении рН раствора, например, при подкислении хлороводородной кислотой, вначале образуется осадок цинка гидроксида:



При дальнейшем прибавлении кислоты осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$ растворяется:



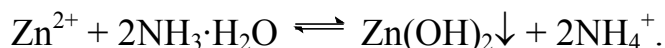
Тетрагидроксоцинкат-ионы $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ как анионы слабой кислоты в воде гидролизуются. Однако, нагревание раствора и прибавление к нему кристаллов NH_4Cl не приводит к образованию осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, потому что он растворяется в растворах солей аммония:



Это свойство используют в систематическом ходе анализа смеси катионов IV группы для отделения ионов $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ от $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ и $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ -ионов.

2. Реакция с аммиаком

При действии на соли цинка водного раствора аммиака выпадает белый осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow$:

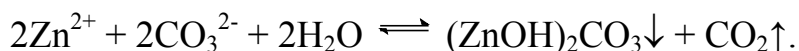


Осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow$ растворяется в избытке аммиака:



3. Реакция с карбонатами (Na_2CO_3 или K_2CO_3)

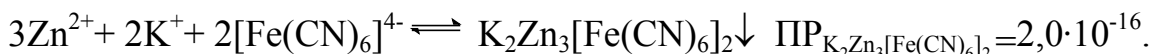
Катионы Zn^{2+} с водными растворами карбонатов щелочных металлов (Na_2CO_3 или K_2CO_3) образуют белый кристаллический осадок основного карбоната цинка:



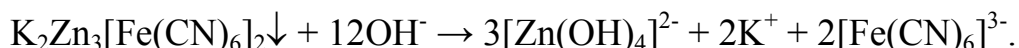
Эта реакция протекает при подготовке исследуемого раствора для анализа анионов (содовая вытяжка).

4. Реакция с калия гексацианоферратом (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Ионы Zn^{2+} образуют с раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ белый осадок:



В кислотах осадок $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ не растворим, но он растворяется в щелочах с образованием гидроксокомплексов цинка:



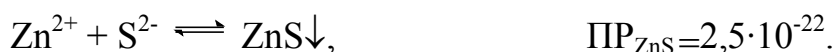
Эта реакция позволяет обнаружить ионы цинка в присутствии ионов Al^{3+} и Cr^{3+} , которые не образуют осадков с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Ионы Sn^{2+} и $\text{Sn}(\text{IV})$, образующие осадки при действии реагента $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, мешают обнаружению цинка, поэтому они в анализируемом растворе должны отсутствовать.

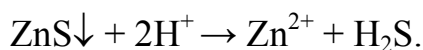
Реакция используется в фармацевтическом анализе для идентификации Zn^{2+} -ионов в лекарственных препаратах.

5. Реакция с сульфидами (Na_2S)

Катионы цинка с сульфид-ионами (S^{2-}) образуют белый осадок цинка сульфида (ZnS):



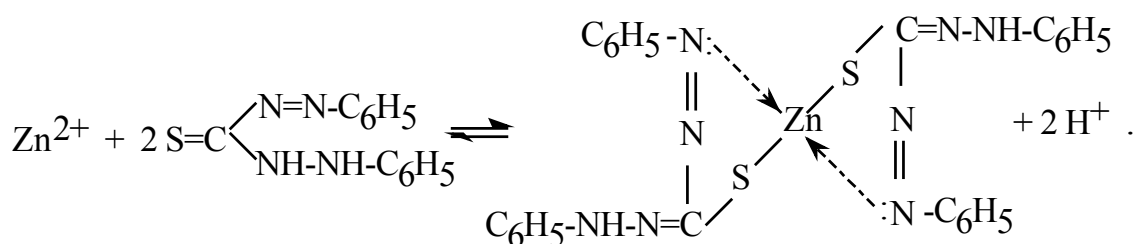
Осадок растворим в сильных кислотах (HCl и др.), но не растворим в уксусной кислоте:



Реакция используется для отделения сульфид-ионов от других серу-содержащих анионов в ходе анализа анионов, а также в фармацевтическом анализе для идентификации ионов цинка в лекарственных препаратах.

6. Реакция с дитизоном

С раствором дитизона (тиодифенилкарбазон) в хлороформе или в четыреххлористом углероде ионы цинка реагируют с образованием внутрикомплексного соединения ярко-красного цвета:



Ионы цинка можно обнаружить с данным реактивом в присутствии CrO_4^{2-} и AsO_3^{3-} -ионов в систематическом ходе анализа, т.к. они с дитизоном не реагируют, поэтому не мешают обнаружению ионов цинка. Эта реакция используется в химико-токсикологическом анализе для обнаружения Zn^{2+} -ионов в биологическом материале.

Реакции ионов олова

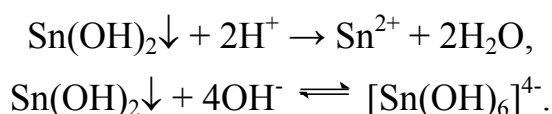
Реакции ионов Sn^{2+}

1. Реакция со щелочами (NaOH или KOH)

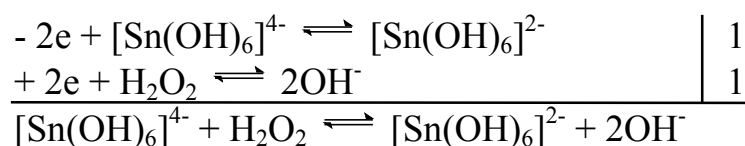
С растворами щелочей (NaOH или KOH) ионы Sn^{2+} реагируют с образованием аморфного осадка олова (II) гидроксида:



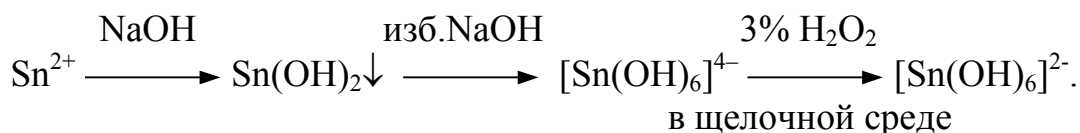
Олова (II) гидроксид обладает амфотерными свойствами, поэтому осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2 \downarrow$ растворяется в сильных кислотах (Sn^{2+}) и избытке щелочи с образованием анионных комплексов $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$:



3% раствор H_2O_2 , входящий в состав группового реагента, окисляет гексагидроксостанит (II)-ионы до гексагидроксостанат (IV)-ионов:

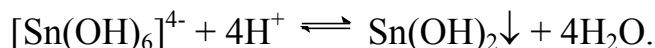


В систематическом ходе анализа катионов при действии группового реагента (избыток 6М раствора NaOH + 3% H₂O₂) ионы Sn²⁺ претерпевают следующие превращения:

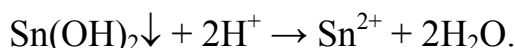


Эти реакции протекают при отделении IV группы катионов в систематическом ходе анализа.

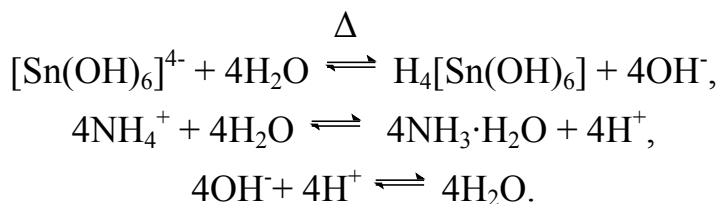
Гидроксоанионы олова (II) устойчивы только в сильнощелочной среде. При снижении pH раствора, например, при подкислении хлороводородной кислотой, вначале образуется осадок олова (II) гидроксида:



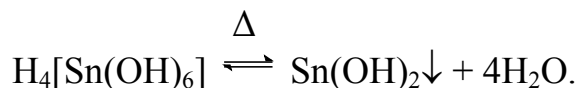
При дальнейшем прибавлении кислоты осадок Sn(OH)₂↓ растворяется:



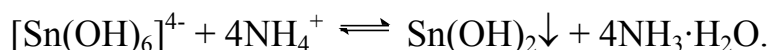
Гексогидроксостанит-ионы [Sn(OH)₆]⁴⁻ как анионы слабой кислоты в воде гидролизуются. Гидролиз усиливается при нагревании, а также при добавлении кристаллического NH₄Cl в результате взаимного усиления гидролиза ионов [Sn(OH)₆]⁴⁻ и NH₄⁺, последний протекает необратимо, т.е. до конца с образованием осадка Sn(OH)₂↓.



Полученная кислота неустойчива и распадается:

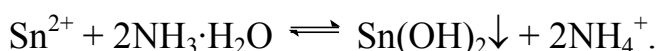


Суммарное уравнение можно записать:



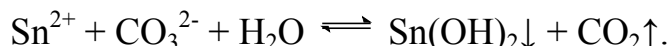
2. Реакция с аммиаком

Ионы Sn²⁺ при действии раствора аммиака образуют осадок олова (II) гидроксида, не растворимый в избытке реагента:



3. Реакция с карбонатами (Na_2CO_3 или K_2CO_3)

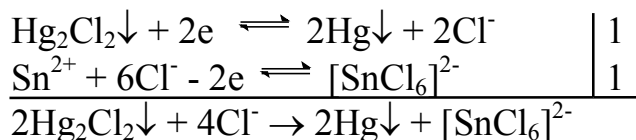
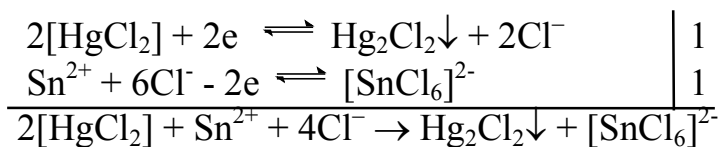
Растворы Na_2CO_3 или K_2CO_3 осаждают катионы Sn^{2+} в виде осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$ за счет взаимного усиления гидролиза Sn^{2+} и CO_3^{2-} -ионов:



Эта реакция протекает при приготовлении раствора для анализа анионов (содовая вытяжка).

4. Реакция с солями ртути (II)

Катионы Sn^{2+} окисляются раствором ртути (II) хлорида, при этом образуется белый осадок Hg_2Cl_2 , который быстро чернеет вследствие его дальнейшего восстановления до мелкодисперсной металлической ртути:



Эта реакция используется для обнаружения Sn^{2+} -ионов.

5. Реакция с сульфид-ионами

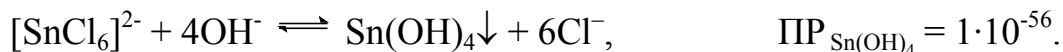
Ионы Sn^{2+} взаимодействуют с сероводородом (H_2S) или сульфид-ионами с образованием осадка SnS шоколадного цвета:



Реакции ионов Sn (IV)

1. Реакция со щелочами (NaOH или KOH)

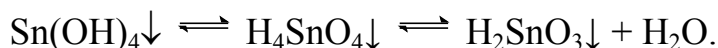
С растворами щелочей (NaOH или KOH) соединения олова (IV) реагируют с образованием белого студенистого осадка $\text{Sn}(\text{OH})_4\downarrow$:



Осадок $\text{Sn}(\text{OH})_4\downarrow$ растворим в избытке щелочи:

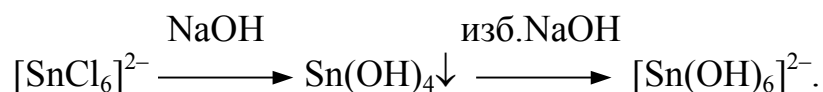


Олова (IV) гидроксид при стоянии или при нагревании дегидратируется и превращается в м-оловянную кислоту H_2SnO_3 :



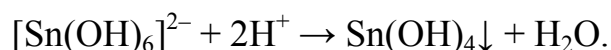
H_2SnO_3 не растворяется в кислотах и щелочах.

При действии группового реагента (избыток 6М раствора NaOH + 3% H₂O₂) на соединения Sn (IV) в растворе протекают следующие превращения:



Эти реакции протекают в систематическом ходе анализа при отделении катионов IV аналитической группы.

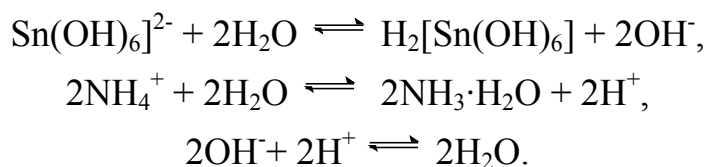
Гидроксокомплексы Sn (IV) устойчивы только в сильнощелочной среде. При добавлении раствора хлороводородной кислоты они разрушаются с образованием осадка Sn(OH)₄↓:



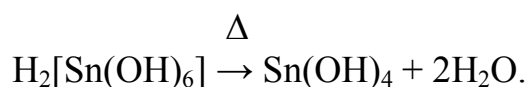
При дальнейшем прибавлении HCl осадок Sn(OH)₄↓ растворяется с образованием хлорокомплексов Sn (IV):



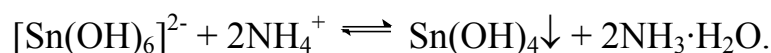
Гексогидроксостанат (IV)-ионы в водных растворах гидролизуются. Нагревание и добавление кристаллического NH₄Cl (процесс взаимного усиления гидролиза ионов [Sn(OH)₆]²⁻ и NH₄⁺) приводит к выпадению осадка Sn(OH)₄:



Полученная кислота неустойчива и распадается:



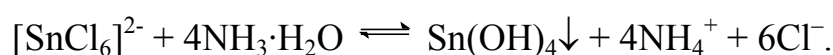
Суммарное уравнение можно записать:



Это свойство [Sn(OH)₆]²⁻-ионов используют в систематическом ходе анализа катионов IV аналитической группы для отделения их от CrO₄²⁻, AsO₄³⁻ и [Zn(OH)₄]²⁻-ионов.

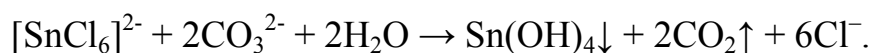
2. Реакция с аммиаком

Из растворов соединений Sn (IV) аммиак осаждает белый студенистый осадок Sn(OH)₄↓, не растворимый в избытке реагента:



3. Реакция с карбонатами (Na_2CO_3 или K_2CO_3)

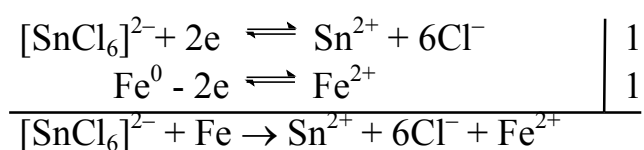
Соединения Sn (IV) реагируют с раствором карбоната натрия или калия с образованием белого осадка $\text{Sn}(\text{OH})_4\downarrow$ (процесс взаимного усиления гидролиза ионов $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ и CO_3^{2-}):



Эта реакция протекает при подготовке исследуемого раствора для анализа анионов (содовая вытяжка).

4. Реакция с металлическим железом

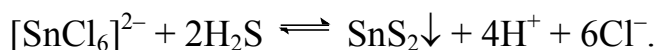
Соединения Sn (IV) восстанавливаются металлическим железом до Sn^{2+} -ионов:



Эту реакцию используют в систематическом ходе анализа катионов IV аналитической группы, так как после действия группового реагента соединения олова находятся в высшей степени окисления. Перед обнаружением их восстанавливают до Sn^{2+} .

5. Реакция с сероводородом H_2S

Соединения Sn (IV) с сероводородом в кислой среде (2М раствор HCl) образуют желтый осадок олова (IV) сульфида:



Реакции ионов мышьяка (III) и (V)

Мышьяк как элемент побочной подгруппы V группы периодической системы имеет четко выраженные неметаллические свойства.

Соединения мышьяка (III) и мышьяка (V) в водных растворах в зависимости от pH среды присутствуют в различных формах.

Его кислородсодержащие соединения HAsO_2 (метамышьяковистая кислота), H_3AsO_3 (ортомышьяковистая кислота) и H_3AsO_4 (ортомышьяковая кислота) обладают слабо выраженными амфотерными свойствами. Например, сравнение величин констант основной $K_{\text{As}(\text{OH})_3} = 1 \cdot 10^{-14}$ и кислотной $K_{\text{H}_3\text{AsO}_3} = 5,7 \cdot 10^{-10}$ ионизации показывает, что для этого соединения более характерны кислотные свойства. Еще более четко кислотные свойства выражены у HAsO_2 и H_3AsO_4 .

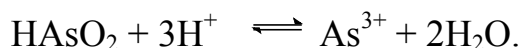
Мышьяк (III) и мышьяк (V) в виде катионов As^{3+} и As^{5+} присутствуют только в сильноокислой среде, в слабокислых растворах – в виде HAsO_2 , H_3AsO_3 и H_3AsO_4 , в нейтральной и щелочной средах – в виде анионов AsO_3^{3-} (арсенит-ион) и AsO_4^{3-} (арсенат-ион).

Мышьяк (III) и (V) обнаруживают в виде катионов As^{3+} и As^{5+} в сильноокислой среде, а оксоанионы AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-} в нейтральной и щелочной средах.

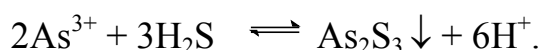
Все соединения мышьяка токсичны!

1. Реакция с сероводородом H_2S

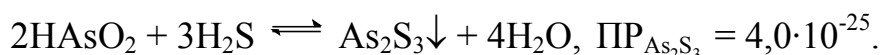
В растворах арсенитов в кислой среде мышьяк (III) присутствует в виде $HAsO_2$, а в сильноокислых – As^{3+} :



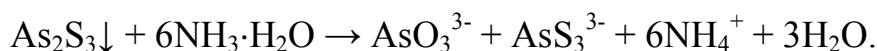
Сероводород или раствор Na_2S в сильноокислых растворах с As^{3+} образует желтый осадок As_2S_3 :



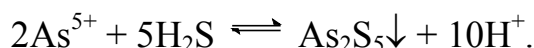
Суммарно этот процесс можно представить уравнением:



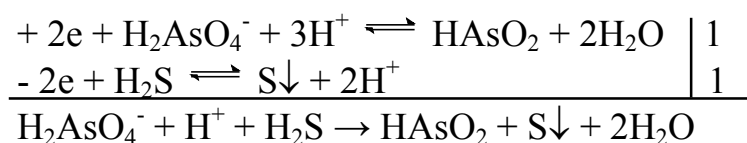
Осадок не растворим в щелочах ($NaOH$ и KOH), в концентрированной хлороводородной кислоте, но растворяется в растворе аммиака с образованием тио- и оксоанионов:



При действии H_2S или Na_2S на подкисленные хлороводородной кислотой растворы арсенатов выпадает осадок As_2S_5 :



Кроме того сероводород в кислой среде восстанавливает мышьяк (V) до мышьяка (III), при этом в осадок выпадает элементарная сера:



Затем $HAsO_2$ реагирует с сероводородом с образованием осадка As_2S_3 (реакцию смотри выше).

Суммарно процесс описывается уравнением:



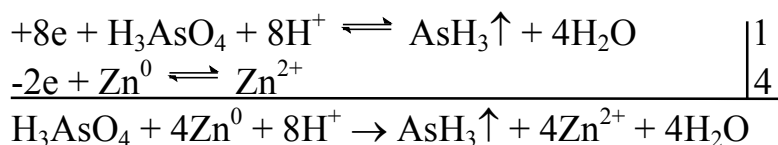
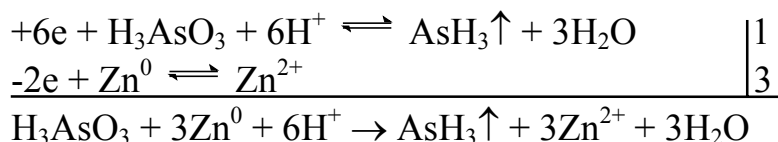
Осадок As_2S_5 не растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте, но растворяется в растворе аммиака:



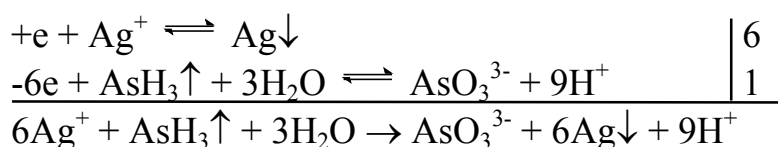
Реакции, протекающие с образованием As_2S_3 и As_2S_5 , используются в фармацевтическом анализе для идентификации мышьяка (III) и мышьяка (V) в лекарственных препаратах.

2. Восстановление As (III) и As (V) до арсина (AsH_3)

Металлический цинк в кислой среде восстанавливает As (III) и As (V) до газообразного арсина AsH_3 :



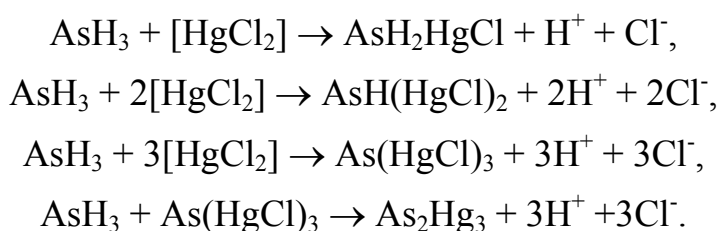
Выделяющийся $\text{AsH}_3\uparrow$ обнаруживают по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором AgNO_3 , в результате образования мелкодисперсного металлического серебра (реакция Гутцайта):



Обнаружению As(III) мешают ионы Sb(III) и Sb(V), которые также восстанавливаются до $\text{SbH}_3\uparrow$, реагирующего с AgNO_3 аналогично AsH_3 .

В присутствии соединений сурьмы As(III) и As(V) восстанавливают активными металлами (Al, Zn) в щелочной среде, при этом соединения мышьяка восстанавливаются до AsH_3 , а соединения сурьмы – до свободного металла.

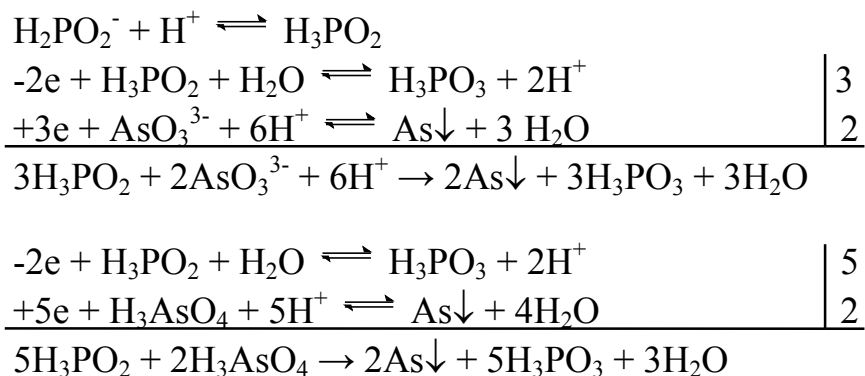
Выделяющийся AsH_3 можно также обнаружить с помощью фильтровальной бумаги, смоченной раствором HgCl_2 , по образованию окрашенных в оранжевый и желтый цвет (в зависимости от количества мышьяка) соединений (реакция Зангер-Блека):



Эти реакции используют для обнаружения ионов мышьяка в систематическом ходе анализа катионов IV аналитической группы, а также для определения примесей мышьяка в лекарственных препаратах и в химико-токсикологическом анализе.

3. Восстановление As (III), As (V) до металлического мышьяка

Соединения мышьяка (III) и (V) в солянокислой среде при нагревании восстанавливаются олова (II) хлоридом (SnCl_2), фосфорноватистой кислотой (H_3PO_2) и ее солями (NaH_2PO_2) до элементарного мышьяка. В фармацевтическом анализе в качестве восстановителя используют натриевую соль фосфорноватистой кислоты – гипофосфит натрия (NaH_2PO_2) (реакция Буго-Тиле):



Выделившийся при этом мышьяк обнаруживают по появлению бурого осадка или бурого окрашивания раствора.

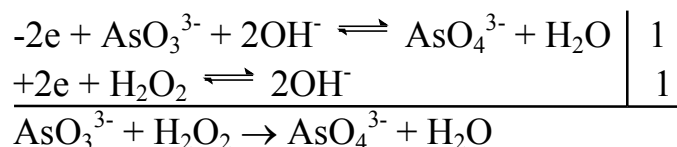
В случае обнаружения примеси мышьяка к раствору добавляют диэтиловый эфир и взбалтывают. В этом случае на границе раздела фаз появляется бурая пленка.

Данная реакция используется в фармацевтическом анализе для идентификации мышьяка в лекарственных препаратах, а также для обнаружения примеси мышьяка в препаратах, содержащих сурьму, висмут, ртуть, серебро.

4. Реакция с групповым реагентом (избыток 6M раствора NaOH + 3% H_2O_2)

Соединения мышьяка (V) в щелочной среде (высшая степень окисления) находятся в виде оксоаниона – AsO_4^{3-} , поэтому не реагируют с избытком раствора щелочи и с раствором пероксида водорода.

Оксоанионы AsO_3^{3-} в щелочном растворе окисляются H_2O_2 до арсенат-ионов:



Кроме приведенных реакций существует еще ряд реакций обнаружения AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-} -ионов, которые будут рассмотрены в ходе анализа анионов.

Систематический ход анализа катионов IV аналитической группы

1. Обнаружения катионов мышьяка (III) и мышьяка (V) дробным методом. При наличии в растворе соединений As (III) и As (V) их открывают в отдельных порциях анализируемого раствора действием металлического цинка в среде хлороводородной кислоты, при этом они восстанавливаются до летучего арсина AsH_3 , который определяют по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором AgNO_3 , либо раствором HgCl_2 по образованию окрашенных в оранжевый или желтый цвет соединений мышьяка. Другие катионы IV аналитической группы не мешают обнаружению ионов мышьяка этой реакцией.

2. Отделение катионов IV аналитической группы действием группового реагента – избытком 6M раствора NaOH и 3% раствора H_2O_2 .

К отдельной порции анализируемого раствора добавляют избыток щелочи, пероксид водорода и нагревают. Вначале выпадает осадок соответствующих гидроксидов (Al(OH)_3 , Cr(OH)_3 , Zn(OH)_2 , Sn(OH)_2 , Sn(OH)_4), который затем растворяется с образованием гидроксокомплексов ($[\text{Al(OH)}_6]^{3-}$, $[\text{Cr(OH)}_6]^{3-}$, $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$, $[\text{Sn(OH)}_6]^{2-}$, $[\text{Sn(OH)}_6]^{4-}$). Пероксид водорода, действуя как окислитель, переводит соединения хрома (III), олова (II) и мышьяка (III) в высшие степени окисления: CrO_4^{2-} , $[\text{Sn(OH)}_6]^{2-}$, AsO_4^{3-} . В присутствии CrO_4^{2-} -ионов раствор окрасится в желтый цвет, что свидетельствует о наличии катионов Cr^{3+} в анализируемом растворе. При действии группового реагента катионы IV группы находятся в растворе 1 в виде гидроксокомплексов состава: $[\text{Al(OH)}_6]^{3-}$, $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$, $[\text{Sn(OH)}_6]^{2-}$ и оксоанионов CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} .

3. Отделение соединений олова и алюминия.

К раствору 1 добавляют кристаллический NH_4Cl и нагревают. Гидроксокомплексы алюминия, олова (IV) и цинка как анионы слабых кислот необратимо гидролизуются. В результате этого алюминия и олова (IV) гидроксиды выпадают в осадок, а Zn(OH)_2 растворяется в аммиаке с образованием аммиачного комплекса $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$. Смесь центрифугируют и осадок отделяют от центрифугата. В осадке 3 – Al(OH)_3 , Sn(OH)_4 , в центрифугате 3 – $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$, CrO_4^{2-} и AsO_4^{3-} -ионы.

4. Перевод соединений алюминия и олова (IV) в раствор. Полученный осадок 3 – Al(OH)_3 , Sn(OH)_4 – растворяют в 2M HCl (раствор 4). Раствор 4, в котором присутствуют ионы Al^{3+} , $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, делят на две части для обнаружения в них ионов алюминия и олова соответственно.

5. Обнаружение ионов алюминия. Ионы Al^{3+} обнаруживают реакциями с натрия ацетатом или ализарином. Обнаружению ионов алюминия ионы $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ не мешают.

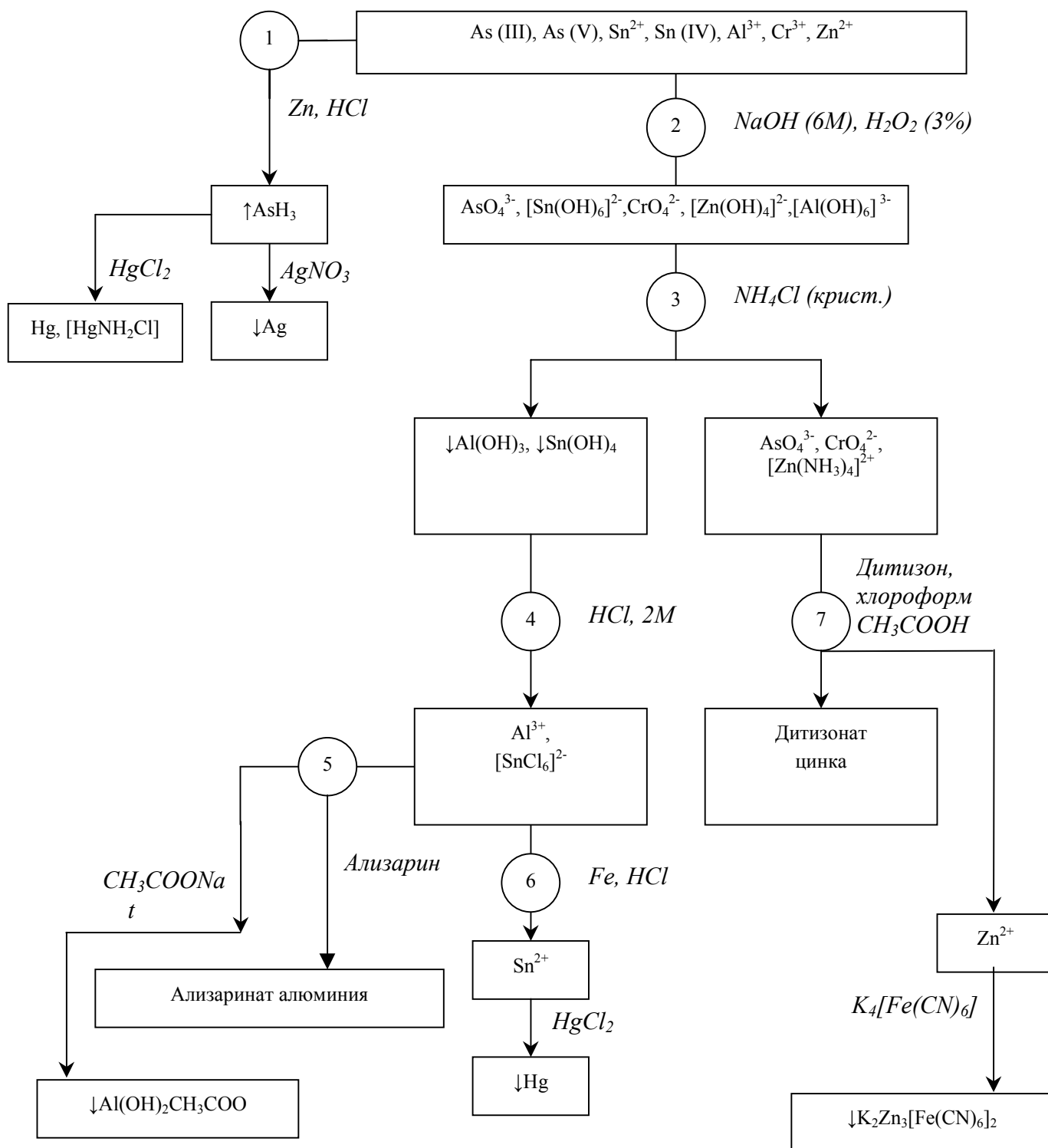
При добавлении к отдельной порции раствора 4 аммиака и ализарина появление красного осадка «алюминиевого лака» свидетельствует о присутствии ионов алюминия.

К отдельной порции раствора 4 прибавляют раствор натрия ацетата и нагревают. Образование белого осадка указывает на присутствие ионов алюминия.

6. Обнаружение ионов олова. Перед выполнением реакции обнаружения ионов олова (IV) их необходимо восстановить до Sn^{2+} . Для этого к отдельной порции раствора 4, содержащего $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ и Al^{3+} , добавляют железные стружки и нагревают. При этом ионы $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ восстанавливаются до Sn^{2+} -ионов, а Al^{3+} -ионы не реагируют с металлическим железом, так как имеют постоянную степень окисления. Стружки удаляют из раствора и к нему прибавляют раствор соли ртути (II). Образование белого осадка (Hg_2Cl_2), быстро чернеющего в результате выделения мелкодисперсной металлической ртути, указывает на присутствие в анализируемом растворе катионов олова.

7. Обнаружение ионов цинка. Ионы Zn^{2+} обнаруживают в центрифугате 3. Для этого раствор делят на две части. К одной части прибавляют раствор дитизона в хлороформе, к другой – раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Окрашивание хлороформного слоя в первом случае в красный цвет происходит в результате образования цинка дитизоната или образования белого осадка двойной соли $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, во втором случае указывает на присутствие ионов Zn^{2+} . Обнаружению ионов цинка этими реакциями CrO_4^{2-} и AsO_4^{3-} -ионы не мешают.

**СХЕМА СИСТЕМАТИЧЕСКОГО ХОДА АНАЛИЗА
КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ**



ЛЕКЦИЯ № 5

ТЕМА: ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ, СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

ПЛАН

1. Сущность реакций окисления-восстановления. Стандартный и реальный редокс-потенциал. Уравнение Нернста
2. Основные положения теории окислительно-восстановительных реакций
3. Реакции диспропорционирования
4. Зависимость величин редокс-потенциалов систем от различных факторов (ЭДС реакции, pH)
5. Применение окислительно-восстановительных реакций в аналитической химии
6. Катионы V аналитической группы. Реакции катионов V аналитической группы. Систематический ход анализа катионов V аналитической группы

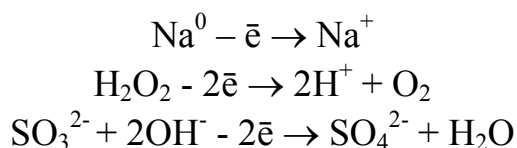
КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА И ТЕРМИНЫ

- Окислительно-восстановительные реакции**
- Процесс окисления**
- Процесс восстановления**
- Окислитель**
- Восстановитель**
- Реакции окисления внутримолекулярные, межмолекулярные, диспропорционирования**
- Гальванический элемент**
- Платиновая чернь**
- Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы**
- Реальные окислительно-восстановительные потенциалы**
- Уравнение Нернста**
- Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции**
- Катализаторы**
- Ингибиторы**
- Автокаталитические реакции**
- Сопряженные реакции**
- Индуцированные реакции**
- Применение окислительно-восстановительных реакций в аналитической химии**
 - V аналитическая группа катионов**
 - групповой реагент на V аналитическую группу катионов**
 - реакции ионов железа (II)**
 - реакции ионов железа (III)**
 - реакции ионов марганца (II)**
 - реакции ионов висмута**
 - реакции ионов сурьмы (III, V)**
- Систематический ход анализа катионов V аналитической группы**

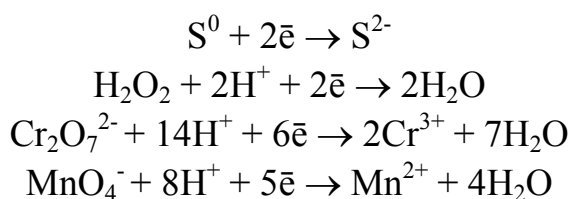
Окислительно-восстановительные реакции в аналитической химии

Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, которые сопровождаются переходом электронов от одних частиц (атомов, молекул и ионов) к другим, что приводит к изменению степеней окисления элементов.

Окисление – это процесс, при котором происходит отдача электронов атомом, молекулой или ионом:



Восстановление – это процесс, при котором происходит присоединение электронов атомом, молекулой или ионом:



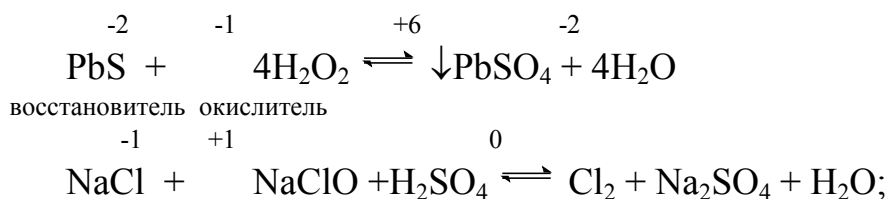
В качестве восстановителей в аналитической химии чаще всего применяют: H_2O_2 , SnCl_2 , H_2S , H_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; в качестве окислителей – Cl_2 ; Br_2 ; H_2O_2 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; KMnO_4 ; HNO_3 и другие.

В реакциях окисления-восстановления всегда участвуют два вещества, одно из которых является восстановителем, а другое окислителем. При этом количество электронов, принятых окислителем, всегда должно быть равно количеству электронов, отданных восстановителем.

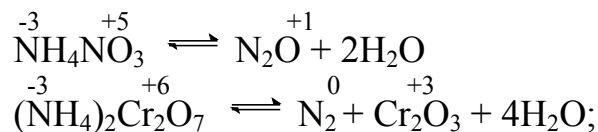
Типы окислительно-восстановительных реакций

К основным типам окислительно-восстановительных реакций относятся следующие:

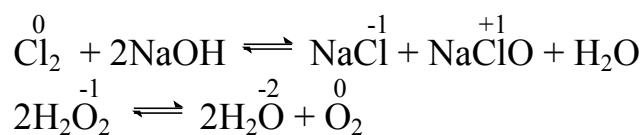
1 – межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции (элементы, изменяющие степень окисления, находятся в составе разных молекул):



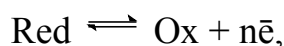
2 – внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции (элементы, изменяющие степень окисления, входят в состав одной молекулы):



3 – реакции диспропорционирования (самоокисления-самомовосстановления) (атомы одного и того-же элемента по-разному изменяют степень окисления):



В общем виде окислительно-восстановительный процесс выражается следующим образом:



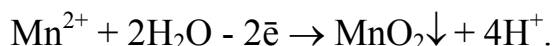
где: Red – восстановитель-частица, отдающая электроны;

Ox – окислитель-частица, которая способна принимать электроны.

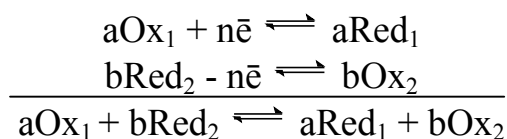
Таким образом, мы имеем дело с сопряженной окислительно-восстановительной или редокс-парой.

В качестве простейших редокс-пар можно привести следующие: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ и т.д. Обе формы этих пар представляют собой одноатомные ионы, в которых осуществляется непосредственный переход электронов от одной частицы к другой.

Чаще имеют место более сложные процессы, в которых одновременно переходят электроны и атомы, например:



Окислительно-восстановительная реакция может происходить лишь при непосредственном взаимодействии окислителя (окисленной формы) одной сопряженной редокс-пары с восстановителями (восстановленной формой) другой сопряженной редокс-пары. При этом общая редокс-реакция состоит из двух частных:



Таким образом, каждую окислительно-восстановительную реакцию можно представить как сумму двух полуреакций. Одна из них отражает превращение окислителя, а другая – восстановителя.

Окислительно-восстановительный потенциал

Деление окислительно-восстановительных реакций на полуреакции является не только формальным приемом, который облегчает понимание процесса передачи электронов, но имеет вполне определенный физический смысл.

Если компоненты каждой полуреакции поместить в разные сосуды, растворы которых соединены солевым мостиком (трубка, заполненная гелем агар-агара, пропитанным насыщенным раствором KCl), опустить в каждый из сосудов инертные электроды (платиновая проволока) и замкнуть их на гальванометр (рис.), то последний покажет наличие электрического тока. Такое устройство называют гальваническим элементом, а каждый из сосудов с раствором и платиновой проволокой – полуэлементом.

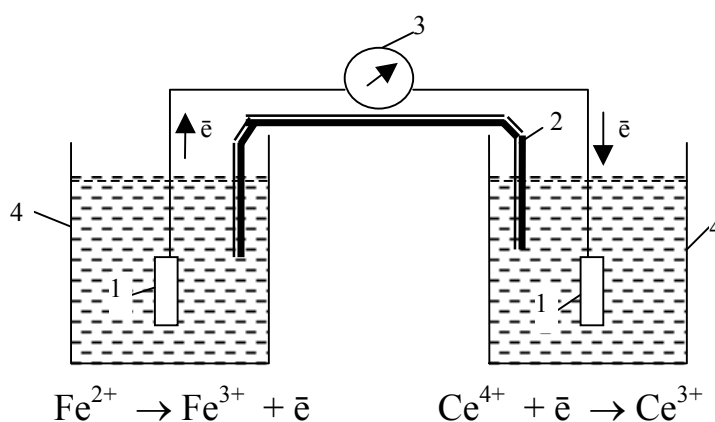
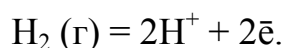


Рис. Схема гальванического элемента: 1 – платиновые электроды; 2 – электролитический ключ (трубка, заполненная раствором KCl); 3 – потенциометр; 4 – стакан.

При прохождении реакции в гальваническом элементе химическая энергия превращается в электрическую. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента представляет собой разность потенциалов двух электродов ($ЭДС = E_1 - E_2$) и характеризует способность электронов восстановителя переходить к окислителю.

Потенциал отдельной редокс-пары (в нашем примере Fe^{3+}/Fe^{2+} и Ce^{4+}/Ce^{3+}) измерить невозможно. В связи с этим указанную задачу решают путем комбинирования полуэлемента, потенциал которого необходимо определить, с полуэлементом, потенциал которого принят за стандарт. В качестве такого полуэлемента (электрода) используют стандартный водородный электрод. Этот электрод представляет собой платиновую пластинку, покрытую слоем платиновой черни, которая погружена в раствор кислоты с активностью ионов водорода, равной единице. Электрод омывается водородом при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм). При этом слой платиновой черни насыщается водородом, который ведет себя как водородный электрод, находящийся в растворе в равновесии с ионами водорода:



Потенциал этого электрода принят равным нулю при всех температурах.

Учитывая, что ЭДС гальванического элемента равна разности потенциалов электродов ($E_1 - E_2$) и $E_2 = 0$ (стандартный водородный электрод): для указанного гальванического элемента будем иметь ЭДС = E_1 . Таким образом, потенциал данного электрода равен ЭДС гальванического элемента, который состоит из этого электрода и стандартного водородного электрода.

В случае, когда все компоненты полуреакции находятся в стандартном состоянии (гипотетический одномолярный раствор с коэффициентами активности компонентов, равными единице, при нормальном атмосферном давлении и температуре).

Потенциал такого электрода называют стандартным электродным потенциалом и обозначают E^0 .

Зависимость между реальным равновесным окислительно-восстановительным потенциалом электрода (потенциал электрода в нестандартных условиях – E) и стандартным электродным потенциалом (E^0) передается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}},$$

- где: R – универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/(моль · К);
 T – абсолютная температура;
 F – постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл;
 n – число электронов, принимающих участие в электродном процессе;
 $a_{\text{ox}}, a_{\text{red}}$ – активности окисленной и восстановленной форм вещества соответственно, возведенные в степени, равные соответствующим стехиометрическим коэффициентам.

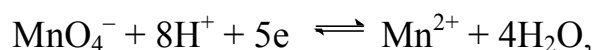
Если учесть, что активность можно представить как произведения концентрации на коэффициент активности, то уравнение Нернста можно записать в следующем виде:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}] \cdot \gamma_{\text{Ox}}}{[\text{red}] \cdot \gamma_{\text{red}}},$$

- где: γ_{Ox} – коэффициент активности окисленной формы;
 γ_{red} – коэффициент активности восстановленной формы.

Когда в уравнение полуреакции кроме окисленной и восстановленной формы входят и другие ионы, то их концентрации (активности) должны быть включены в уравнение Нернста.

Так потенциал редокс-пары $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$, для которой уравнение полуреакции имеет вид:



вычисляют по уравнению:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 \cdot \gamma_{\text{MnO}_4^-} \cdot \gamma_{\text{H}^+}^8}{[\text{Mn}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{Mn}^{2+}}}$$

Если в уравнение Нернста подставить численные значения констант и перейти к десятичным логарифмам, то для температуры 25°C оно принимает вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}] \cdot \gamma_{\text{Ox}}}{[\text{red}] \cdot \gamma_{\text{red}}}$$

или

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{red}]} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{red}}}$$

Величину $E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{red}}}$ в последнем уравнении называют формальным потенциалом и обозначают как $E^{0(1)}$.

Если в уравнение Нернста ввести формальный потенциал, то оно приобретает вид:

$$E = E^{0(1)} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{red}]}$$

Из последнего уравнения следует, что $E = E^{0(1)}$, когда $[\text{Ox}] = [\text{red}] = 1,0$.

Равенство $E^{0(1)} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{red}}}$ свидетельствует о том, что

формальный потенциал зависит от ионной силы раствора. Если ионной силой раствора пренебречь, то получим равенство $E^{0(1)} = E^0$. Для многих аналитических расчетов точность такого приближения вполне достаточна.

Стандартный потенциал редокс-системы используют в качестве объективной характеристики окислительно-восстановительных свойств соединений. Чем больше положительное значение стандартного потенциала, тем сильнее окислитель. В тоже время восстановленные формы сильных окислителей обладают слабо выраженными восстановительными свойствами и, наоборот, окисленные формы сильных восстановителей обладают слабыми окислительными свойствами. Таким образом, окислительно-восстановительные реакции протекают в сторону образования более слабых окислителей и восстановителей из более сильных.

Сравнение величин стандартных потенциалов может быть использовано для предсказания направления окислительно-восстановительной реакции.

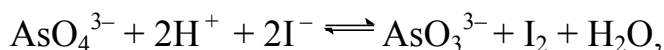
Однако следует учитывать, что стандартные потенциалы могут значительно отличаться от реальных и направление реакции может меняться.

На величину реального потенциала оказывают влияние такие факторы, как рН среды, концентрации реагентов, комплексообразование, образование осадков и др.

Следует отметить, что рН среды оказывает влияние на реальный потенциал не только в тех случаях, когда концентрации H^+ и OH^- ионов входят в уравнение Нернста, но иногда и в случаях их отсутствия в этом уравнении. Это может быть связано с изменением формы существования ионов в растворе (влияние на гидралитические и другие равновесные процессы).

Как отмечалось на стр. 96 потенциал редокс-пары $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ зависит от концентрации ионов водорода (указанная величина может изменяться от 1,51 В до 1,9 В), в связи с чем это свойство используют для фракционированного окисления галогениданионов до свободных галогенов. Так при рН от 5 до 6 перманганат окисляет лишь йодиды ($E^0_{I_2/2I^-} = 0,53$ В), при рН 3 окисляются бромиды ($E^0_{Br_2/2Br^-} = 1,06$ В) и только при значительно более высокой кислотности окисляются хлориды ($E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1,395$ В).

Изменение величины рН может влиять не только на величину редокс-потенциала, но, иногда, и на направление хода реакции. Например, реакция:



в кислой среде протекает слева направо, а в щелочной (рН 9, создаваемое с помощью $NaHCO_3$) – справа налево.

Существует следующее правило для создания реакционной среды, необходимой для оптимального течения процесса: *если в результате окислительно-восстановительной реакции накапливаются H^+ или OH^- ионы, то необходимо создать среду, которая обладает противоположными свойствами (щелочную или кислую соответственно).*

Кроме того, для реакции нужно брать компоненты (окислитель и восстановитель), которые реагируют в одинаковой среде. В противном случае может иметь место торможение процесса.

В качестве примера, который иллюстрирует влияние на потенциал и направление реакции малорастворимого соединения, можно привести реакцию взаимодействия Cu^{2+} и I^- .

Стандартный потенциал редокс-пары Cu^{2+}/Cu^+ составляет 0,159 В, а для пары $I_2/2I^-$ он равен 0,536 В. Приведенные данные свидетельствуют о том, что ионы Cu^{2+} не могут окислять ионы I^- . Однако в процессе этой реакции образуется малорастворимая однойодистая медь CuI ($PP_{CuI} = 1,1 \cdot 10^{-12}$). Образование этого осадка резко снижает концентрацию ионов Cu^+ в растворе. При этом активность ионов Cu^{2+} в растворе можно определить из равенства:

$$a_{Cu^{2+}} = \frac{PP_{CuI}}{a_{I^-}}.$$

Используя уравнение Нернста, можно показать, что

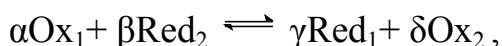
$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} - 0,059 \lg \text{PP}_{\text{CuI}} = 0,865 \text{ В.}$$

Таким образом, редокс-пара $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ имеет потенциал, который превышает потенциал пары I_2/I^- в результате чего указанное превращение становится возможным.

Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции

Во многих случаях необходимо знать не только направление окислительно-восстановительной реакции, но и насколько полно она протекает. Так в количественном анализе используют те реакции, которые практически протекают на 100 % (или приближаются к этому). Степень протекания реакции определяется константой равновесия.

Если уравнение окислительно-восстановительной реакции представить в общем виде схемой:



то константа ее равновесия (K) будет иметь вид:

$$K = \frac{a_{\text{Red}_1}^\gamma \cdot a_{\text{Ox}_2}^\delta}{a_{\text{Ox}_1}^\alpha \cdot a_{\text{Red}_2}^\beta}.$$

Используя уравнение Нернста для окислительно-восстановительных пар, участвующих в реакции, можно показать, что при 25°C:

$$\lg K = \frac{(E^0_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E^0_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}) \cdot n}{0,059}$$

или в общем виде:

$$\lg K = \frac{(E^0_{\text{Ox}} - E^0_{\text{Red}}) \cdot n}{0,059},$$

где: E^0_{Ox} и E^0_{Red} – стандартные потенциалы пар, выступающих в данной реакции в качестве окислителя и восстановителя соответственно;

n – число электронов, принимающих участие в процессе.

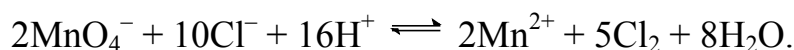
Из последнего уравнения следует, что чем больше разность потенциалов ($E^0_{\text{Ox}} - E^0_{\text{Red}}$), тем больше константа равновесия и тем полнее будет протекать реакция слева направо. Однако следует помнить, что большое значение константы равновесия не свидетельствует о высокой скорости протекания процесса.

На скорость протекания реакции оказывают влияние такие факторы, как механизм реакции, концентрация реагентов, температура раствора, наличие катализаторов или ингибиторов.

Скорость реакции возрастает при увеличении концентрации реагентов, а также при повышении температуры. Обычно увеличение температуры на 10° приводит к ускорению реакции в 2-4 раза. Так, например, при взаимодействии перманганата калия с раствором щавелевой кислоты реакция идет медленно и для ее ускорения раствор подогревают. Кроме того, эта реакция относится к автокаталитическим (катализатором является один из продуктов реакции – ионы Mn^{2+}).

В ряде случаев имеют место так называемые сопряженные или индуцированные окислительно-восстановительные реакции.

Например, при окислении перманганатом калия ионов Fe^{2+} в растворе, подкисленном соляной кислотой, часть перманганата калия расходуется на окисление хлорида:



В отсутствие ионов Fe^{2+} эта реакция не происходит, хотя разность стандартных потенциалов позволяет ее протекание. Для предотвращения побочной реакции указанный процесс проводят в растворах, подкисленных серной кислотой.

Применение окислительно-восстановительных реакций в аналитической химии

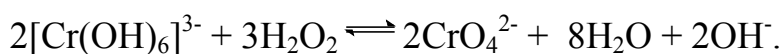
Окислительно-восстановительные реакции широко используются в качественном и количественном анализе.

В качественном анализе окислительно-восстановительные реакции используются для:

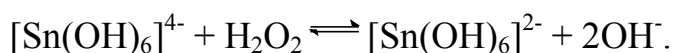
- перевода соединений из низших степеней окисления в высшие и наоборот;
- перевода малорастворимых соединений в раствор;
- обнаружения ионов;
- удаления ионов.

Так реакции окисления пероксидом водорода в щелочной среде используются в анализе катионов IV аналитической группы для перевода соединений Sn(II), As(III), Cr(III) в гидроксо- и оксоанионы этих элементов в высших степенях окисления.

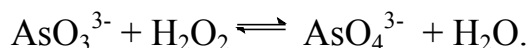
Например, анионы $[Cr(OH)_6]^{3-}$ окисляются в хромат ионы:



Анионы $[Sn(OH)_6]^{4-}$ – в гидроксоанионы $[Sn(OH)_6]^{2-}$:

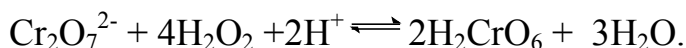


Арсенит ионы AsO_3^{3-} – в арсенат ионы AsO_4^{3-} :

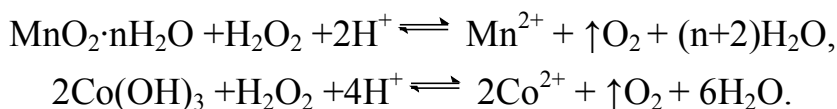


В тоже время указанный реагент окисляет одновременно и некоторые ионы V и VI аналитической группы: $\text{Sb(III)} \rightarrow \text{Sb(V)}$, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$.

Окислительные свойства пероксида водорода в кислой среде используют для обнаружения хромат- и дихромат-ионов по реакции образования надхромовой кислоты (раствор синего цвета):

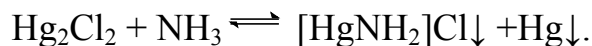


Пероксид водорода в азотнокислой среде используют в качестве восстановителя для перевода осадков $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и Co(OH)_3 в раствор в виде катионов Mn^{2+} и Co^{2+} соответственно:

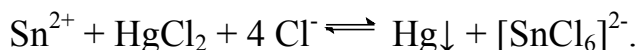


Для обнаружения ионов As(III) и As(V) используют реакцию восстановления их металлическим цинком до газообразного продукта AsH_3 .

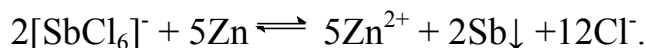
В анализе катионов II группы применяют реакцию диспропорционирования соединений ртути:



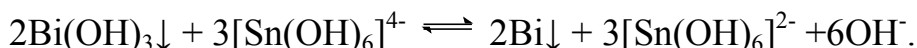
Для обнаружения катионов Sn^{2+} используют их восстанавливающие свойства по отношению к соединениям двухвалентной ртути:



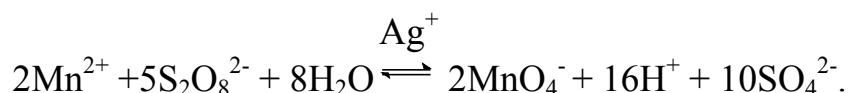
Ионы Sb(V) обнаруживают путем их восстановления до Sb^0 действием на их анионы металлическим цинком на никелевой пластинке (образование гальванической пары):



Катионы Bi^{3+} обнаруживают, восстанавливая их в щелочной среде до металлического висмута гексагидросостаннит (II) ионами:



Обнаружение ионов Mn^{2+} основано на их окислении до окрашенных в красный цвет MnO_4^- ионов с помощью персульфата аммония:



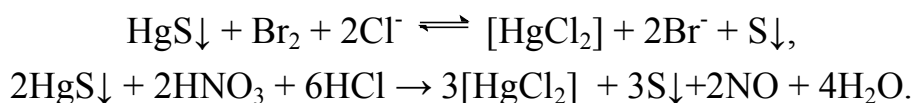
В качественном анализе часто используют такие окислители, как HNO_3 , хлорную и бромную воду.

Так образовавшуюся в систематическом ходе анализа смесь осадков сульфидов Cu_2S и HgS разделяют, обрабатывая ее разбавленной азотной кислотой при нагревании:

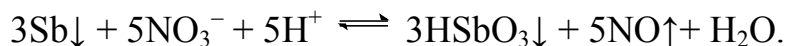


При этом в указанных условиях осадок HgS в отличие от Cu_2S не растворяется.

Осадок HgS растворяется в бромной воде в присутствии хлороводородной кислоты или в смеси концентрированной HNO_3 и концентрированной HCl :



Черный осадок металлической сурьмы, полученный при ее обнаружении (см. выше), окисляют азотной кислотой с образованием белого осадка метасурьмяной кислоты:



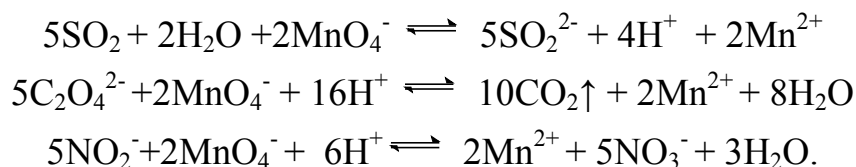
Окислительно-восстановительные реакции широко используют не только в качественном анализе катионов, но и в анализе анионов.

Так в ходе анализа на анионы выполняют пробу на анионы-окислители ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , NO_3^-) действием раствора KI в кислой среде в присутствии хлороформа. При этом образуется свободный йод, окрашивающий слой хлороформа в красно-фиолетовый цвет.

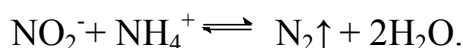
Кроме того, проводят пробу на анионы-восстановители ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , I^- , NO_2^-), основанную на обесцвечивании раствора йода в слабокислой среде (за исключением AsO_3^{3-} , которые обнаруживают в слабощелочной среде).

На окислительно-восстановительных реакциях основана проба с концентрированной H_2SO_4 (Cl^- , Br^- , I^- , CrO_4^{2-} , NO_3^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др.), при этом выделяются газообразные продукты (Cl_2 , I_2 , CO_2 и др.).

Для обнаружения таких анионов-восстановителей, как SO_3^{2-} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- используют реакции, в результате которых обесцвечиваются растворы KMnO_4 :



Для удаления нитрит-ионов при обнаружении нитрат-ионов используют реакцию с кристаллическим аммония хлоридом:



Катионы V аналитической группы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sb (III) , Sb (V) , Bi^{3+}

Общая характеристика

К V аналитической группе относятся катионы s-элементов – Mg^{2+} , p-элементов – Sb (III) , Sb (V) , Bi^{3+} и d-элементов – Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} . Вследствие сильного поляризирующего действия катионов V аналитической группы многие их соединения (гидроксиды, сульфиды, фосфаты) не растворяются в воде. В воде растворяются хлориды, бромиды, нитриты, нитраты, ацетаты, сульфаты катионов V аналитической группы.

Групповым реагентом на катионы V аналитической группы является концентрированный раствор аммиака, который осаждает их в виде гидроксидов, нерастворимых в избытке реагента.

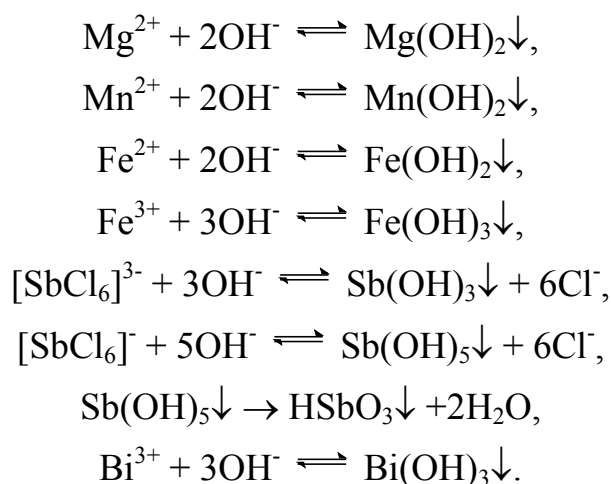
Дальнейший ход анализа катионов V аналитической группы основан на различной растворимости гидроксидов этих катионов в концентрированных растворах солей аммония, кислотах, а также на использовании различных окислительно-восстановительных реакций и реакций осаждения этих катионов.

Соединения Fe^{3+} – желто-бурого цвета, а Fe^{2+} – светло-зеленого; растворы соединений других катионов – бесцветны.

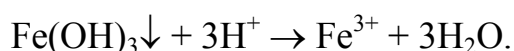
Реакции катионов V аналитической группы

Действие растворов натрия гидроксида или калия гидроксида

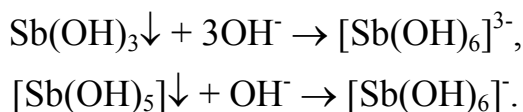
С растворами NaOH или KOH катионы магния, марганца, висмута и сурьмы образуют белые аморфные осадки гидроксидов, зеленые – гидроксидов железа (II) и красно-бурые – гидроксидов железа (III):



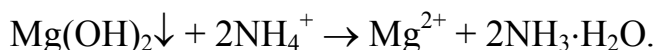
Все гидроксиды катионов V аналитической группы растворяются в кислотах, например:



Гидроксиды Sb (III) и Sb (V) за счет амфотерных свойств растворяются в избытке щелочей:



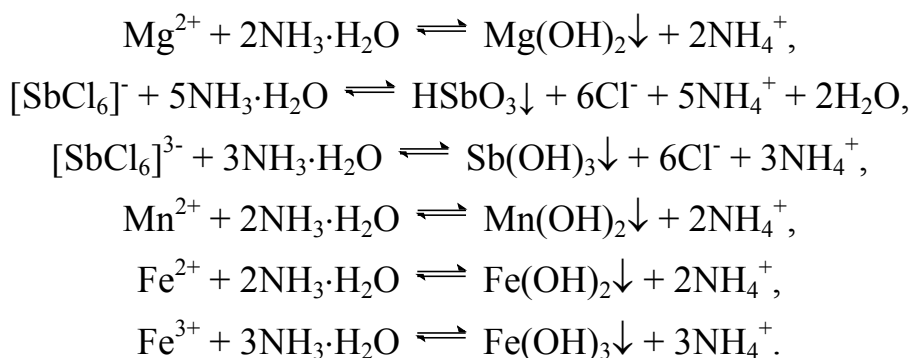
Гидроксиды магния, марганца (II) и железа (II) растворимы также в насыщенном растворе NH_4Cl , например:



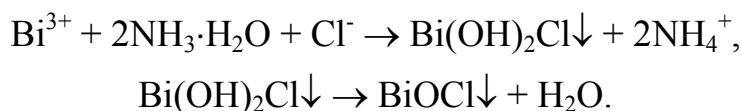
Это свойство используют для отделения магния гидроксида от других гидроксидов катионов V аналитической группы в систематическом ходе анализа.

Действие раствора аммиака

При действии раствора аммиака на растворы катионов V аналитической группы выпадают осадки соответствующих гидроксидов:

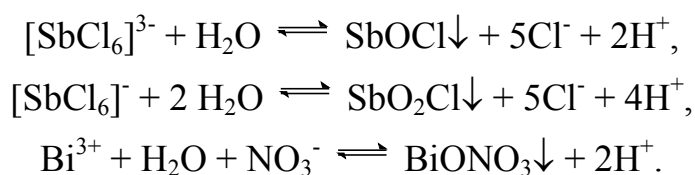


Катионы висмута при действии раствора аммиака образуют белый осадок основной соли, состав которой изменяется в зависимости от концентрации раствора, температуры:



Гидролиз солей Sb (III), Sb (V) и висмута

Соли висмута, сурьмы (III, V) гидролизуются с образованием белых осадков основных солей:



Все осадки растворимы в кислотах.

Реакция ионов магния

Действие раствора натрия гидрофосфата Na_2HPO_4

Катионы магния образуют с раствором натрия гидрофосфата в присутствии аммиачного буферного раствора белый кристаллический осадок:

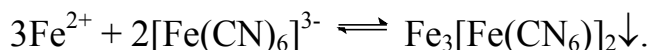


Эту реакцию можно выполнять как микрокристаллоскопическую. Кристаллы $MgNH_4PO_4$, образовавшиеся во время быстрой кристаллизации, имеют характерную форму.

Реакция ионов железа (II)

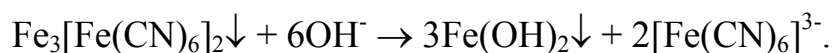
Действие раствора калия гексацианоферрата (III) $K_3[Fe(CN)_6]$

Катионы железа (II) образуют с раствором калия гексацианоферрата (III) осадок синего цвета (“турнбулевая синь”):



Реакция специфична и позволяет обнаружить катионы Fe^{2+} дробным методом.

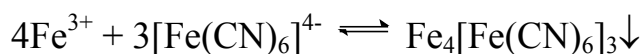
Осадок не растворяется в кислотах. В щелочах он разлагается:



Реакции ионов железа (III)

1. Действие растворов калия гексацианоферрата (II) $K_4[Fe(CN)_6]$

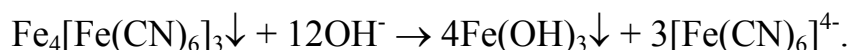
Катионы железа (III) образуют с раствором калия гексацианоферрата (II) темно-синий осадок (“берлинская лазурь”):



Реакция Fe^{3+} с гексацианоферратом (III) калия специфична и позволяет открывать их дробным методом.

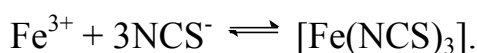
Реакцию необходимо проводить в кислой среде при $pH=3$. Однако при сильном подкислении или добавлении избытка реагента осадок растворяется.

В щелочах осадок разлагается:



2. Действие тиоцианат-ионов

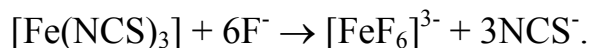
Катионы железа (III) образуют с тиоцианат-ионами комплексные соединения железа (III), которые окрашивают раствор в красный цвет, например:



При избытке тиоцианат-ионов образуются комплексные ионы различного состава:



Выполнять реакцию необходимо в кислой среде при $\text{pH}=2$. Обнаружению Fe^{3+} с тиоцианат-ионами мешают анионы (F^- , PO_4^{3-} и др.), которые образуют с Fe^{3+} более стойкие комплексы, например:

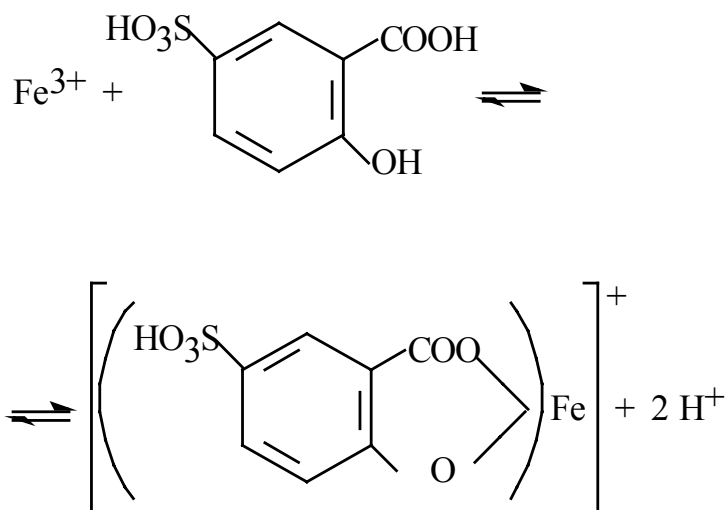


Реакции ионов железа (III), (II)

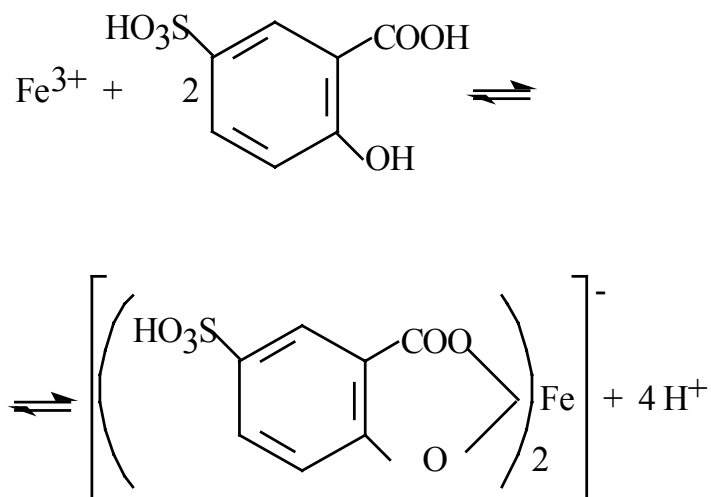
Действие раствора сульфосалициловой кислоты

Катионы железа (III), (II) образуют с сульфосалициловой кислотой комплексы различного цвета в зависимости от pH раствора.

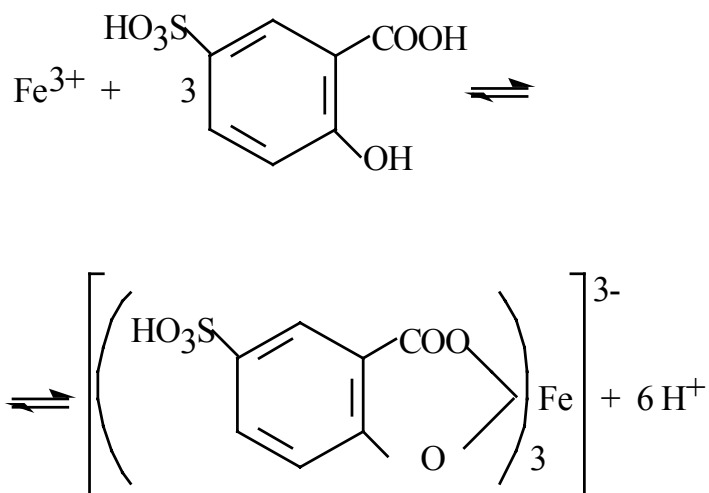
При $\text{pH}=1,8-2,5$ образуется комплекс фиолетового цвета:



При $\text{pH}= 4-8$ образуется комплекс красного цвета:

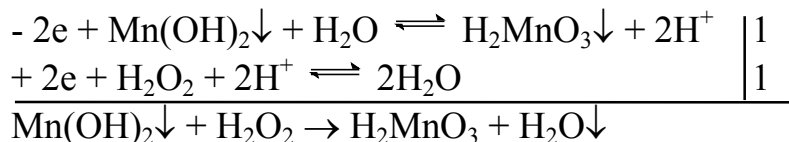


При pH=8-11 образуется комплекс желтого цвета:

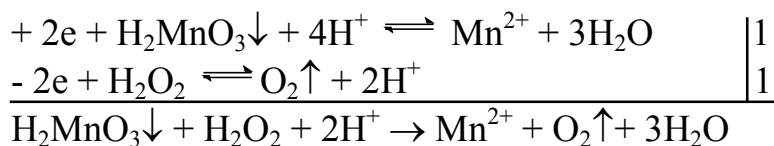


Реакции, протекающие в систематическом ходе анализа при обнаружении ионов марганца

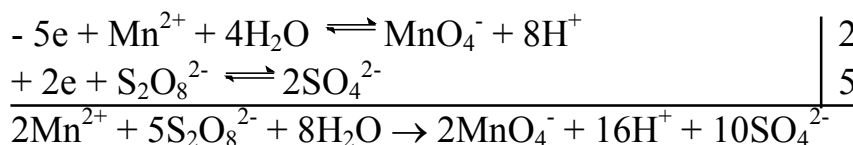
Марганца (II) гидроксид легко окисляется пероксидом водорода, при этом образуется темно-бурый осадок H_2MnO_3 ($\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).



Марганец (IV) восстанавливается также до марганца (II) в сернокислой или азотнокислой среде при действии H_2O_2 :



Сильные окислители, например, персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, окисляют Mn (II) до ионов MnO_4^- , которые окрашивают раствор в красный цвет:



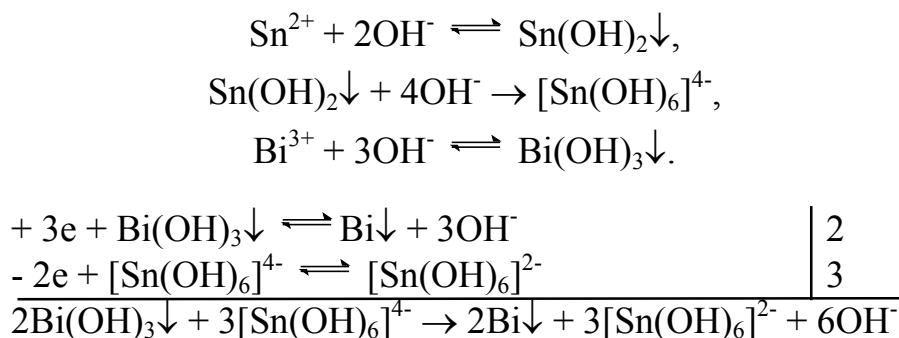
Реакция протекает при нагревании и в присутствии солей серебра (катализатор). Эту реакцию используют для обнаружения ионов марганца (II) в систематическом ходе анализа.

Реакции ионов висмута

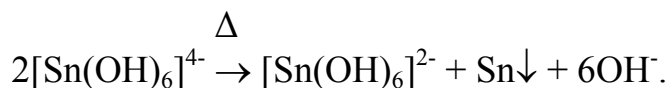
Действие свежеприготовленного натрия гексагидроксостанита (II) $Na_4[Sn(OH)_6]$

При смешивании растворов $SnCl_2$ и избытка $NaOH$ образуются гексагидроксостанит (II)-ионы $[Sn(OH)_6]^{4-}$.

Гексагидроксостанит (II)-ионы восстанавливают ионы Bi^{3+} до металлического висмута черного цвета. Ионы $[Sn(OH)_6]^{4-}$ устойчивы только в щелочных растворах. Катионы висмута в этих условиях образуют белый осадок $Bi(OH)_3$:



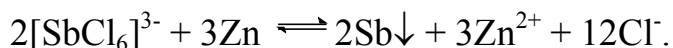
При выполнении реакции обнаружения катионов висмута следует избегать избытка концентрированной щелочи и нагревания, так как в этих условиях может выпасть черный осадок $Sn\downarrow$ вследствие реакции диспропорционирования:



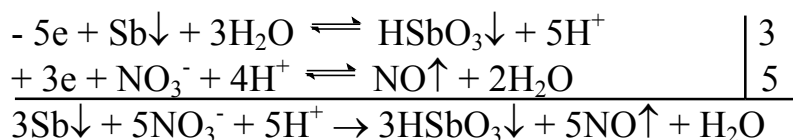
Реакция ионов сурьмы

Действие металлического цинка

Металлический цинк на никелевой пластинке восстанавливает ионы сурьмы (III) и (V) до металлической сурьмы:

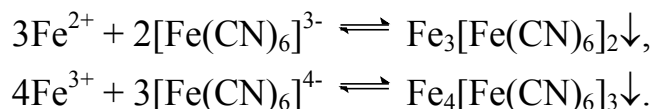


Никелевая пластинка образует с цинком гальваническую пару, в которой положительным электродом является Ni , а отрицательным – Zn . Никель получает электроны, которые отдает ему цинк, и передает их ионам сурьмы, которые восстанавливаются до металла. Осадок металлической сурьмы на никелевой пластинке не растворяется в хлороводородной кислоте, но растворяется в азотной кислоте:



Систематический ход анализа катионов V аналитической группы

Катионы железа (II) и железа (III) обнаруживают дробным методом в отдельных пробах действием растворов калия гексацианоферрата (III) и гексацианоферрата (II) соответственно:



Катионы сурьмы (III) и сурьмы (V) мешают обнаружению всех катионов V аналитической группы. Сурьму (III) окисляют раствором HNO_3 до сурьмы (V), которая выпадает в виде осадка HSbO_3 . Осадок отделяют центрифугированием и растворяют в концентрированной хлороводородной кислоте. Сурьму (V) в растворе обнаруживают действием цинка на никелевой пластинке.

Все катионы V группы, оставшиеся в центрифугате, осаждают в виде соответствующих гидроксидов действием концентрированного раствора аммиака.

Для отделения магния гидроксидов к осадку прибавляют насыщенный раствор аммония хлорида и 3% раствор H_2O_2 . При этом осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ растворяется, а катионы Mn^{2+} окисляются до H_2MnO_3 ($\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Осадок, состоящий из $\text{Fe}(\text{OH})_3$, BiONO_3 , H_2MnO_3 ($\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), отделяют центрифугированием. В центрифугате обнаруживают катионы магния действием раствора натрия гидрофосфата в присутствии аммиачного буферного раствора.

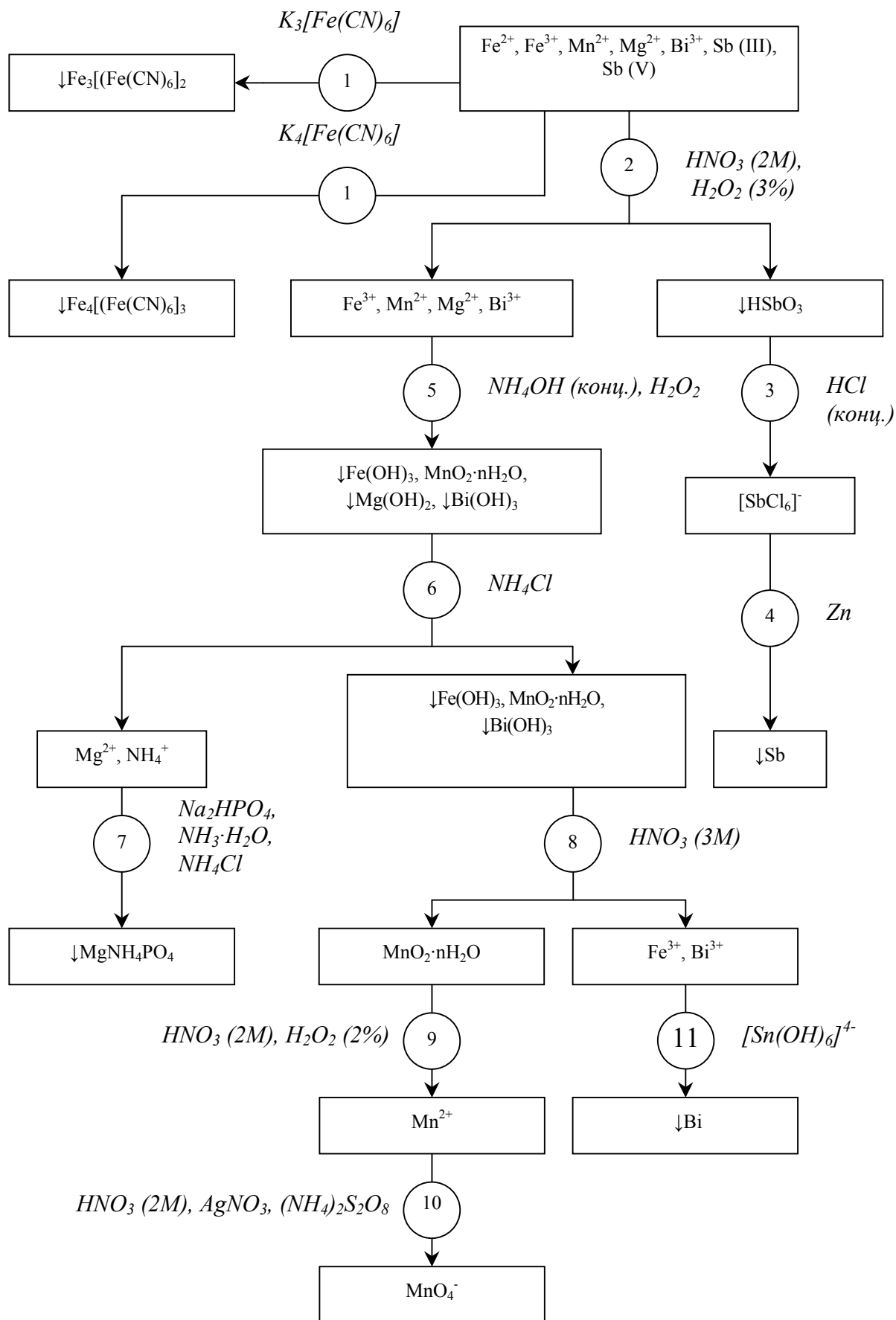
При действии на осадок азотной кислоты гидроксиды железа (III) и висмута растворяются, а H_2MnO_3 ($\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) \downarrow остается в осадке, который отделяют центрифугированием.

В центрифугате катионы висмута обнаруживают действием свежеприготовленного раствора $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

Осадок H_2MnO_3 ($\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) растворяют в азотной кислоте в присутствии H_2O_2 , при этом $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ восстанавливается до Mn^{2+} . Их обнаруживают действием раствора аммония персульфата.

Систематический ход анализа смеси катионов V аналитической группы выполняют в соответствии со схемой.

**СХЕМА СИСТЕМАТИЧЕСКОГО ХОДА АНАЛИЗА
КАТИОНОВ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ**



ЛЕКЦИЯ № 6

ТЕМА: ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. VI АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

ПЛАН

1. Теория образования и строения комплексных соединений
2. Классификация комплексов
3. Равновесия в растворах комплексных соединений
4. Константы нестойкости комплексов
5. Применение метода комплексообразования в химическом анализе
6. Реакции катионов VI аналитической группы
7. Систематический ход анализа катионов VI аналитической группы
8. Систематический ход анализа смеси катионов I-VI аналитических групп

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА И ТЕРМИНЫ

Комплексные соединения
Теория образования и строения комплексных соединений
Координационная связь
Лиганд
Классификация комплексов:
- по характеру электрического заряда
- по типу образования
Равновесия в растворах комплексных соединений
Константа нестойкости
Константа устойчивости
Методы разложения и образования комплексов
Применение комплексных соединений в аналитической химии
Катионы VI аналитической группы
Групповой реагент на VI аналитическую группу катионов
Реакции ионов ртути (II)
Реакции ионов кобальта
Реакции ионов меди
Реакции ионов никеля
Систематический ход анализа катионов VI аналитической группы
Систематический ход анализа смеси катионов I-VI аналитических групп

Теория образования и строения комплексных соединений

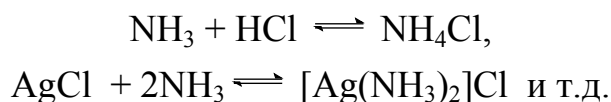
Понятие о валентности, как о свойстве атомов одного элемента вступать в химические связи между собой или с атомами других элементов, возникло в XIX веке в связи с развитием атомно-молекулярной теории, открытием периодического закона химических элементов Д.И. Менделеева (1869 г.), созданием теории строения органических соединений (А.М. Бутлеров, 1861 г.). В конце XIX – начале XX века оно стало общеупотребительным и легло в основу учения о строении химических соединений вообще.

Понятие о валентности развивалось и утверждалось в основном на простейших (атомных) соединениях – оксидах, гидроксидах, простейших солях и т.д. Вскоре выяснилось, что строение многих соединений не укладывается в рамки установившихся представлений о валентности.

Наряду с соединениями обычного типа, таких как AgCl ; CuSO_4 ; HgI_2 и др., были получены соединения и более сложного состава, например, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и др.

Оказалось, что молекулы многих веществ, казалось бы, насыщенные с точки зрения представлений обычной валентности, способны далее соединяться друг с другом, образуя более сложные вещества.

Например:



Попытки объяснить образование этих молекулярных соединений, основываясь на обычных классических представлениях о валентности, оказались неудачными.

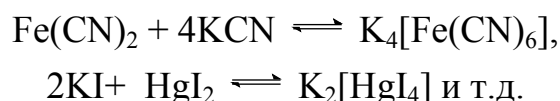
Изучение молекулярных соединений долгое время тормозилось, пока в химию не были введены новые представления о валентной связи, впервые высказанные швейцарским ученым Альфредом Вернером (1893 г.). Они и легли в основу предложенного Вернером учения о комплексных соединениях.

Для объяснения строения соединений высшего порядка А.Вернер ввел в химию понятие о главной и побочной валентности, о так называемой координационной связи, расширив само понятие валентности. Отсюда эта теория получила название координационная.

А.Вернер в своем учении о комплексных соединениях подразделил все химические соединения определенного состава на простые или атомные (соединения первого порядка) и молекулярные (высшего порядка). Молекулярные соединения, устойчивые в водных растворах, не распадающиеся или в малой степени распадающиеся на свои первоначальные компоненты, были объединены в группу комплексных соединений.

У атомов некоторых элементов, соединяющихся с образованием соединений первого порядка, насыщается только обычная (главная) валентность, но не исчерпывается их способность к соединению.

Благодаря «побочной валентности» эти молекулы могут далее реагировать с образованием более сложных соединений. Под побочной валентностью, по Вернеру, понимаются те проявления химического сродства, которые обуславливают взаимное сочетание отдельных простых, способных к самостоятельному существованию, молекул в более сложные. При этом первоначальные молекулы в этих соединениях утрачивают свои свойства и резко изменяют способность к ионизации. Побочной валентностью по этой теории объясняются соединения молекул аммиака NH_3 с кислотами (HCl ; HNO_3 ; H_2SO_4 и др.); молекул многих солей с водой с образованием кристаллогидратов ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и др.); молекул некоторых солей друг с другом:



В большинстве комплексных соединений различают внутреннюю и внешнюю сферы. Например, в комплексном соединении $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ внутреннюю сферу составляет группировка атомов (комплекс) $[\text{HgI}_4]^{2-}$, а внешнюю сферу – K^+ . Центральный атом или ион внутренней сферы называется комплексообразователем, координированные вокруг него молекулы или ионы противоположного знака – лигандами (или аддендами). В формулах комплексных соединений внутреннюю сферу (комплекс) часто заключают в квадратные скобки.

Число аддендов (ионов, молекул), непосредственно связанных во внутренней сфере с комплексообразователем, называют координационным числом. Это число у разных комплексообразователей различно и зависит в основном как от природы комплексообразователя и аддендов, так и от условий образования комплексного соединения.

Наиболее характерными координационными числами у большинства комплексообразователей являются:

	Характерное координационное число
$\text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Cu}^+$	2
$\text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	4
$\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}$	4-6
Sn^{4+}	6
$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	8

Координационное число в химии комплексных соединений имеет большое значение и для данных соединений характерно в той же степени, что и валентность элементов в образовании простых химических соединений.

Лиганды могут занимать в координационной сфере одно или несколько мест, т.е. соединяться с центральным атомом посредством одного или нескольких атомов. По этому признаку различают монодентатные, бидентатные, тридентатные ..., полидентатные лиганды.

Примерами монодентатных лигандов являются ионы Cl^- , F^- , CN^- , OH^- , молекулы H_3N , H_2O , CO и др. К бидентатным относится, например, молекула этилендиамина $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$. Комплексы с полидентатными лигандами называются хелатными.

Классификация комплексов

По характеру электрического заряда различают катионные, анионные и нейтральные комплексы. В приближении ионной модели заряд комплекса представляет собой алгебраическую сумму зарядов образующих его частиц.

Катионный комплекс можно рассматривать как образованный в результате координации вокруг положительного иона нейтральных молекул (H_2O , NH_3 и др.): $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

В анионном комплексе в роли комплексообразователя выступает атом положительной степени окисления (или положительный ион), а лигандами являются атомы отрицательной степени окисления (или анионы): $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$.

Нейтральные комплексы образуются при координации вокруг атома молекул, а также при одновременной координации вокруг положительного иона-комплексообразователя отрицательных ионов и молекул $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Электронейтральные комплексы являются комплексными соединениями без внешней сферы.

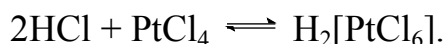
Роль комплексообразователя может играть любой элемент периодической системы. В соответствии со своей химической природой неметаллические элементы обычно дают анионные комплексы, в которых роль лигандов играют атомы наиболее электроотрицательных элементов ($\text{K}[\text{PF}_6]$, $\text{K}_3[\text{PS}_4]$).

Способность к образованию комплексных соединений типичных металлических элементов слабо выражена. Имеющиеся немногочисленные комплексные ионы являются катионными ($[\text{Sr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$).

Амфотерные элементы образуют как катионные, так и анионные комплексы ($[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$).

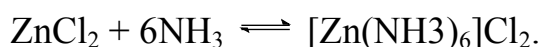
По типу образования комплексные соединения делят на три основные группы:

1) Образованные по типу присоединения, например:



К этой группе относятся галогено-, циано-, родано-, нитро-, кислородсодержащие комплексные соединения.

2) Образованные по типу внедрения, например:



К этой группе относятся аммиакаты и аквакомплексы.

3) Внутрикомплексные соединения, образующиеся при взаимодействии некоторых органических соединений с катионами никеля, кобальта, железа, меди, ртути, свинца, кадмия и др.

Центральный атом внутрикомплексного соединения связан с органическим лигандом силами как главной, так и побочной валентности. Типичным внутрикомплексным соединением является диметилглиоксимат никеля – известное соединение Ni^{2+} с диметилглиоксимом (реактивом Л.А.Чугаева), отличающееся характерной яркой розово-красной окраской. Во внутрикомплексной соли центральный атом (комплексообразователь) связан с органическим лигандом двумя главными и двумя побочными валентностями.

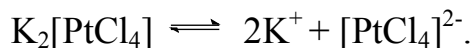
Равновесия в растворах комплексных соединений

В растворах комплексных соединений существует система динамических равновесий, зависящая от характера растворенного вещества и природы растворителя.

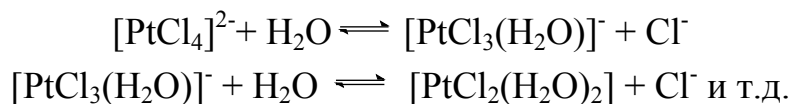
Растворам комплексных соединений, относящихся к электролитам, свойственны динамические ионные равновесия, характерные для электролитов, т.е. комплексные соединения в растворах подвержены первичной электролитической диссоциации.

Не изменяющиеся в концентрированном растворе комплексные соли при разбавлении ведут себя также, как и простые соли, распадаясь на ионы. Это подтверждается изменением электропроводности растворов комплексных соединений.

Например, в водном растворе $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ подвергается первичной электролитической диссоциации согласно уравнению:



Для комплексных ионов характерно наличие в растворах сольватационных равновесий следующего типа:

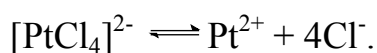


В результате подобных сольватационных процессов, вызываемых обменными реакциями комплексных ионов с молекулами растворителя, возникают гидратированные ионы соответствующих элементов, и в растворе появляются «вымытые» из комплекса ионы или молекулы.

В неводных растворителях роль молекул воды играют молекулы соответствующего растворителя.

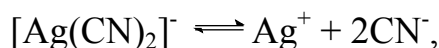
Подобно ступенчатой диссоциации электролитов, первые ступени сольватационного равновесия и отвечающего ему кислотно-основного равновесия более резко выражены, чем последующие.

Комплексные ионы в растворах подвергаются также вторичной электролитической диссоциации, ее рассматривают вне связи с сольватационными процессами и изображают в виде общепринятых простых уравнений электролитической диссоциации:



Константы нестойкости комплексов

Зная концентрацию комплексного иона, например $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, и определив концентрацию свободных ионов металла $[\text{Ag}^+]$ и лигандов $[\text{CN}^-]$, можно найти числовую величину константы динамического равновесия, отвечающего вторичной электролитической диссоциации комплекса. Такого рода константы называют *константами нестойкости*, обратные им величины называют *константами устойчивости*. Применяв закон действия масс к равновесной системе:



получим:

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-},$$

где: $K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}$ – константа нестойкости.

С учетом активностей это уравнение можно представить следующим образом:

$$\frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{CN}^-}^2}{a_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}} = K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}.$$

Чем меньше величина константы нестойкости, тем устойчивее комплекс.

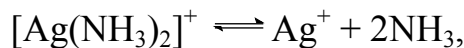
Зная величину константы нестойкости данного комплексного иона, можно вычислить концентрацию комплексообразователя и лиганда.

Числовые значения констант нестойкости некоторых комплексных ионов приводятся в справочниках.

Пример 1. Вычислить концентрацию комплексообразователя и лиганда в 1 М растворах $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и сравнить полученные результаты.

Решение: а) Для $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Если обозначим $[\text{Ag}^+]$ через x , то согласно уравнению:



можем написать:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 1 - x; [\text{Ag}^+] = x; [\text{NH}_3] = 2x.$$

Подставим в выражение константы нестойкости значения концентраций комплексообразователя $[\text{Ag}^+]$ и лиганда $[\text{NH}_3]$:

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{x(2x)^2}{1-x} = K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,89 \cdot 10^{-8}.$$

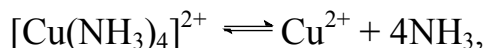
В силу того, что $[Ag^+]$ в растворе слабого электролита очень мала по сравнению с концентрацией комплексного иона, можно значение $1-x$ приравнять к 1. Тогда получим:

$$4x^3 = 5,89 \cdot 10^{-8},$$

$$x = [Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{5,89 \cdot 10^{-8}}{4}} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3,$$

$$[NH_3] = 2x = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

б) Для $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$



можем написать:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} = 1-x; [Cu^{2+}] = x; [NH_3] = 4x,$$

$$\frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = \frac{x(4x)^4}{1-x} = K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 9,33 \cdot 10^{-13},$$

$$256x^5 = 9,33 \cdot 10^{-13},$$

$$x = [Cu^{2+}] = \sqrt[5]{\frac{9,33 \cdot 10^{-13}}{256}} \approx 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3,$$

$$[NH_3] = 4x = 4 \cdot 8,5 \cdot 10^{-3} = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

Сопоставляя результаты, полученные для $[Ag(NH_3)_2]^+$ и $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, можно отметить, что концентрация комплексообразователей в обоих растворах приблизительно одинакова:

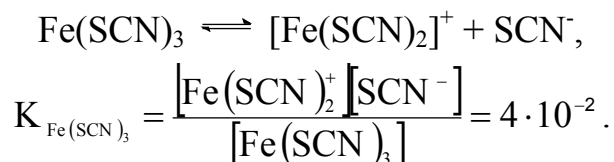
$$[Ag^+] = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3,$$

$$[Cu^{2+}] = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

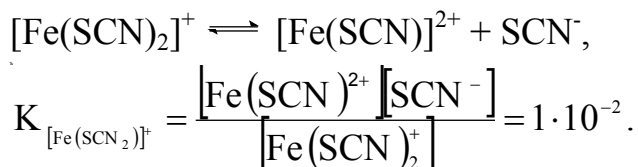
Концентрация лиганда в растворе медно-аммиачного комплекса превышает таковую в серебряно-аммиачном комплексе приблизительно в 100 раз.

Ниже приводятся величины констант нестойкости роданидных комплексов железа, имеющих большое значение в аналитической химии.

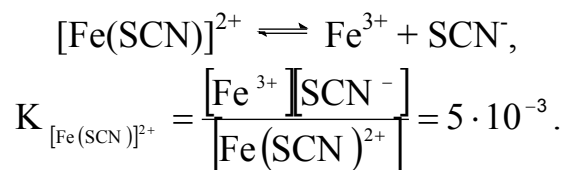
Для первой ступени:



Для второй ступени:

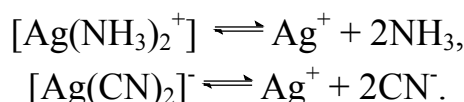


Для третьей ступени:



На основании констант нестойкости можно сделать заключение, что прочность различных комплексов не одинакова.

Электролитическая диссоциация $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ протекает по уравнению:



Применив закон действия масс к этим равновесным системам, получим:

$$K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,89 \cdot 10^{-8},$$
$$K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1 \cdot 10^{-21}.$$

Сравнение величин K_n показывает, что более устойчивым является $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, константа нестойкости которого во много раз меньше константы нестойкости $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Из уравнений констант нестойкости комплексов можно сделать следующие практические выводы:

1. Электролитическая диссоциация комплексного иона уменьшается при добавлении избытка комплексообразующего агента, связывающего данный ион в комплексное соединение. Так, электролитическая диссоциация $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ затрудняется при увеличении концентрации аммиака в растворе.
2. Усиления электролитической диссоциации комплекса можно достигнуть при уменьшении концентрации реагента, связывающего ион в комплексное соединение.

Методы разложения и образования комплексов, применяемых в аналитической химии

Чтобы разрушить комплексный ион, нужно либо ослабить, либо свести к минимуму способность центрального иона к комплексообразованию, либо усилить диссоциацию комплекса.

Комплексообразующую способность центрального иона можно ослабить или свести к минимуму путем уменьшения его положительной или отрицательной степени окисления, восстановлением его подходящим восстановителем или окислением соответствующим окислителем.

Усилить диссоциацию комплексного соединения можно уменьшением концентрации ионов или молекул, окружающих центральный ион.

Этого достигают различными приемами в зависимости от характера ионов и их свойств:

- разбавлением раствора комплексного соединения (разложение $\text{H}[\text{PbCl}_3]$);
- нагреванием (разрушение аммиакатов);
- подкислением (разрушение тиосульфатов);
- подщелачиванием (разложение кислых комплексов);
- окислением (разрушение окисляемых комплексов);
- восстановлением (разложение восстанавливаемых комплексов) и т.д.

При количественном осаждении какого-либо иона не следует прибавлять слишком большой избыток осаждающего реактива, т.к. это приводит к образованию комплексов.

Применение метода комплексообразования в химическом анализе

Использование комплексных соединений для осаждения малорастворимых осадков

Многие комплексные ионы отличаются высокой устойчивостью. Кроме того, большое число комплексных соединений имеет характерную окраску. Эти свойства комплексных соединений широко используют в качественном и количественном анализе. Ряд катионов обнаруживают путем образования комплексных соединений:

K^+ – в виде желтого осадка $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$,
 Fe^{2+} – в виде синего осадка $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$,
 Fe^{3+} – в виде синего осадка $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ и т.д.

Использование комплексообразования для маскировки ионов

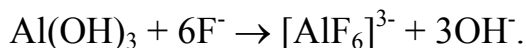
Метод комплексообразования широко применяют для маскировки мешающих ходу анализа ионов. Например, с целью устранения мешающего влияния катионов Fe^{3+} их маскируют добавлением в анализируемый раствор фосфорной кислоты, фторида аммония, оксалата или тартрата натрия, с которыми Fe^{3+} образует прочные комплексные ионы $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3]^{3-}$.

Использование комплексообразования для растворения нерастворимых веществ

Часто комплексообразование используется в химическом анализе для растворения осадков, нерастворимых в воде, кислотах и щелочах.

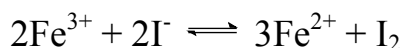
Например, используя комплексообразование, можно разделить смесь нерастворимых галогенидов серебра.

Данный метод применяется в тех случаях, когда необходимо изменить кислотно-основные свойства соединений. Так, например, можно увеличить щелочность раствора $\text{Al}(\text{OH})_3$ при добавлении к нему фторид-ионов. Это происходит вследствие образования прочного комплекса $[\text{AlF}_6]^{3-}$ и освобождения OH^- :



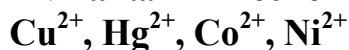
Комплексообразование может быть использовано с целью изменения окислительно-восстановительных свойств соединений. При уменьшении концентрации окислителя или восстановителя вследствие комплексообразования соответственно уменьшается их окислительное или восстановительное действие.

Например, при добавлении в раствор PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- равновесие реакции:



сдвигается справа налево вследствие образования комплексных ионов железа $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

Катионы VI аналитической группы



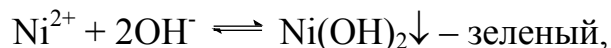
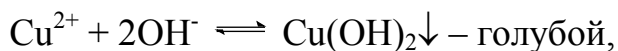
Общая характеристика группы

К VI аналитической группе относятся катионы d-элементов Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , электронная структура которых характеризуется наличием свободных d-орбиталей. Поэтому для катионов VI аналитической группы характерны реакции комплексообразования. Большинство соединений катионов VI аналитической группы хорошо растворимы в воде (сульфаты, хлориды, нитраты, ацетаты и др.). Нерастворимы гидроксиды, карбонаты, фосфаты. Групповым реагентом на VI аналитическую группу является концентрированный раствор аммиака, образующий с катионами VI группы растворимые аммиачные комплексы. Дальнейший ход анализа основан на разрушении этих комплексов действием 6M раствора серной кислоты, осаждении сульфидов Cu (I), Hg^{2+} действием кристаллического натрия тиосульфата и различной растворимости этих сульфидов в азотной кислоте и бромной воде. Определение катионов VI аналитической группы основано на использовании реакций комплексообразования и окисления-восстановления. Все катионы VI аналитической группы (за исключением Hg^{2+}) окрашены и образуют окрашенные соединения.

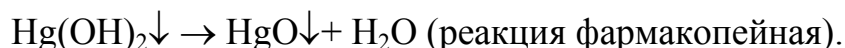
Реакции катионов VI аналитической группы

1. Действие раствора натрия или калия гидроксидов

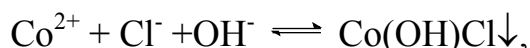
Растворы NaOH или KOH с катионами VI аналитической группы образуют окрашенные гидроксиды:



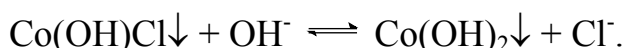
быстро переходящий в желтый вследствие реакции разложения $\text{Hg}(\text{OH})_2$:



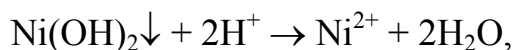
Катионы кобальта образуют со щелочами осадок основной соли, например:



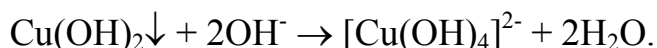
который в избытке щелочи превращается в гидроксид розового цвета:



Все гидроксиды катионов VI аналитической группы растворяются в кислотах, например:

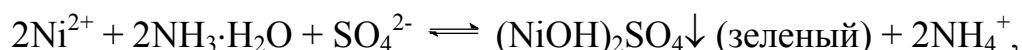
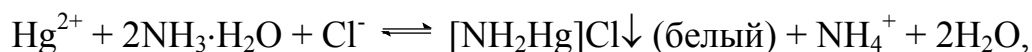
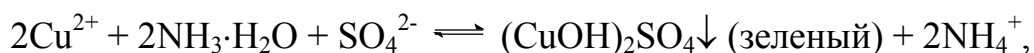


а $\text{Cu}(\text{OH})_2$ частично растворяется в избытке концентрированной щелочи:



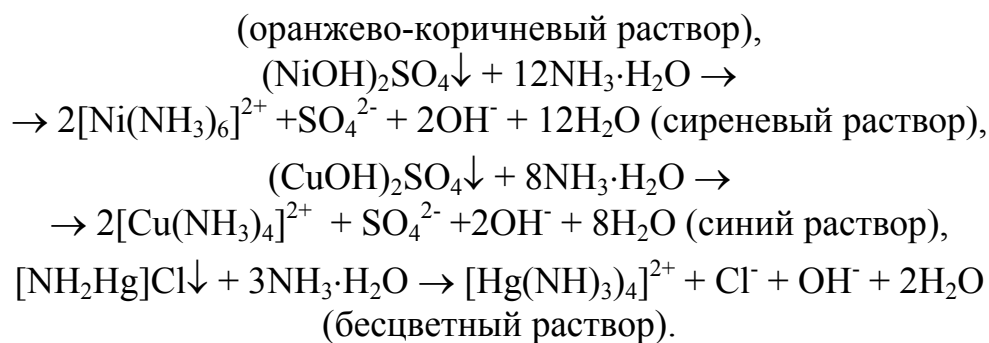
2. Действие раствора аммиака

Водный раствор аммиака, если его прибавить в небольшом количестве, образует с катионами VI аналитической группы основные соли или амидосоединения.



При добавлении избытка аммиака основные соли и амидосоединения катионов VI аналитической группы растворяются с образованием аммиачных комплексов:



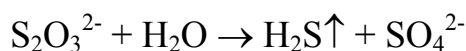


При действии кислот аммиачные комплексы катионов VI аналитической группы разрушаются, например:



3. Действие натрия тиосульфата

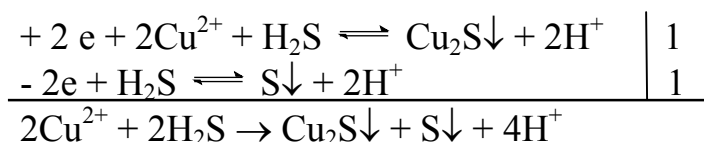
Катионы Cu^{2+} и Hg^{2+} образуют в подкисленных растворах с натрия тиосульфатом при нагревании осадки меди (I) и ртути (II) сульфидов. Это связано с тем, что при гидролизе $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:



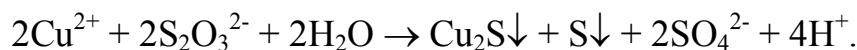
образуется сероводород в количестве, достаточном только для образования меди (I) и ртути (II) сульфидов, что обусловлено низкими значениями их произведений растворимости:

$$\text{PP}(\text{Cu}_2\text{S}) = 2,5 \cdot 10^{-48}, \text{PP}(\text{HgS}) = 1,5 \cdot 10^{-52}.$$

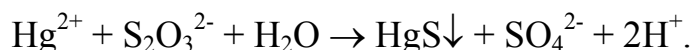
Сероводород вначале восстанавливает ионы Cu^{2+} до Cu^+ :



Суммарное уравнение реакции:

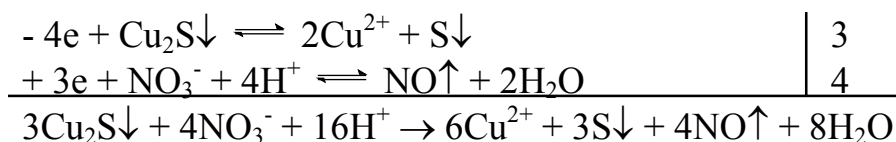


С катионами ртути (II) реакция протекает по уравнению:



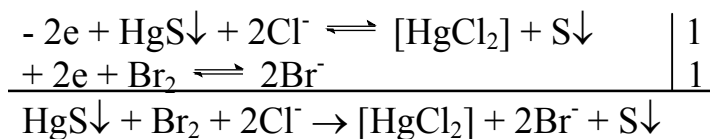
Действием тиосульфат-ионов отделяют катионы Cu^{2+} и Hg^{2+} от других катионов VI аналитической группы.

Меди (I) сульфид в отличие от HgS растворяется при нагревании в разведенной азотной кислоте:



С помощью этой реакции отделяют Cu_2S от HgS .

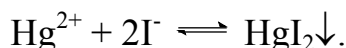
$\text{HgS}\downarrow$ растворяется в бромной воде в присутствии хлороводородной кислоты, которая связывает Hg^{2+} в комплекс $[\text{HgCl}_2]$:



Реакции ионов ртути (II)

1. Действие раствора калия йодида

Калия йодид образует с Hg^{2+} осадок оранжево-красного цвета:



Осадок растворяется в избытке реагента с образованием комплексного аниона:

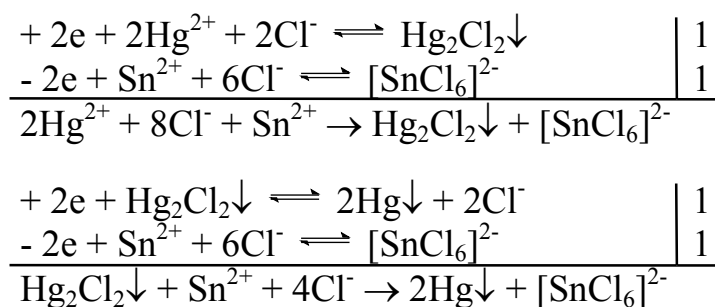


Условия проведения реакции.

1. Реакцию следует проводить при $\text{pH} < 7$.
2. Cu^{2+} , Bi^{3+} и Ag^+ и другие должны быть предварительно удалены.
3. Окислители (например, MnO_4^- , CrO_4^{2-} , Fe^{3+}), окисляющие I^- , должны отсутствовать.

2. Действие раствора олова (II) хлорида

Раствор олова (II) хлорида восстанавливает Hg^{2+} до Hg (I), а в избытке реактива – до $\text{Hg}\downarrow$. Поэтому осадок в начале реакции белый ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$), а затем чернеет вследствие образования мелкодисперсной металлической ртути:



Эту реакцию используют для определения ионов ртути (II).

Условия проведения реакции.

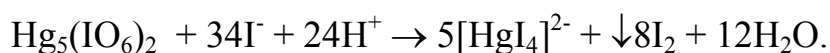
1. Реакцию следует проводить при $\text{pH} < 7$. В щелочной среде выделяются осадки гидроксида олова и оксида ртути; в аммиачной среде – осадки меркураммония хлорида и гидроксида олова; в нейтральной среде происходит гидролиз хлорида олова, что

приводит к помутнению раствора вследствие образования основной соли $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$.

2. Сильные окислители, окисляющие Sn^{2+} до $\text{Sn}(\text{IV})$, должны отсутствовать.
3. Катионы, образующие с хлоридами малорастворимые осадки (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}), должны быть предварительно удалены.
4. Реакцию следует проводить со свежеприготовленным раствором SnCl_2 .

Другие реакции. Ионы Hg^{2+} осаждают также в виде HgS (черный), HgCrO_4 (желтый), $\text{Hg}_5(\text{IO}_6)_2$ (белый), $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$ (белый), $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (розовый).

Реакция образования $\text{Hg}_5(\text{IO}_6)_2$ имеет большое значение и применяется в количественном анализе. При взаимодействии образовавшегося осадка в кислой среде с KI выделяется свободный йод:



Выделившийся йод вызывает посинение крахмальной индикаторной бумаги, а также обесцвечивается тиосульфатом.

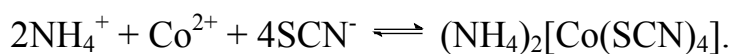
Реакция образования осадка розового цвета тетроданодиаминохромата ртути (II), получаемого при действии соли Рейнеке $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в азотнокислом растворе на Hg^{2+} , применяется в весовом анализе.

Кроме того, известно большое число реакций Hg^{2+} с органическими реагентами: дефинилкарбазидом, дефинилкарбазоном, дитизоном и др.

Реакции ионов кобальта

Действие раствора аммония тиоцианата

Аммония тиоцианат образует с катионами кобальта комплексное соединение синего цвета:



Для увеличения чувствительности реакции к полученному раствору добавляют смесь 0,5 мл диэтилового эфира с 0,5 мл амилового спирта. При взбалтывании с органическими растворителями роданидный комплекс растворяется в них и всплывает над водой, окрашивая верхний слой в интенсивно синий цвет.

Условия проведения реакции.

1. Реакцию следует проводить в слабокислой среде ($\text{pH} = 4 - 5$).
2. Раствор NH_4SCN должен быть концентрированным (лучше пользоваться кристаллической солью).
3. При добавлении кристаллического NH_4SCN содержимое пробирки сильно взбалтывают, пока вся соль не растворится.
4. Ионы никеля не мешают реакции.

5. Присутствие Fe^{3+} приводит к образованию окрашенного в кроваво-красный цвет $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, маскирующего синюю окраску $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, поэтому реакцию в присутствии Fe^{3+} проводят, применяя винную или щавелевую кислоту, фториды щелочных металлов, фосфорную кислоту и др., образующую с Fe^{3+} бесцветные комплексные соединения.

Реакции ионов меди

1. Реакция с гидроксидом аммония

При действии на Cu^{2+} разбавленного раствора аммиака выпадает синезеленый осадок основной соли меди:



При действии избытка раствора аммиака появляется интенсивно синее окрашивание, вызываемое образованием комплексных ионов:

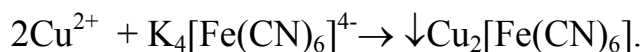


Условия проведения реакции.

1. Реакцию следует проводить при $\text{pH} \geq 9$.
2. Ионы, реагирующие с гидроксидом аммония так же, как Cu^{2+} , особенно Ni^{2+} и Co^{2+} , мешают проведению реакции.
3. Восстановители (SnCl_2 , формальдегид и мышьяковистая кислота), восстанавливающие в аммиачной среде Cu^{2+} в Cu^+ , должны отсутствовать.
4. Соли аммония препятствуют осаждению основной соли меди, но не мешают образованию аммиаката.

2. Реакция с гексацианоферратом (II) калия

Катионы меди при взаимодействии с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образуют красный осадок гексацианоферрата меди:



Условия проведения реакции.

1. Реакцию следует проводить при $\text{pH} \leq 7$. В аммиачной среде образуется растворимый аммиачный комплекс. В растворе KOH или NaOH образуется гидроксид меди.
2. Ионы, образующие с реактивом цветные осадки (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), должны быть предварительно удалены или связаны в устойчивые комплексные соединения.
3. Окислители, окисляющие $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, должны отсутствовать.

4. Восстановители, переводящие Cu^{2+} в Cu^+ , должны быть предварительно окислены.
5. Комплексообразующие реагенты типа KCN мешают реакции.

Другие реакции.

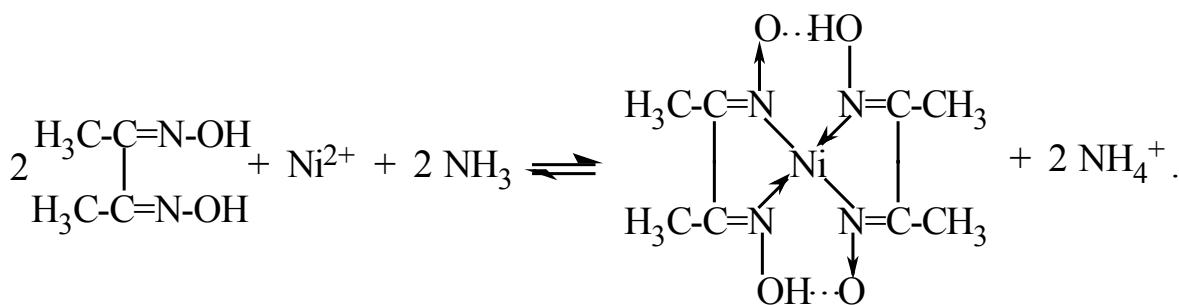
Ионы меди (II) также открывают в виде CuS (черный), $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] \cdot \text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (фиолетовый), $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ (голубой).

Кроме того известно большое число реакций Cu^{2+} с органическими реагентами: рубеановодородной кислотой, купферроном, бензоинноксимом, салицилальдоксимом, о-толидином и тиоцианатом аммония, 1,2-диаминоантрахинон-3-сульфокислотой и др.

Реакции ионов никеля

Действие реактива Чугаева (диметилглиоксима)

Реактив Чугаева в аммиачной среде образует с катионами никеля красный осадок внутрикислотной соли:



Условия проведения реакции.

1. Реакцию следует проводить при $\text{pH} = 8$, что соответствует слабоаммиачному раствору.
2. Железо (II) вызывает также красное окрашивание, поэтому реакция Чугаева дает бесспорные результаты лишь в отсутствие Fe^{2+} . Необходимо окислить Fe^{2+} до Fe^{3+} пероксидом водорода, HNO_3 или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и перевести в комплекс Fe^{3+} с помощью винной кислоты.
3. Присутствие небольших количеств ионов кобальта не мешает открытию ионов никеля.
4. В присутствии Fe^{3+} , чтобы предотвратить образование в аммиачном растворе гидроксида железа, к анализируемому раствору предварительно добавляют NaF для связывания Fe^{3+} в $[\text{FeF}_6]^{3-}$.
5. Ионы меди должны быть удалены, так как при их взаимодействии с диметилглиоксимом появляется буро-красное окрашивание, а с аммиаком – синее.
6. Чувствительность реакции значительно повышается в присутствии окислителей: брома, йода, персульфата и др. Продукт окисления неустойчив, поэтому окислители и затем водный раствор аммиака

прибавляют уже к готовой смеси растворов соли никеля и диметилглиоксима, в присутствии большого избытка сильных окислителей окрашенное соединение разрушается.

Систематический ход анализа катионов VI аналитической группы

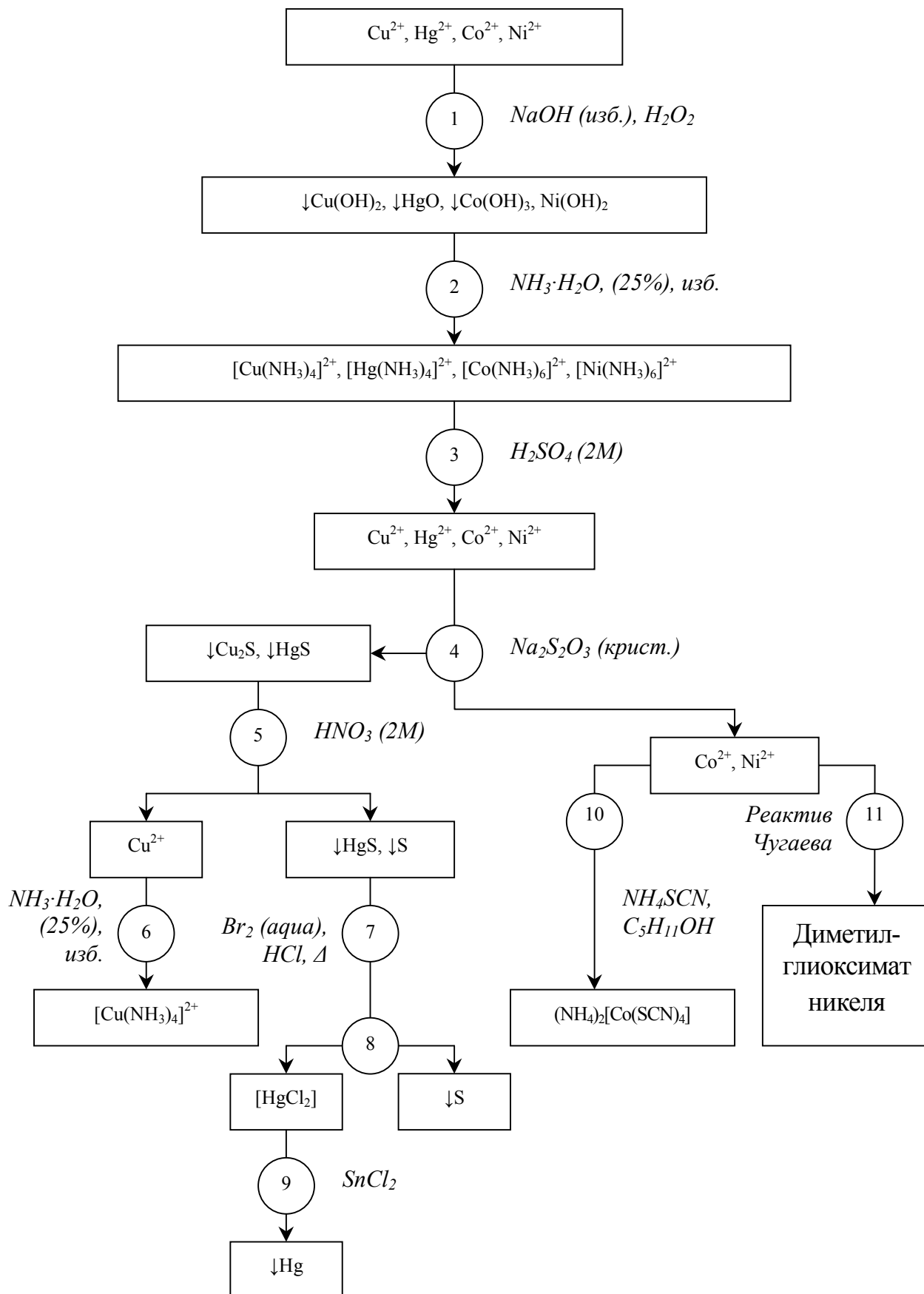
Групповой реагент на катионы VI аналитической группы – избыток концентрированного раствора аммиака, с которым они образуют растворимые в воде стойкие комплексные соединения (аммиакаты). Их разрушают действием раствора серной кислоты. Действием натрия тиосульфата ионы Cu^{2+} и Hg^{2+} отделяют от других катионов VI аналитической группы в виде $\text{Cu}_2\text{S}\downarrow$ и $\text{HgS}\downarrow$.

После отделения этого осадка в центрифуге дробным методом определяют ионы Co^{2+} и Ni^{2+} , а к осадку прибавляют раствор разведенной азотной кислоты и нагревают. При этом растворяется лишь Cu_2S с окислением Cu (I) до Cu (II). После центрифугирования в центрифуге определяют медь (II) действием раствора аммиака.

Осадок $\text{HgS}\downarrow$ растворяют в бромной воде, а после отделения осадка серы центрифугированием в центрифуге определяют Hg^{2+} действием раствора SnCl_2 .

Систематический ход анализа смеси катионов VI аналитической группы осуществляют в соответствии со схемой 1.

**СХЕМА СИСТЕМАТИЧЕСКОГО ХОДА АНАЛИЗА
КАТИОНОВ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ В ПРИСУТСТВИИ
КАТИОНОВ ДРУГИХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП**



Анализ смеси катионов

Систематический ход анализа смеси катионов I-VI аналитических групп

При анализе смеси катионов шести аналитических групп встречаются два типа задач: анализ смесей без осадков и анализ смесей с осадком, который, возможно, содержит осадки: AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , BaSO_4 , SrSO_4 , SbOCl , BiOCl и др.

Анализ смеси необходимо начинать с предварительных испытаний и наблюдений: цвет, запах, окраска пламени, отношение к воде, уксусной и минеральным кислотам, нагревание, определение рН среды и т.д. Это позволяет сделать предварительные выводы о наличии некоторых катионов в смеси. Низкие значения рН указывают на возможное присутствие в растворе свободных кислот или катионов, которые сильно гидролизуются, например, Bi^{3+} , Hg^{2+} и др. Щелочная среда раствора указывает на то, что в смеси отсутствуют катионы, например, Cu^{2+} , Co^{2+} и др., которые образуют гидроксиды, не растворимые в воде.

После проведения предварительных испытаний и наблюдений выполняют систематический анализ.

Анализ смеси катионов I-VI аналитических групп без осадка

Катионы NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} обнаруживают дробными реакциями в отдельных порциях анализируемого раствора действием раствора NaOH при нагревании, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ соответственно. Ионы аммония и катионы II-VI аналитических групп необходимо удалить из анализируемого раствора, т.к. они мешают обнаружению ионов K^+ и Na^+ .

Для обнаружения ионов Na^+ к отдельной порции раствора прибавляют KOH или K_2CO_3 и нагревают до полного удаления аммиака. Осадок отделяют центрифугированием и в дальнейшем анализе не используют. Центрифугат нейтрализуют уксусной кислотой (при необходимости упаривают), охлаждают и обнаруживают ионы натрия действием растворов $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ или $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$.

Для обнаружения ионов K^+ к отдельной порции анализируемого раствора прибавляют NaOH или Na_2CO_3 и нагревают до полного удаления аммиака. Осадок отделяют центрифугированием и в дальнейшем анализе не используют. Центрифугат нейтрализуют уксусной кислотой (при необходимости упаривают), охлаждают и обнаруживают ионы калия действием растворов $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ или микрокристаллоскопической реакцией с $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$.

Катионы II аналитической группы осаждают из исходного раствора действием 2М раствора HCl в виде нерастворимых хлоридов (AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2). Осадок отделяют центрифугированием и анализируют в соответствии с систематическим ходом анализа смеси катионов II аналитической группы.

Центрифугат содержит катионы I, III-VI аналитических групп. К центрифугату прибавляют раствор 1М H_2SO_4 и этанола, при этом образуется осадок (BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4). Его отделяют центрифугированием, промывают растворами аммония ацетата или щелочи до полного удаления катионов Pb^{2+} и анализируют в соответствии с систематическим ходом анализа смеси катионов III аналитической группы.

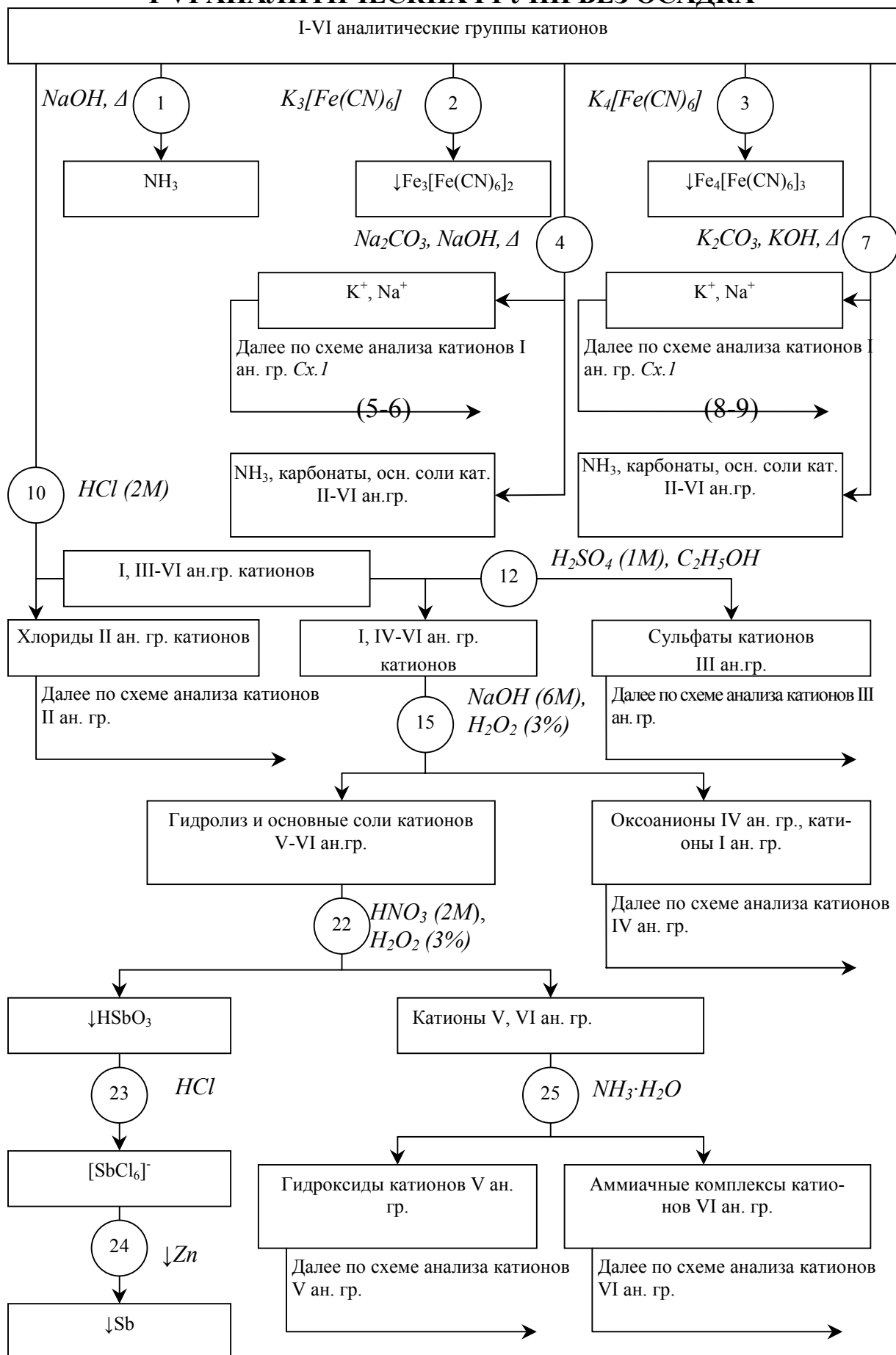
Из центрифугата, содержащего катионы I, IV-VI аналитических групп, отделяют катионы IV аналитической группы от смеси катионов V-VI групп действием группового реагента (избыток 6М NaOH , 3% раствор H_2O_2). Катионы IV группы остаются в растворе в виде гидроксокомплексов и оксоанионов, а катионы V-VI групп образуют осадки соответствующих оксидов, гидроксидов и основных солей. Осадок отделяют центрифугированием. Центрифугат анализируют в соответствии с систематическим ходом анализа смеси катионов IV аналитической группы.

Для отделения ионов Sb (V) от других катионов V, VI аналитических групп на осадок действуют 2М раствором HNO_3 и 3% H_2O_2 . При этом осадки других катионов V, VI аналитических групп растворяются, $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{OH})_3$ восстанавливаются до Mn^{2+} и Co^{2+} , а Sb (V) остается в виде осадка HSbO_3 . Осадок HSbO_3 отделяют центрифугированием и анализируют в соответствии с систематическим ходом анализа смеси катионов V аналитической группы.

Для разделения катионов V и VI аналитических групп к центрифугату прибавляют избыток концентрированного раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при этом катионы V аналитической группы образуют осадок соответствующих гидроксидов и основных солей, а катионы VI группы остаются в растворе в виде аммиакатов. Дальнейший анализ осадка и раствора осуществляют в соответствии со схемой хода анализа смеси катионов V и VI аналитических групп соответственно.

Смесь без осадка катионов I-VI аналитических групп анализируют в соответствии со схемой 2.

СХЕМА АНАЛИЗА СМЕСИ КАТИОНОВ I-VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП БЕЗ ОСАДКА



Анализ смеси катионов I-VI аналитических групп с осадком

Катионы I аналитической группы обнаруживают в исходной смеси в соответствии с систематическим ходом анализа смеси катионов I аналитической группы (см. анализ смеси катионов без осадка). Затем ко второй порции исходной смеси последовательно прибавляют концентрированный раствор HCl (до pH~2), этанол и раствор 2M H₂SO₄. При этом в осадке остаются AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂, PbSO₄, BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄, а в раствор переходят катионы I, IV-VI аналитических групп. Осадок отделяют от раствора центрифугированием и анализируют осадок и центрифугат.

Из осадка первыми отделяют Pb²⁺-ионы, для этого его обрабатывают горячей водой и центрифугируют. В центрифугате катионы Pb²⁺ обнаруживают действием растворов KI или K₂CrO₄. Если катионы Pb²⁺ присутствуют, то осадок промывают горячей водой до отрицательной пробы на ионы Pb²⁺ в промывной жидкости.

На оставшийся осадок действуют концентрированным раствором аммиака. При этом AgCl↓ растворяется с образованием комплексного катиона [Ag(NH₃)₂]⁺, а Hg₂Cl₂↓ превращается в смесь NH₂HgCl↓ + Hg↓ черного цвета. Почернение осадка свидетельствует о присутствии катионов Hg₂²⁺. Осадок отделяют центрифугированием и в центрифугате обнаруживают Ag⁺ действием раствора HNO₃.

Для отделения смеси HgNH₂Cl↓ + Hg↓ осадок обрабатывают бромной водой при нагревании в присутствии HCl. При этом смесь HgNH₂Cl↓+Hg↓ растворяется. Образовавшийся раствор отделяют центрифугированием и отбрасывают. В оставшемся осадке – сульфаты катионов III аналитической группы BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄ и PbSO₄.

Для отделения PbSO₄ осадок обрабатывают 30% раствором CH₃COONH₄ или избытком раствора NaOH при нагревании, охлаждают и центрифугируют. Операцию повторяют несколько раз до отрицательной пробы на ионы Pb²⁺ в центрифугате.

Оставшийся осадок анализируют в соответствии с систематическим ходом анализа смеси катионов III аналитической группы.

Центрифугат, содержащий катионы I, IV-VI аналитических групп, делят на 3 части: в первой открывают катионы Fe²⁺ действием раствора K₃[Fe(CN)₆]; во второй – катионы Fe³⁺ раствором K₄[Fe(CN)₆]; в третьей порции отделяют катионы IV аналитической группы от смеси катионов V-VI групп действием группового реагента (избыток 6M NaOH, 3% раствор H₂O₂). Катионы IV группы остаются в растворе в виде гидроксокомплексов и оксоанионов, а катионы V-VI групп образуют нерастворимые соединения – оксиды, гидроксиды и основные соли. Осадок отделяют

центрифугированием. Центрифугат анализируют в соответствии с систематическим ходом анализа смеси катионов IV аналитической группы.

Для отделения ионов Sb (V) от других катионов V, VI аналитических групп на осадок действуют 2М раствором HNO₃ и 3% H₂O₂. При этом осадки других катионов V, VI аналитических групп растворяются, MnO₂·nH₂O и Co(OH)₃ восстанавливаются до Mn²⁺ и Co²⁺, а Sb (V) остается в виде осадка HSbO₃. Осадок HSbO₃ отделяют центрифугированием и анализируют в соответствии с систематическим ходом анализа смеси катионов V аналитической группы.

Для разделения катионов V и VI аналитических групп к центрифугату прибавляют избыток концентрированного раствора NH₃·H₂O. При этом катионы V аналитической группы образуют осадок соответствующих оксидов, гидроксидов и основных солей, а катионы VI группы остаются в растворе в виде аммиакатов. Дальнейший анализ осадка и раствора выполняют по схеме систематического хода анализа смеси катионов V и VI аналитических групп соответственно.

ЛЕКЦИЯ № 7

ТЕМА: АНИОНЫ

ПЛАН

I. Классификация анионов

II. Анализ анионов

1. Групповые пробы на анионы:

- а) проба на анионы I группы
- б) проба на анионы II группы
- в) пробы на анионы-окислители
- г) пробы на анионы восстановители
- д) пробы на анионы нестойких кислот

III. Реакции обнаружения анионов I, II, III аналитических групп

IV. Особые случаи в анализе анионов

- 1. Анализ смеси NO_3^- , NO_2^-
- 2. Анализ смеси S^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
- 3. Анализ смеси Cl^- , Br^- , I^-
- 4. Анализ CH_3COO^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, F^- в сухом остатке

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА И ТЕРМИНЫ

Групповой реагент

Проба на анионы-окислители

Проба на анионы восстановители

Проба на анионы нестойких кислот

Систематический ход анализа

Содовая вытяжка

В отличие от катионов анионы в большинстве случаев друг другу не мешают и могут быть обнаружены в отдельных порциях раствора дробным путем в любой последовательности. Однако, это не значит, что их обнаружение представляет собой более легкую задачу, чем обнаружение катионов. Порой открытие анионов является очень сложной задачей, например, если в анализируемом веществе находятся одновременно анионы-окислители и восстановители, которые могут реагировать между собой при растворении веществ, и в др. случаях.

Вообще анализ анионов разработан значительно хуже, чем катионов. Несмотря на то, что многие анионы можно обнаружить дробным путем, для упрощения анализа их все-таки принято делить на группы. Единого принципа деления анионов на группы нет. Различные авторы в основу деления анионов на группы берут различные свойства. Однако, в большинстве случаев классификация анионов основывается на различии в растворимости солей бария и серебра соответствующих анионов. Этот способ классификации предложен немецким ученым Бунзеном в 1878 г. В соответствии с таким способом классификации все анионы делят на следующие группы:

I группа анионов: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, F^- , SiO_3^{2-} , BO_2^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$.

II группа анионов: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} .

III группа анионов: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- .

Групповым реагентом анионов I-ой группы является бария хлорид в нейтральной или слабощелочной среде. В этих условиях все анионы I-ой группы образуют с катионами Ba^{2+} трудно растворимые в воде соли, которые, за исключением BaSO_4 , растворяются в разведенной соляной кислоте. Анионы I-ой группы (кроме F^- и SO_4^{2-}) дают осадки также с ионами Ag^+ , которые, однако, растворяются в разведенной азотной кислоте и серной кислоте.

Анионы II-ой группы в отличие от анионов I-ой группы образуют с катионами Ag^+ осадки, нерастворимые в разведенной азотной кислоте (Ag_2S , растворяется в разведенной азотной кислоте при нагревании). Поэтому групповым реагентом анионов II-ой группы является серебра нитрат (AgNO_3) в присутствии разведенной азотной кислоты.

С катионами Ba^{2+} анионы II-ой группы осадков не образуют, т.к. эти соли хорошо растворимы в воде.

Анионы III-ей группы группового реагента не имеют. Это объясняется тем, что они с катионами Ag^+ и Ba^{2+} образуют соли, хорошо растворимые в воде.

Групповые реагенты для анионов имеют иное значение, чем групповые реагенты в ходе анализа катионов. В ходе анализа катионов групповые реагенты служат для обнаружения и отделения одной группы катионов от другой.

В случае анализа анионов групповые реагенты служат, как правило, не для разделения групп, а только для их обнаружения. Применение групповых

реагентов при анализе анионов позволяет решить вопрос, присутствует или отсутствует данная группа анионов и тем самым упростить анализ.

Например: если действие раствора бария хлорида в нейтральной или слабощелочной среде осадок не образуется, то нет анионов I-ой группы. И поэтому отпадает необходимость открывать 13 анионов I-ой группы. Реакции обнаружения и разделения анионов основаны на использовании свойств соответствующих кислот и растворимости солей. Поэтому рассмотрим свойства кислот, анионы которых мы изучаем, а также свойства солей этих кислот.

I группа: H_2SO_4 , H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2CO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_3PO_4 , H_3AsO_4 , H_3AsO_3 , $/\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/$, H_2CrO_4 , H_2F_2 , $\text{H}_2\text{SiO}_3 - / \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} /$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - (\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7, \text{HBO}_2)$, HBrO_3 , HIO_3 .

II группа: HCl , HBr , HI , H_2S , $(\text{HCN}, \text{HNCS})$.

III группа: HNO_2 , HNO_3 , CH_3COOH , HClO_3 , HMnO_4 .

Сильными кислотами являются:

H_2SO_4 (на 1-ой ступени диссоциации), HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_3 , HBrO_3 , HMnO_4 . Довольно сильными кислотами являются: тиосерная $K_1 = 2,5 \cdot 10^{-1}$; иодноватая $K_1 = 1,7 \cdot 10^{-1}$; хромовая $K_1 = 1,6 \cdot 10^{-1}$. Все остальные – слабые кислоты разной силы.

Все кислоты, кроме кремниевой, растворимы в воде. Большинство кислот в обычных условиях представляют собой жидкости. В обычных условиях твердыми кислотами являются: борная (H_3BO_3), кремниевая ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), щавелевая ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ортофосфорная (H_3PO_4), уксусная, мышьяковая (H_3AsO_4), иодноватая (HIO_3).

Ортофосфорная кислота имеет $t_{\text{пл.}} = 42^\circ\text{C}$. Она представляет собой прозрачные, очень гигроскопичные кристаллы, которые на воздухе превращаются в сиропообразную жидкость.

Уксусная кислота, называется ледяной уксусной кислотой, т.к. имеет $t_{\text{пл.}} = 16,6^\circ\text{C}$.

При температуре выше $16,6^\circ\text{C}$ она превращается в жидкость.

Иодноватая кислота – блестящие, легко растворимые в воде кристаллы, которые плавятся при $t = 100^\circ\text{C}$ с потерей воды. В водных растворах она ассоциирована и существует в виде ассоциантов $(\text{HIO}_3)_x$, где $x = 2$ или 3 .

Такие кислоты, как соляная, бромистоводородная, иодистоводородная, сероводородная представляют собой растворы соответствующих газов (HCl , HBr , HI , H_2S) в воде. Поэтому из их растворов постоянно выделяются соответствующие газы, обладающие характерными свойствами.

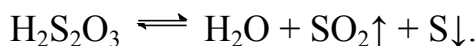
Кислоты: сернистая, теосернистая, азотистая, мышьяковистая, бромноватая неустойчивы. Поэтому в свободном состоянии они выделены и существуют только в одном растворе. Будучи неустойчивыми, они легко разлагаются:

Сернистая кислота:



SO_2 – бесцветный газ с запахом.

Тиосерная кислота:



Выпадает желтый осадок (мут) серы и $\text{SO}_2\uparrow$ – бесцветный газ с запахом горящей серы, обладающий восстановительными свойствами; происходит реакция диспропорционирования.

При подкислении растворов солей тиосерной кислоты сера выпадает не сразу, а через некоторое время. Это очень характерная реакция на $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Угольная кислота:

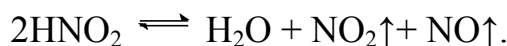


Мышьяковистая кислота: разлагается по уравнению:



(AsO_3 – в воде не растворим).

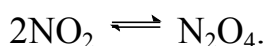
Азотистая кислота:



NO_2 – красно-бурая жидкость, при температуре выше $22,4^\circ\text{C}$ – красно-бурый газ с характерным запахом, очень ядовит (примерно также ядовит, как HCN).

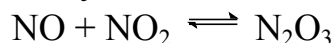
NO – бесцветный газ, который легко окисляется кислородом воздуха до NO_2 : $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$.

NO_2 димеризуется, образуя бесцветную четырехокись азота N_2O_4 :



Равновесие сильно зависит от температуры. С повышением температуры оно смещается влево, интенсивность красно-бурой окраски увеличивается. С понижением температуры – наоборот.

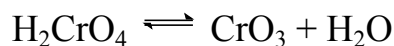
NO взаимодействует также с NO_2 , образуя оксид азота (III).



(Равновесие на 90% смещено влево).

Поэтому над пробиркой, где идет реакция, будет смесь оксидов: NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 . Эта смесь называется “нитрозными газами”.

Хромовая и дихромовая кислоты: в свободном состоянии не выделены. При попытке получить их в свободном виде выделяется их ангидрид:



(CrO_3 – красного цвета, хорошо растворим в воде).

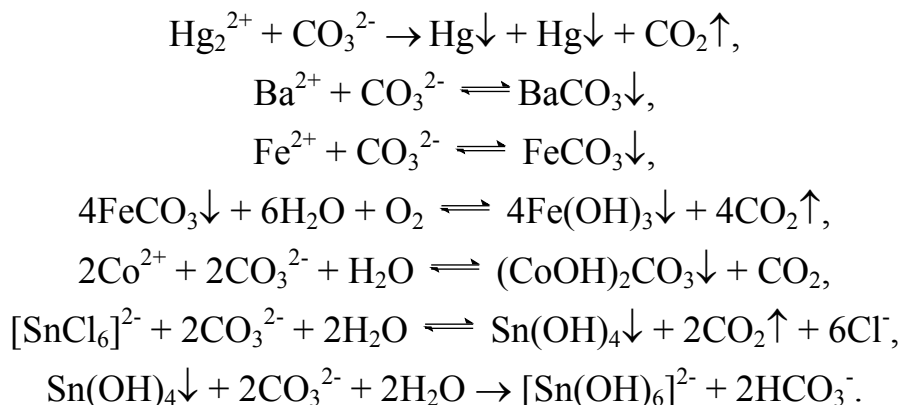
Анализ анионов

Анализ анионов выполняют после обнаружения катионов. Это обусловлено следующими причинами:

- вопрос о присутствии или отсутствии некоторых анионов решается параллельно с обнаружением катионов. Примером может быть определение As (III), As (V), Mn^{2+} , Cr^{3+} и соответствующих им AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- ;
- растворимость солей обнаруженных катионов также позволяет сделать выводы об отсутствии тех или иных анионов. Например, если исследуемое вещество растворяется в воде и содержит катионы, образующие малорастворимые соли с S^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , то последние отсутствуют;
- анализу анионов мешают все катионы, кроме K^+ , Na^+ , NH_4^+ в связи с тем, что большинство из них образуют осадки с рядом анионов или вступают с ними в окислительно-восстановительные реакции.

Поэтому перед анализом анионов катионы тяжелых и щелочно-земельных металлов следует удалить. Для этого выполняют аналитическую операцию получения содовой вытяжки. Исследуемую смесь кипятят с насыщенным раствором Na_2CO_3 . Катионы II, III, V, VI аналитических групп образуют осадок соответствующих оксидов, карбонатов, гидроксидов или основных солей (за исключением катионов IV аналитической группы).

Например:



В растворе после центрифугирования остаются анионы, катионы IV группы (гидроксокомплексы и оксоанионы) и катионы I группы.

В полученном щелочном растворе открывают NO_3^- и NO_2^- . После чего раствор нейтрализуют разведенной азотной кислотой. Нейтрализацию проводят осторожно, так как в кислой среде разлагаются анионы нестойких кислот, а в щелочной среде не будут удалены ионы CO_3^{2-} , которые при выполнении пробы на присутствие анионов I группы действием группового реагента $BaCl_2$ образуют осадок $BaCO_3$ и эта группа анионов будет переоткрыта. При получении содовой вытяжки вводят карбонат-ионы, поэтому их необходимо открыть в отдельной порции раствора до проведения этой операции.

Обнаружение большинства анионов осуществляют дробным методом, в отдельных порциях раствора.

Для облегчения хода анализа выполняют ряд групповых проб, позволяющих установить присутствие определяемых групп анионов, проявляющих одинаковые свойства по отношению к некоторым реагентам.

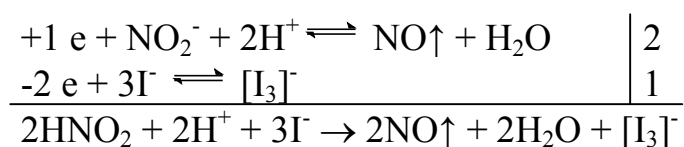
В первую очередь выполняют пробы с групповыми реагентами. При обнаружении анионов I группы необходимо иметь в виду, что тиосульфат бария образует пересыщенные растворы, а борат бария выпадает из растворов при достаточно большой концентрации борат-ионов. Поэтому, если после прибавления раствора бария хлорида сразу осадок не выпадает, нужно потереть стенки пробирки стеклянной палочкой и дать раствору постоять.

Осадок BaF_2 плохо различим, так как имеет слизистую консистенцию. Поэтому указанные ионы надо обнаруживать даже при отрицательной пробе на анионы I группы.

При выполнении пробы на присутствие анионов II группы не исключена возможность образования осадков анионов I группы при недостаточном подкислении раствора азотной кислотой, в результате чего переоткрывают II группу анионов.

Чтобы избежать этой ошибки, раствор нужно сильно подкислять азотной кислотой.

Проба на анионы-окислители. Эти анионы окисляют KI в кислом растворе до свободного йода. К ним относятся: $Cr_2O_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , $N_2O_2^-$, ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , BrO^- , MnO_4^- ; по выделению свободного йода из KI судят о присутствии указанных анионов. Например, реакции анионов окислителей с I⁻-ионами происходят следующим образом:

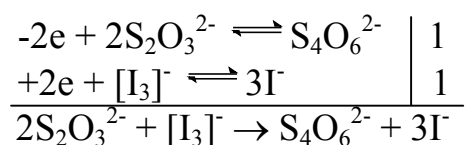


Пробу выполняют два раза: один раз с разбавленной HCl, второй раз с концентрированной HCl для открытия AsO_4^{3-} .

Чтобы лучше наблюдать выделение йода, его экстрагируют бензолом или хлороформом, или четыреххлористым углеродом. Во всех указанных органических растворителях иод красно-фиолетового цвета.

Проба на анионы-восстановители. Эти анионы способны восстанавливать иод и определяются по обесцвечиванию раствора йода. К ним относятся: SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} , AsO_3^{3-} и др.

Например, восстановление йода происходит по следующему уравнению реакции:



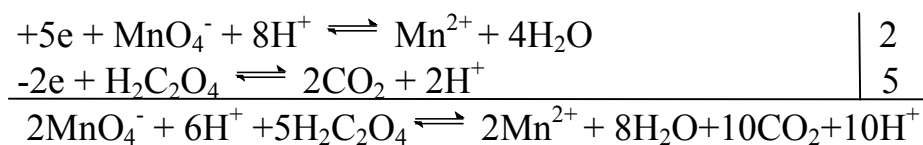
$S_4O_6^{2-}$ – тетрагидрат ион, анион тетрагидратной кислоты $H_2S_4O_6$. Пробу на анионы-восстановители выполняют 2 раза: один – при подкислении разбавленной HCl ; второй – в присутствии $NaHCO_3$ (для обнаружения AsO_3^{3-}).

Если в качестве окислителя использовать раствор $KMnO_4$, то можно обнаружить большее число анионов, которые проявляют восстановительные свойства: SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, AsO_3^{3-} .

Они обесцвечивают розовый раствор $KMnO_4$ вследствие восстановления его до катионов Mn^{2+} .

По обесцвечиванию раствора перманганата калия судят о присутствии указанных анионов.

Например, восстановление MnO_4^- оксалат-ионами происходит по следующему уравнению:



Проба на анионы нестойких кислот.

При действии 2М раствора HCl анионы кислот (SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} , NO_2^- , S^{2-}) разлагаются с выделением газообразных продуктов или сами являются летучими веществами (CH_3COO^-).

Проба на анионы, взаимодействующие с концентрированной серной кислотой с выделением газообразных продуктов. Их обнаруживают действием концентрированной H_2SO_4 на сухие соли. К ним относятся: Cl^- , Br^- , I^- , F^- , $C_2O_4^{2-}$, PO_3^- , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , CH_3COO^- .

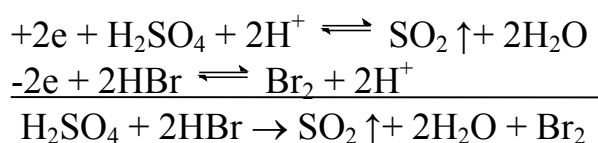
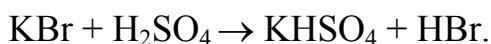
При этом происходят следующие реакции.



HCl – бесцветный газ, удушливый во влажном воздухе, растворяясь в воде, образует капельки соляной кислоты – «дымит».

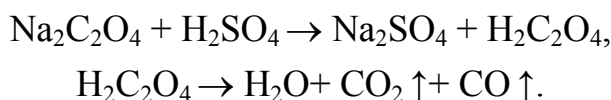
Аналогично выделяется HF – газ с резким удушливым запахом. При действии концентрированной H_2SO_4 на бромиды и иодиды выделяется смесь HBr и бурых паров брома, иодистого водорода и фиолетовых паров иода. Это объясняется тем, что выделяющийся бромистый и иодистый водород частично окисляется концентрированной H_2SO_4 до свободного брома и иода.

Например:



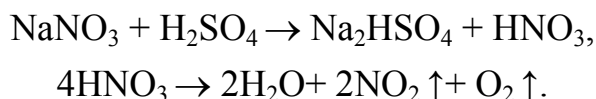
Аналогично выделяется HI , а затем при действии H_2SO_4 свободный йод.

Из оксалатов концентрированная серная кислота выделяет вначале щавелевую кислоту, а затем разлагает ее с выделением CO_2 и CO :



CO – горит синим пламенем.

Нитраты разлагаются с выделением оксидов по уравнению:



Как уже отмечалось ранее, анионы в большинстве своем обнаруживаются дробным путем.

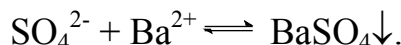
Рассмотрим реакции обнаружения анионов I, II и III аналитических групп.

Реакции анионов первой аналитической группы

Реакции сульфат-ионов

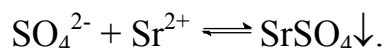
1. Действие растворов солей бария (фармакопейная реакция)

Сульфат-ионы с ионами бария образуют осадок BaSO_4 белого цвета, нерастворимый в кислотах и щелочах:



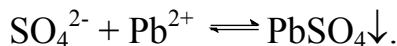
2. Действие растворов солей стронция

Сульфат-ионы с ионами стронция образуют белый осадок SrSO_4 , нерастворимый в кислотах и щелочах:

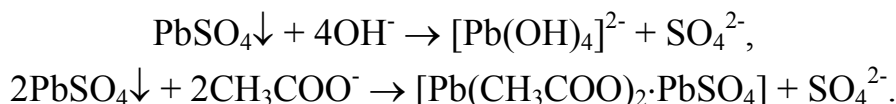


3. Действие растворов солей свинца

Сульфат-ионы с ионами свинца образуют белый осадок PbSO_4 :



Осадок растворяется при нагревании в щелочах и аммония ацетате:



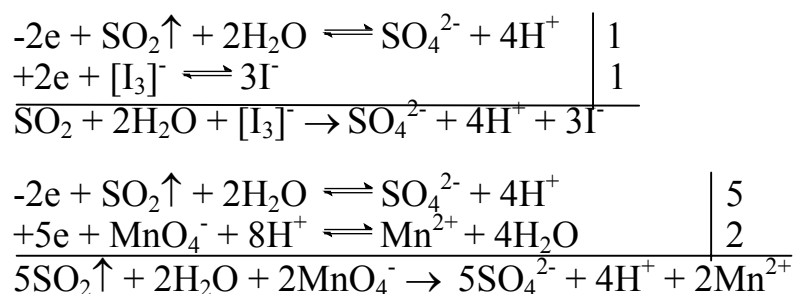
Реакции сульфит-ионов

1. Действие минеральных кислот

При действии минеральных кислот на сульфит-ионы образуется сернистая кислота, которая разлагается на оксид серы (IV) и воду:

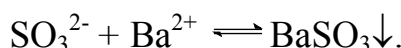


Оксид серы (IV) обнаруживают по запаху, а также по обесцвечиванию растворов йода или KMnO_4 :

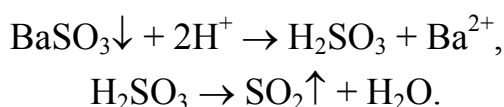


2. Действие солей бария

Сульфит-ионы образуют с ионами бария белый осадок BaSO_3 :

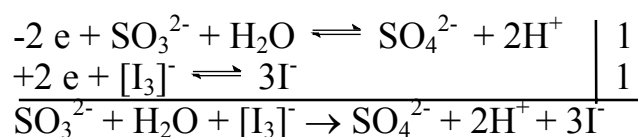


Осадок растворяется в HCl :



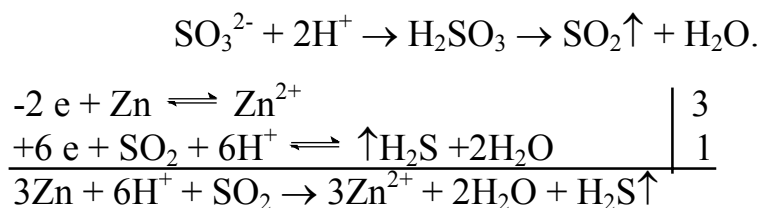
3. Действие окислителей

Йод и бром окисляют сульфиты до сульфатов, при этом происходит обесцвечивание растворов йода или брома, например:

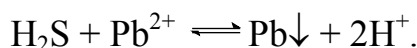


4. Действие восстановителей

При действии восстановителей в кислой среде сульфиты образуют сероводород:



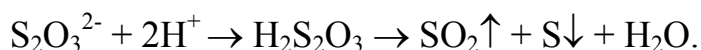
Сероводород легко обнаружить по почернению бумаги, предварительно пропитанной раствором соли свинца:



Реакции тиосульфат-ионов

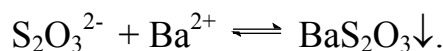
1. Действие минеральных кислот (реакция фармакопейная)

При взаимодействии тиосульфат-ионов с минеральными кислотами образуется тиосерная кислота, которая разлагается с образованием сернистого газа (SO_2) и серы.

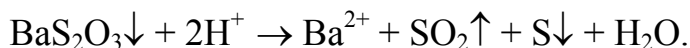


2. Действие солей бария

Тиосульфат-ионы образуют с ионами бария белый осадок BaS_2O_3 :

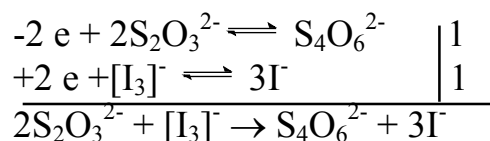


Осадок растворяется в минеральных кислотах:



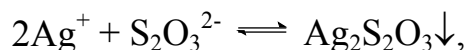
3. Действие окислителей

Тиосульфат-ионы обесцвечивают раствор йода:

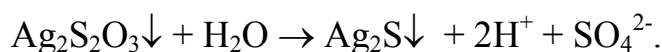


4. Действие раствора серебра нитрата (реакция фармакопейная)

Тиосульфат-ионы образуют с ионами серебра белый осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



который разлагается с образованием черного осадка сульфида $\text{Ag}_2\text{S}\downarrow$:



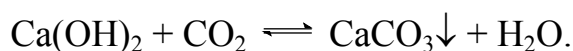
Реакции карбонат-ионов

1. Действие минеральных кислот (реакция фармакопейная)

Карбонат-ионы при действии кислоты разлагаются с выделением CO_2 и H_2O :

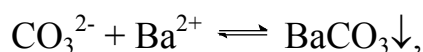


При пропускании CO_2 через известковую воду образуется белый осадок CaCO_3 :

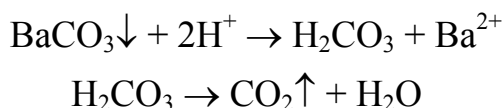


2. Действие солей бария

Карбонат-ионы с ионами бария образуют белый осадок BaCO_3 :

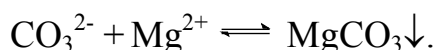


который растворяется в хлороводородной кислоте:



3. Действие раствора магния сульфата (реакция фармакопейная)

Карбонат-ионы образуют с ионами магния белый осадок MgCO_3 :



Гидрокарбонаты дают подобный осадок только при кипячении:



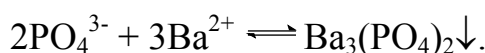
4. Действие раствора фенолфталеина (реакция фармакопейная)

Раствор карбоната (1:10) при добавлении 2 капель раствора индикатора фенолфталеина окрашивается в розовый цвет (в отличие от гидрокарбоната).

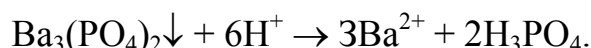
Реакции фосфат-ионов

1. Действие солей бария

Фосфат-ионы с ионами бария образуют белый осадок $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$:

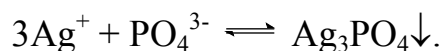


Осадок растворяется в минеральных кислотах:

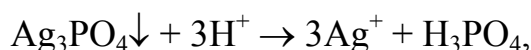


2. Действие раствора серебра нитрата (реакция фармакопейная)

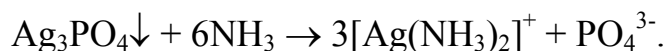
Фосфат-ионы с ионами серебра образуют желтый осадок Ag_3PO_4 :



Осадок растворяется в азотной кислоте:

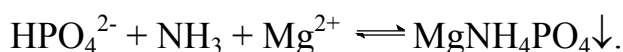


и в растворе аммиака:



3. Действие магниальной смеси (реакция фармакопейная)

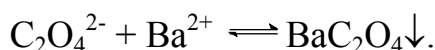
Фосфат-ионы с магниальной смесью (MgCl_2 ; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl) образуют белый кристаллический осадок MgNH_4PO_4 :



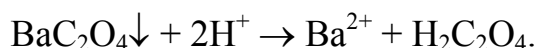
Реакции оксалат-ионов

1. Действие солей бария

Оксалат-ионы с ионами бария образуют белый осадок BaC_2O_4 :

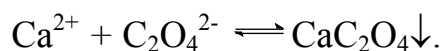


Осадок растворяется в минеральных кислотах:

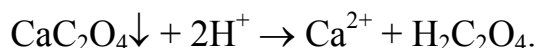


2. Действие раствора кальция хлорида

Оксалат-ионы с ионами кальция образуют белый мелкокристаллический осадок CaC_2O_4 :

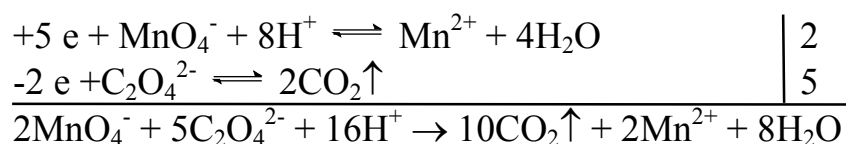


Осадок растворяется в минеральных кислотах и не растворяется в уксусной кислоте:



3. Действие раствора калия перманганата

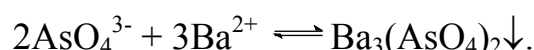
Оксалат-ионы в кислой среде обесцвечивают раствор калия перманганата:



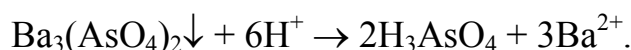
Реакции арсенат-ионов

1. Действие солей бария

Арсенат-ионы с ионами бария образуют белый осадок $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$:

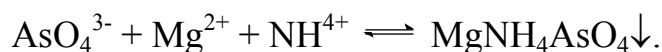


Осадок растворяется в кислотах:



2. Действие магниальной смеси (реакция фармакопейная)

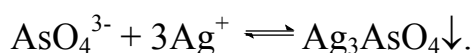
Арсенат-ионы с магниальной смесью (MgCl_2 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl) образуют белый кристаллический осадок $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$:



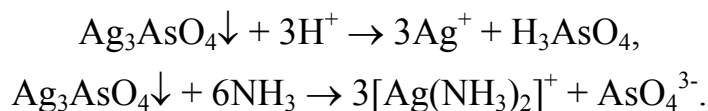
Выполнению реакции мешают фосфат-ионы, так как они также образуют с магниальной смесью белый осадок MgNH_4PO_4 . Арсенит-ионы при этом не реагируют.

3. Действие серебра нитрата (реакция фармакопейная)

Арсенат-ионы с ионами серебра образуют коричневый осадок Ag_3AsO_4 :

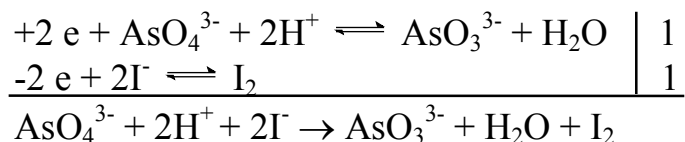


Осадок растворяется в HNO_3 и NH_4OH :



4. Действие раствора калия йодида

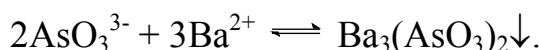
Арсенат-ионы в среде концентрированной хлороводородной кислоты окисляют йодид-ионы до свободного йода, который окрашивает хлороформный слой в красно-фиолетовый цвет:



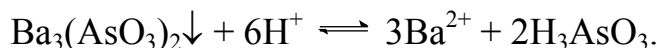
Реакции арсенит-ионов

1. Действие солей бария

Арсенит-ионы с ионами бария образуют белый осадок $\text{Ba}_3(\text{AsO}_3)_2$:



Осадок растворяется в минеральных кислотах:

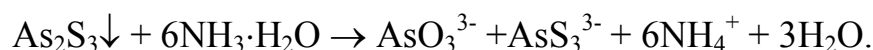


2. Действие растворов сульфидов (реакция фармакопейная)

Арсенит-ионы в кислой среде с сульфид-ионами образуют желтый осадок As_2S_3 :

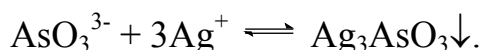


Осадок не растворяется в концентрированной HCl , но растворяется в растворе аммиака:

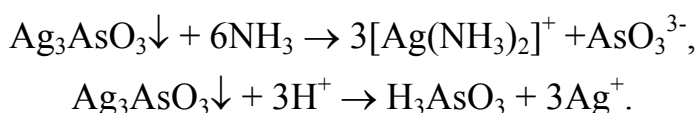


3. Действие раствора серебра нитрата (реакция фармакопейная)

Арсенит-ионы с ионами серебра образуют желтый осадок Ag_3AsO_3 :

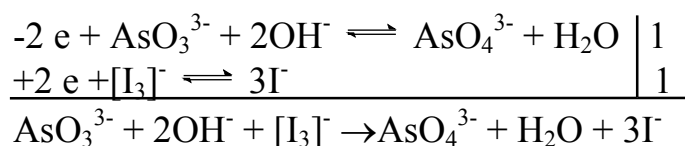


Осадок растворяется в растворе аммиака и концентрированной HNO_3 :



4. Действие раствора йода

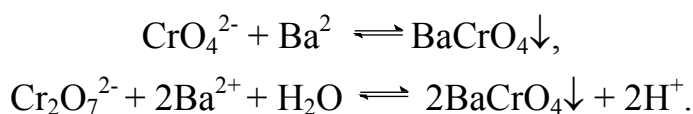
Арсенит-ионы в слабощелочной среде, которую создают насыщенным раствором NaHCO_3 , обесцвечивают раствор йода:



Реакции хромат- и дихромат-ионов

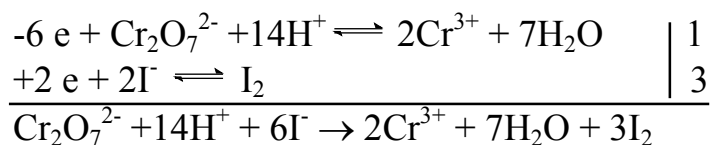
1. Действие солей бария

Хромат- и дихромат-ионы с ионами бария образуют желтый осадок BaCrO_4 :



2. Действие раствора калия йодида

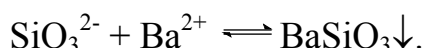
Дихромат-ионы в кислой среде окисляют йодид-ионы до свободного йода, который окрашивает хлороформный слой в красно-фиолетовый цвет:



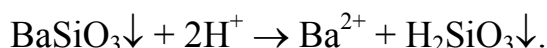
Реакции силикат-ионов

1. Действие солей бария

Силикат-ионы с ионами бария образуют белый осадок BaSiO_3 :

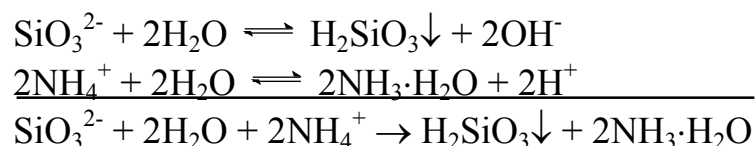


Осадок при действии кислот разлагается с образованием желеобразного осадка кремниевых кислот переменного состава:



2. Действие солей аммония

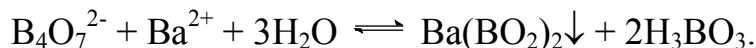
Силикат-ионы образуют при действии ионов NH_4^+ желеподобный осадок H_2SiO_3 :



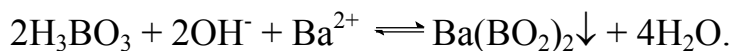
Реакции тетраборат- и метаборат-ионов

1. Действие солей бария

Тетраборат-ионы образуют с ионами бария белый осадок $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$:



Осаждение $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ -иона достигается лишь в сильнощелочной среде:

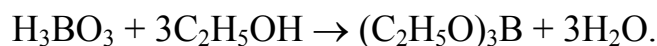
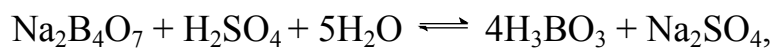


Осадок растворяется в минеральных кислотах:



2. Окрашивание пламени (реакция фармакопейная)

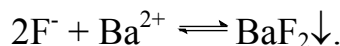
Борат-ионы в присутствии серной кислоты и этилового спирта образуют борноэтиловый эфир, который окрашивает пламя в зеленый цвет:



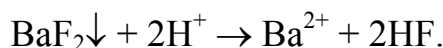
Реакции фторид-ионов

1. Действие солей бария

Фторид-ионы с ионами бария образуют белый осадок BaF_2 :



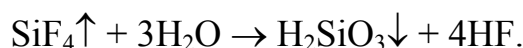
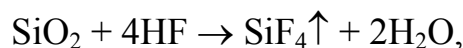
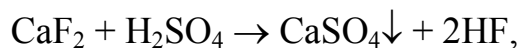
Осадок растворяется в минеральных кислотах:



2. Образование кремния фторида SiF_4

Реакцию выполняют сухим способом.

При действии серной кислоты на сухие фториды образуется HF, который реагирует со стеклом пробирки с выделением SiF_4 . Последний необратимо гидролизует, вследствие чего выпадает желеподобный осадок H_2SiO_3 :

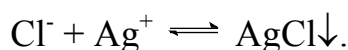


Реакции анионов второй аналитической группы

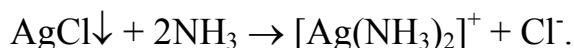
Реакции хлорид-ионов

1. Действие раствора серебра нитрата (реакция фармакопейная)

Хлорид-ионы с ионами серебра образуют белый осадок AgCl :



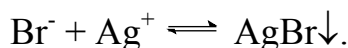
Осадок растворяется в растворах аммиака и аммония карбоната:



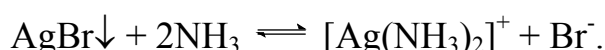
Реакции бромид-ионов

1. Действие раствора серебра нитрата (реакция фармакопейная)

Бромид-ионы с ионами серебра образуют бледно-желтый осадок AgBr.

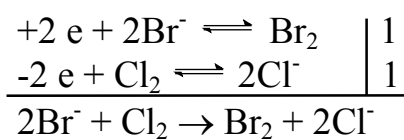


Осадок частично растворяется в растворе аммиака:



2. Действие окислителей (реакция фармакопейная)

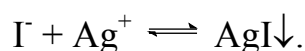
Бромид-ионы при действии окислителей (хлорная вода, хлорамин, KMnO_4 и др.) в кислой среде образуют свободный бром, который окрашивает хлороформный слой в оранжевый цвет:



Реакции йодид-ионов

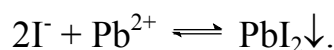
1. Действие раствора серебра нитрата

Йодид-ионы с ионами серебра образуют желтый осадок AgI:



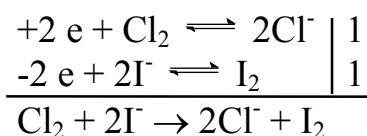
2. Действие раствора солей свинца

Йодид-ионы с ионами свинца образуют желтый осадок PbI_2 , который растворяется в воде при нагревании, при охлаждении он выпадает в виде золотистых чешуек:

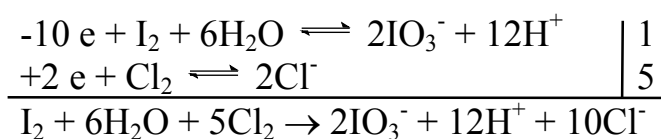


3. Действие окислителей (реакция фармакопейная)

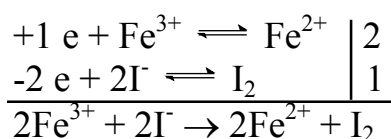
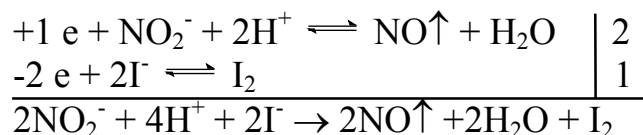
При действии окислителей (хлорная вода, NO_2^- , Fe^{3+}) йодид-ионы окисляются до свободного йода, который окрашивает хлороформный слой в красно-фиолетовый цвет:



При дальнейшем прибавлении хлорной воды красно-фиолетовая окраска исчезает вследствие окисления I_2 до бесцветных йодат-ионов:



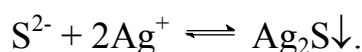
NO_2^- и Fe^{3+} -ионы также окисляют I^- до свободного йода:



Реакции сульфид-ионов

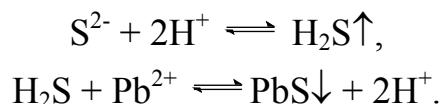
1. Действие раствора серебра нитрата

Сульфид-ионы с ионами серебра образуют черный осадок Ag_2S :



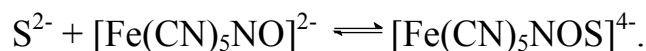
2. Действие кислот

При действии кислот на сульфиды выделяется сероводород, который обнаруживают по запаху или по почернению бумаги, предварительно пропитанной раствором соли свинца:



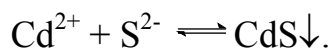
3. Действие натрия нитропруссиде $Na_2[Fe(CN)_5NO]$

Сульфид-ионы с натрия нитропруссидом при $pH > 7$ образуют комплексное соединение красно-фиолетового цвета:



4. Действие растворов солей кадмия

Сульфид-ионы с ионами кадмия образуют желтый осадок CdS :

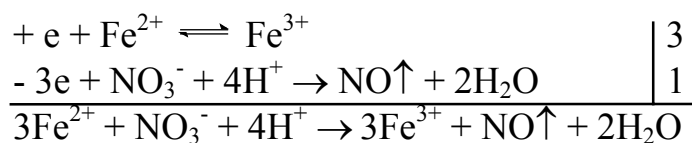


Реакции анионов третьей аналитической группы

Реакции нитрат-ионов

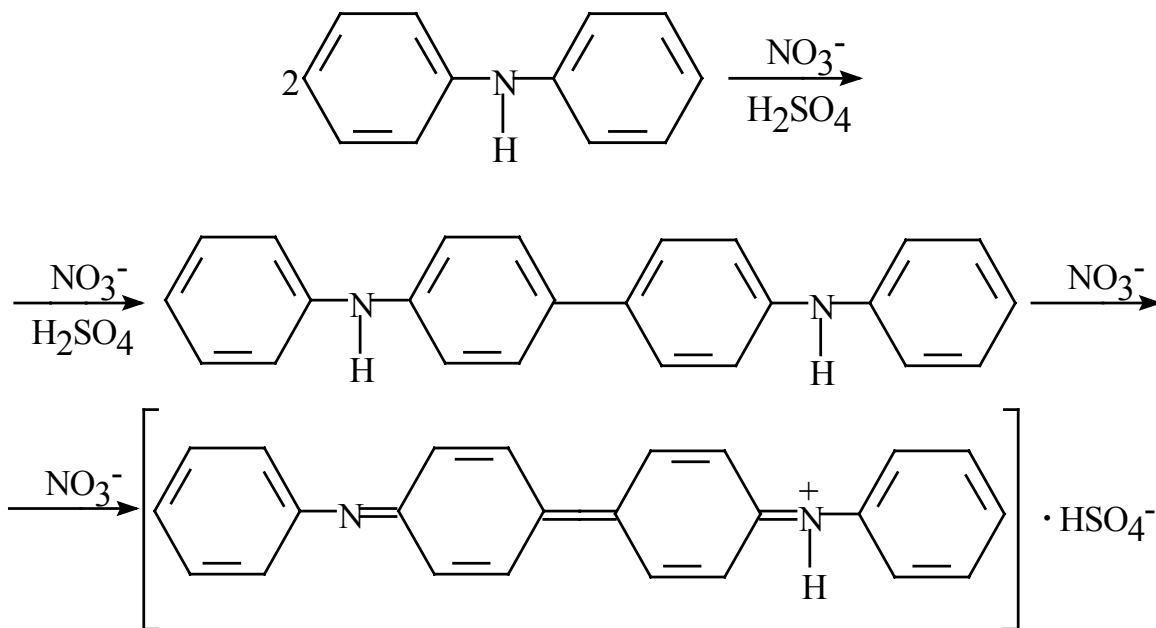
1. Действие солей железа (II)

Нитрат-ионы с ионами Fe^{2+} в присутствии концентрированной серной кислоты образуют бурое кольцо $[Fe(NO)]SO_4$:



2. Действие раствора дифениламина (реакция фармакопейная)

Нитрат-ионы окисляют дифениламин, при этом образуется соединение синего цвета:

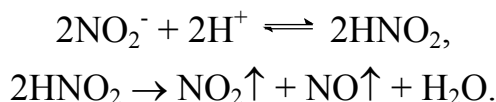


Окислители (NO_2^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- и др.) мешают обнаружению NO_3^- -ионов этой реакцией.

Реакции нитрит-ионов

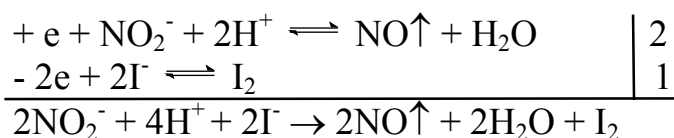
1. Действие кислоты (реакция фармакопейная)

Нитрит-ионы при действии сильных кислот образуют нестойкую азотистую кислоту, которая разлагается на оксиды азота (II) и (IV) и воду:



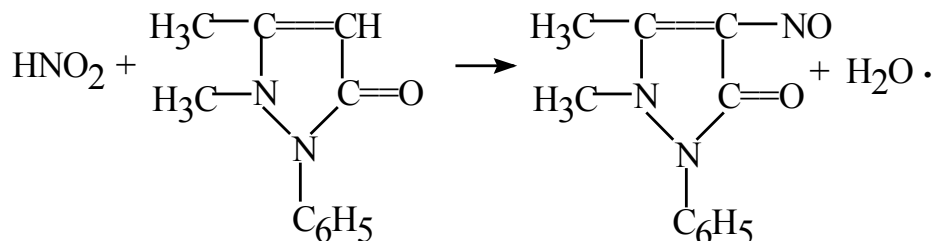
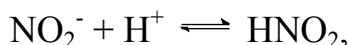
2. Действие растворов калия йодида

Нитрит-ионы в присутствии разбавленной минеральной кислоты и хлороформа окисляют йодид-ионы до свободного йода, хлороформный слой при этом окрашивается в красно-фиолетовый цвет:



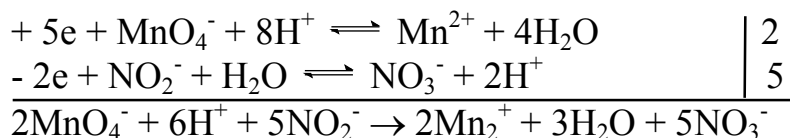
3. Действие раствора антипирина (реакция фармакопейная)

Нитрит-ионы реагируют с антипирином в кислой среде с образованием нитроантипирина изумрудно-зеленого цвета:



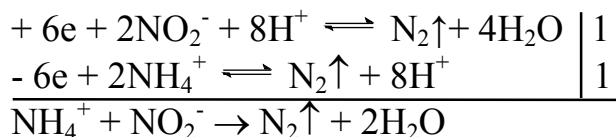
4. Действие раствора калия перманганата

Нитрит-ионы в кислой среде обесцвечивают раствор калия перманганата (в отличие от нитрат-ионов):



5. Действие аммония хлорида

Нитрит-ионы реагируют с кристаллическим аммония хлоридом (при нагревании) с образованием $\text{N}_2\uparrow$:

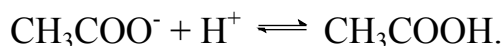


Эту реакцию используют для удаления нитрит-ионов при обнаружении нитрат-ионов.

Реакции ацетат-ионов

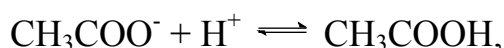
1. Действие кислот

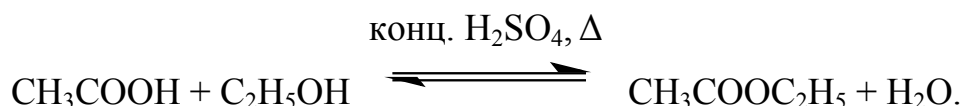
Ацетат-ионы при действии минеральных кислот образуют CH_3COOH , которую обнаруживают по запаху:



2. Реакция этерификации (реакция фармакопейная)

Ацетат-ионы в присутствии концентрированной серной кислоты и этилового спирта при нагревании образуют этилацетат с характерным запахом:





3. Действие раствора железа (III) хлорида (реакция фармакопейная)

Ацетат-ионы с ионами железа (III) образуют осадок комплексной соли соединения железа (III) красного цвета:

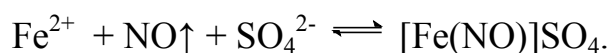
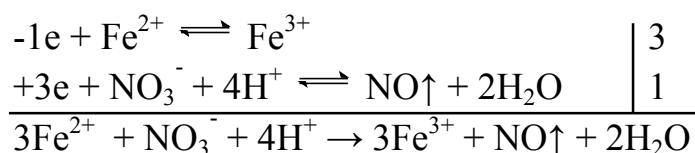


В ряде случаев приходится прибегать к определенной последовательности их обнаружения, т.е. систематическому ходу анализа, т.к. некоторые из анионов при совместном присутствии мешают обнаружению друг друга.

Это имеет место в следующих случаях:

- 1 – NO_2^- , NO_3^- ;
- 2 – SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} ;
- 3 – Cl^- , Br^- , I^- ;
- 4 – AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} .

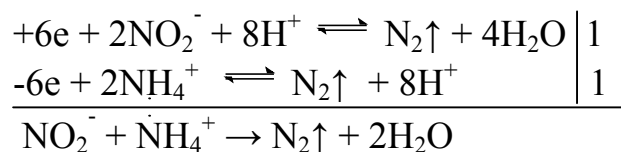
Нитрит-ионы мешают обнаружению нитрат-ионов по следующей причине. Нитрат-ионы обнаруживаются действием избытка сульфата железа (III) в присутствии концентрированной H_2SO_4 . На границе раздела водного раствора и концентрированной серной кислоты образуется бурое кольцо, обусловленное образованием $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$. В основе реакции лежит процесс восстановления NO_3^- до NO ионами Fe^{2+} , избыток которого образует комплексное соединение $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ бурого цвета.



Условия выполнения реакции:

- Избыток FeSO_4 , который расходуется как на восстановление NO_3^- до NO , так и на взаимодействие с NO с образованием $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$. При недостатке Fe^{2+} комплекс не образуется.
- Концентрированная серная кислота, т.к. указанная реакция протекает только в присутствии концентрированной серной кислоты.
- Отсутствие I^- и Br^- , которые окисляются концентрированной серной кислотой с образованием Br_2 , I_2 , образующих бурое или красно-бурое кольцо.
- Отсутствие NO_2^- , которые дают с Fe^{2+} точно такую же реакцию, как и NO_3^- , но не только с концентрированной серной кислотой, а также с

CH₃COOH, поэтому перед обнаружением NO₃⁻ надо обнаружить NO₂⁻ и, если они присутствуют, удалить осторожным нагреванием раствора с твердым NH₄Cl. Удаление происходит по следующему уравнению реакции:

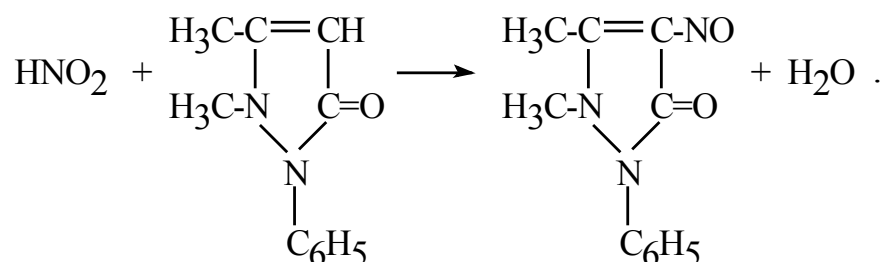
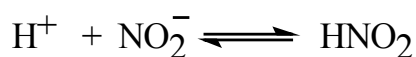


Удаление I⁻ и Br⁻ перед обнаружением NO₃⁻ производят добавлением Cl₂ в кислой среде и последующим нагреванием с удалением в виде I₂ и Br₂.

Систематический ход анализа смеси NO₃⁻, NO₂⁻

1. Обнаружение NO₂⁻-ионов (фармакопейная реакция)

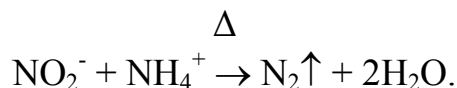
Отдельную порцию исходного раствора подкисляют раствором разведенной HCl, прибавляют кристаллический антипирин. Изумрудно-зеленая окраска свидетельствует о присутствии NO₂⁻-ионов.



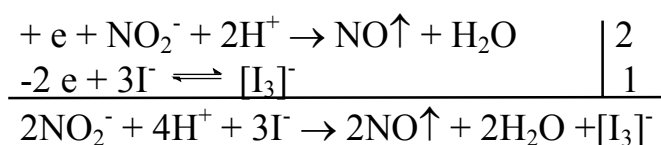
NO₃⁻-ионы не мешают обнаружению NO₂⁻-ионов с этим реагентом.

2. Удаление NO₂⁻-ионов

К отдельной порции исходного раствора прибавляют кристаллический NH₄Cl и нагревают до полного удаления N₂:

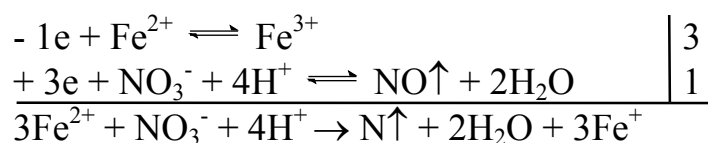


Полноту удаления NO₂⁻ проверяют реакцией с калия йодидом в кислой среде:



3. Обнаружение NO_3^- -ионов

К раствору, полученному по п.2, прибавляют кристаллик железа (II) сульфата и концентрированную серную кислоту. Появление бурого кольца свидетельствует о присутствии NO_3^- -ионов:



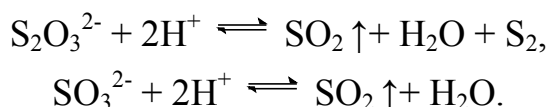
Проведению реакции мешают I^- , Br^- -ионы, так как они окисляются концентрированной H_2SO_4 до I_2 и Br_2 . Поэтому их предварительно удаляют действием хлорной воды в присутствии HCl при нагревании до полного удаления I_2 и Br_2 (см. схему 2).

Анализ смеси NO_2^- , NO_3^- осуществляют в соответствии со схемой 1.

Если в растворе присутствуют одновременно SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} -ионы, приходится прибегать к систематическому ходу анализа, так как они мешают обнаружению друг друга (схема 1).

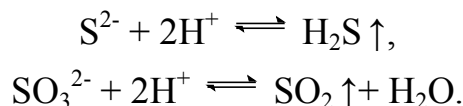
Все эти анионы, кроме SO_4^{2-} , являются восстановителями и обесцвечивают раствор иода и перманганата калия. Все они выделяют газообразные продукты при действии разведенных минеральных кислот. При этом, если вместе присутствуют SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, то эта смесь при подкислении ведет себя так же, как и один ион - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

В самом деле:

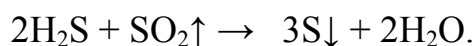
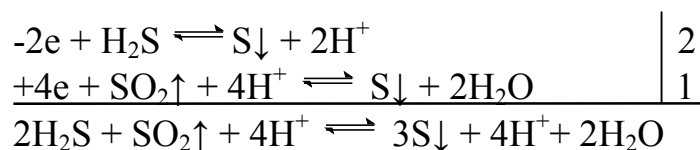


Поэтому SO_3 -ион будет потерян.

Если в растворе присутствуют S^{2-} и SO_3^{2-} -ионы, то при подкислении его будут выделяться одновременно H_2S и SO_2 :



Между H_2S и SO_2 сразу произойдет окислительно-восстановительная реакция:



В результате этой реакции будет обнаружен тот газ, который оказался

в избытке. При этом, если в избытке были SO_3^{2-} -ионы, то мы будем наблюдать явления, которые характерны для $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($\text{S}\downarrow$, $\text{SO}_2\uparrow$).

Таким образом, будет переоткрыт $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ион и потеряны S^{2-} и SO_3^{2-} . $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, а также смесь S^{2-} и SO_3^{2-} мешают обнаружению SO_4^{2-} , т.к. при действии BaCl_2 и HCl они выделяют серу, не растворимую в HCl . Наконец, SO_3^{2-} -ионы мешают открытию S^{2-} -ионов с нитропруссидом натрия.

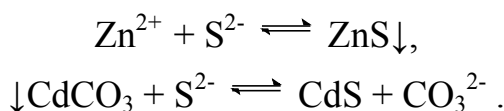
Систематический ход анализа смеси S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} (схема 2)

Ход анализа состоит в следующем:

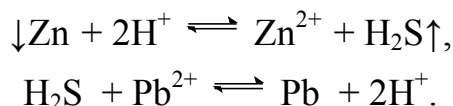
1. Обнаружение сульфид-иона.

Вначале проводят реакцию обнаружения S^{2-} -ионов действием натрия нитропрусида (предварительно создают среду действием NaHCO_3). В присутствии S^{2-} -ионов образуется комплексное соединение красно-фиолетового цвета $\text{S}^{2-} + [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$.

2. Удаление S^{2-} . Для этого к исследуемому раствору прибавляют избыток катионов Zn^{2+} (например, в виде азотного цинка) или карбоната кадмия: сульфид-ионы выпадают в осадок в виде сульфида цинка или сульфида кадмия:

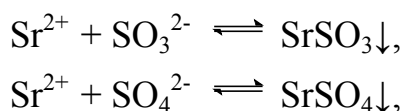


Выпавший осадок сульфидов цинка или кадмия отфильтровывают и в осадке открывают сульфид-ион по выделению H_2S после обработки осадка соляной кислотой. Выделение сероводорода обнаруживают по почернению фильтровальной бумаги, смоченной ацетатом свинца.



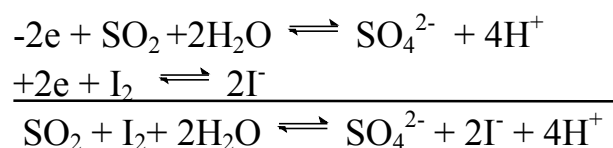
В фильтрате остаются SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} - ионы.

3. Отделение и обнаружение SO_3^{2-} , SO_4^{2-} от $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ действием избытка какой-нибудь растворимой соли стронция (SrCl_2 или $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$). При этом SO_3^{2-} выпадает в осадок:



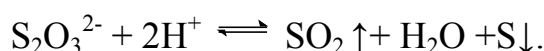
а $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ остается в растворе. Осадок SrSO_3 и SrSO_4 отфильтровывают, промывают холодной водой для удаления $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Для обнаружения SO_3^{2-} к полученному раствору прибавляют раствор иода и разведенную хлороводородную кислоту, если ионы SO_3^{2-} присутствуют, то раствор йода обесцвечивается.





Если в HCl осадок не растворился, это свидетельствует о присутствии SO_4^{2-} .

4. Обнаружение $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в растворе. В фильтрате открывают $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионы действием разведенной хлороводородной кислоты. Помутнение раствора вследствие выделения свободной серы и обесцвечивания подкрахмальной бумаги, поднесенной к отверстию пробирки, свидетельствует о наличии $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.



Систематический ход анализа смеси Br^- , Cl^- и I^- -ионов

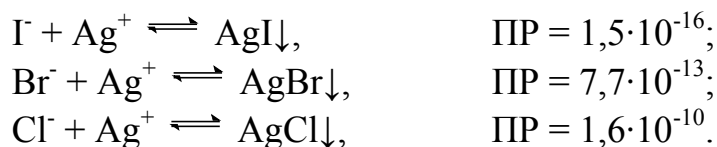
К систематическому ходу анализа анионов приходится прибегать и в случае обнаружения Br^- , Cl^- и I^- -ионов (схема 3).

Анализ смеси этих анионов затруднен тем, что все они с серебра нитратом образуют осадки, нерастворимые в азотной кислоте.

Поэтому при совместном присутствии этих анионов анализ ведут следующим образом. Анализируемый раствор делят на 2 части.

В отдельной пробе открывают Cl^- действием избытка серебра нитрата в азотнокислой среде.

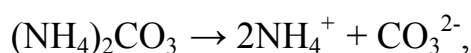
При этом Cl^- , Br^- , I^- выпадают в осадок:



В соответствии с растворимостью этих солей последним будет осаждаться Cl^- -ион. Поэтому, чтобы не потерять его, нужно обязательно проверить полноту осаждения.

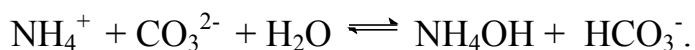
Полученный осадок отфильтровывают, промывают до отрицательной пробы на Ag^+ и обрабатывают 12% раствором карбоната аммония. При этом AgCl частично растворяется по следующей причине.

Карбонат аммония, как соль слабого основания и слабой кислоты в водном растворе гидролизует по следующему уравнению реакции:

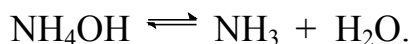


- 1) $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$;
- 2) $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$;
- 3) $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$.

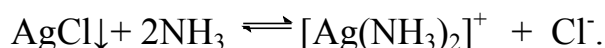
Как известно, гидролиз преимущественно идет по второму уравнению, так как в этом случае образуется наиболее слабый электролит (HCO_3^-), т.е.:



Таким образом, среда в растворе щелочная. Гидроксидные ионы связывают ионы водорода, образующиеся по первому уравнению, что способствует усилению гидролиза NH_4^+ . В результате этого в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ образуется некоторое количество NH_4OH , которое разлагается с выделением NH_3 :



В образующемся аммиаке растворяется AgCl по следующему уравнению:



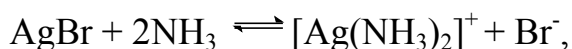
Нерастворившийся осадок $\text{AgBr}\downarrow$ и $\text{AgI}\downarrow$ отфильтровывают и отбрасывают, а в фильтрате открывают Cl^- добавлением концентрированной азотной кислоты.

Помутнение раствора говорит о присутствии Cl^- -ионов.

Выясним, почему для отделения Cl^- необходимо брать 12% раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, а не раствор NH_4OH .

Дело в том, что для отделения Cl^- надо взять такое количество раствора аммиака, в котором наиболее растворимый AgCl растворяется хотя бы частично, а более трудно растворимые AgBr и AgI не растворяются совсем.

Такое дозированное количество аммиака имеется в 12% растворе карбоната аммония. Если для этой цели взять раствор аммиака, в котором частично растворим AgBr :



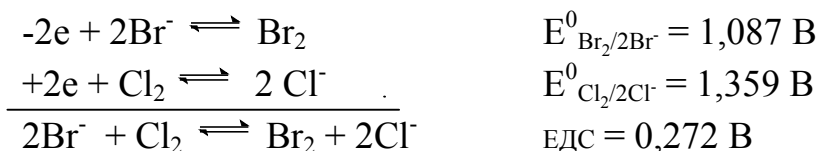
то Cl^- будет переоткрыт, так как при последующем подкислении фильтрата произойдет помутнение раствора за счет образования AgBr , который ошибочно можно принять за AgCl .

Во второй порции анализируемого раствора, содержащего Cl^- , Br^- , I^- , открывают Br^- , I^- следующим образом.

Прибавляют к раствору бензол или хлороформ и небольшими порциями хлорную воду при энергичном взбалтывании. При этом вначале окисляется I^- -ионы до свободного иода.

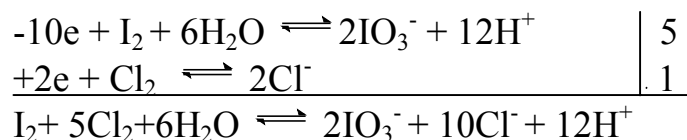


Затем Br^- до свободного брома:



Выделившийся иод и бром экстрагируются бензолом или хлороформом, который окрашивается иодом в красно-фиолетовый цвет и маскирует красно-бурую окраску брома, т.е. иод мешает обнаружению бромид-ионов.

Для обнаружения Br^- к раствору продолжают прибавлять хлорную воду до тех пор, пока красно-фиолетовая окраска слоя бензола или хлороформа исчезнет вследствие полного окисления иода в бесцветный IO_3^- – ион по уравнению:



При этом слой бензола окрашивается в характерный для брома красно-бурый цвет. При большом избытке Cl_2 Br_2 окисляется до BrCl светло-желтого цвета.

СХЕМА АНАЛИЗА СМЕСИ АНИОНОВ NO_2^- , NO_3^- , I^- , Br^-

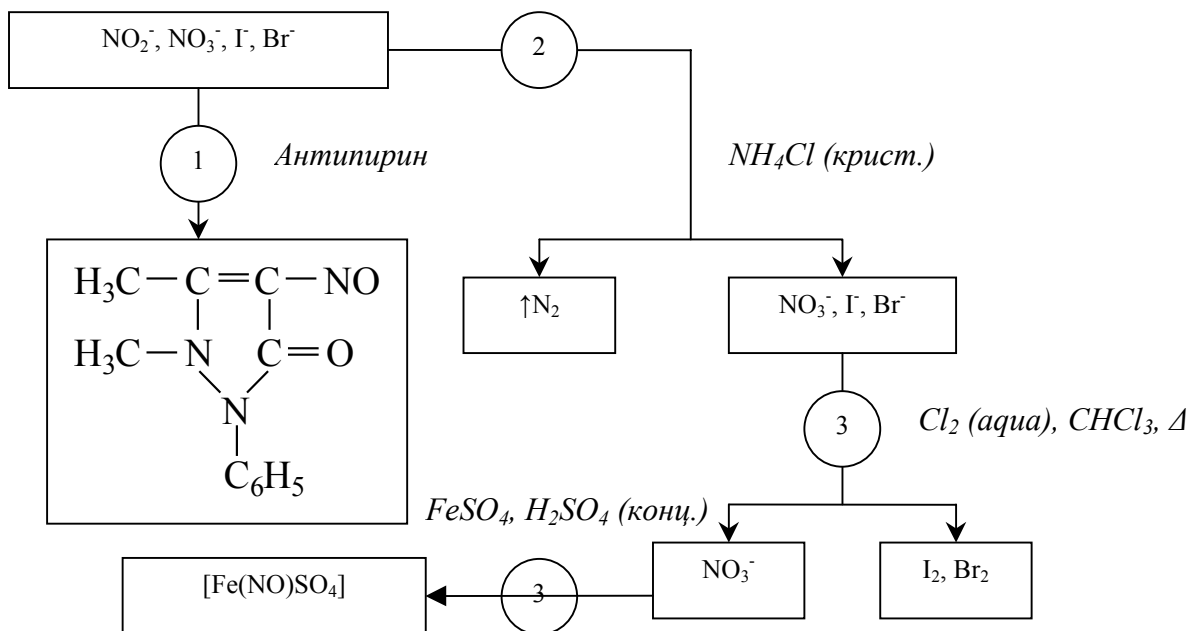
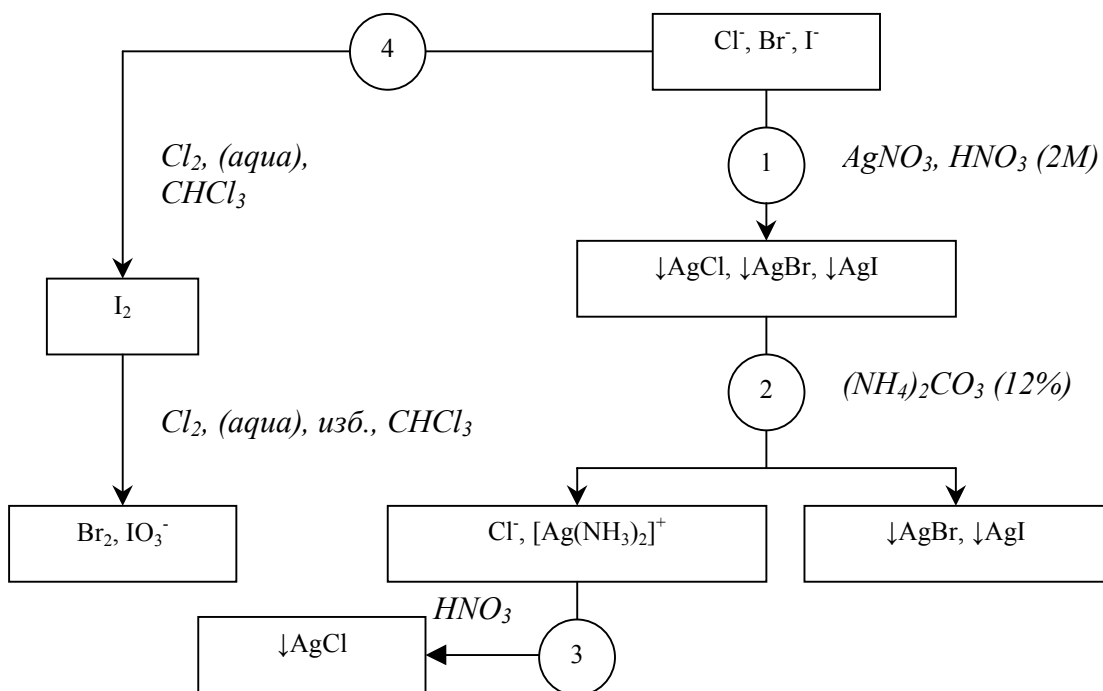
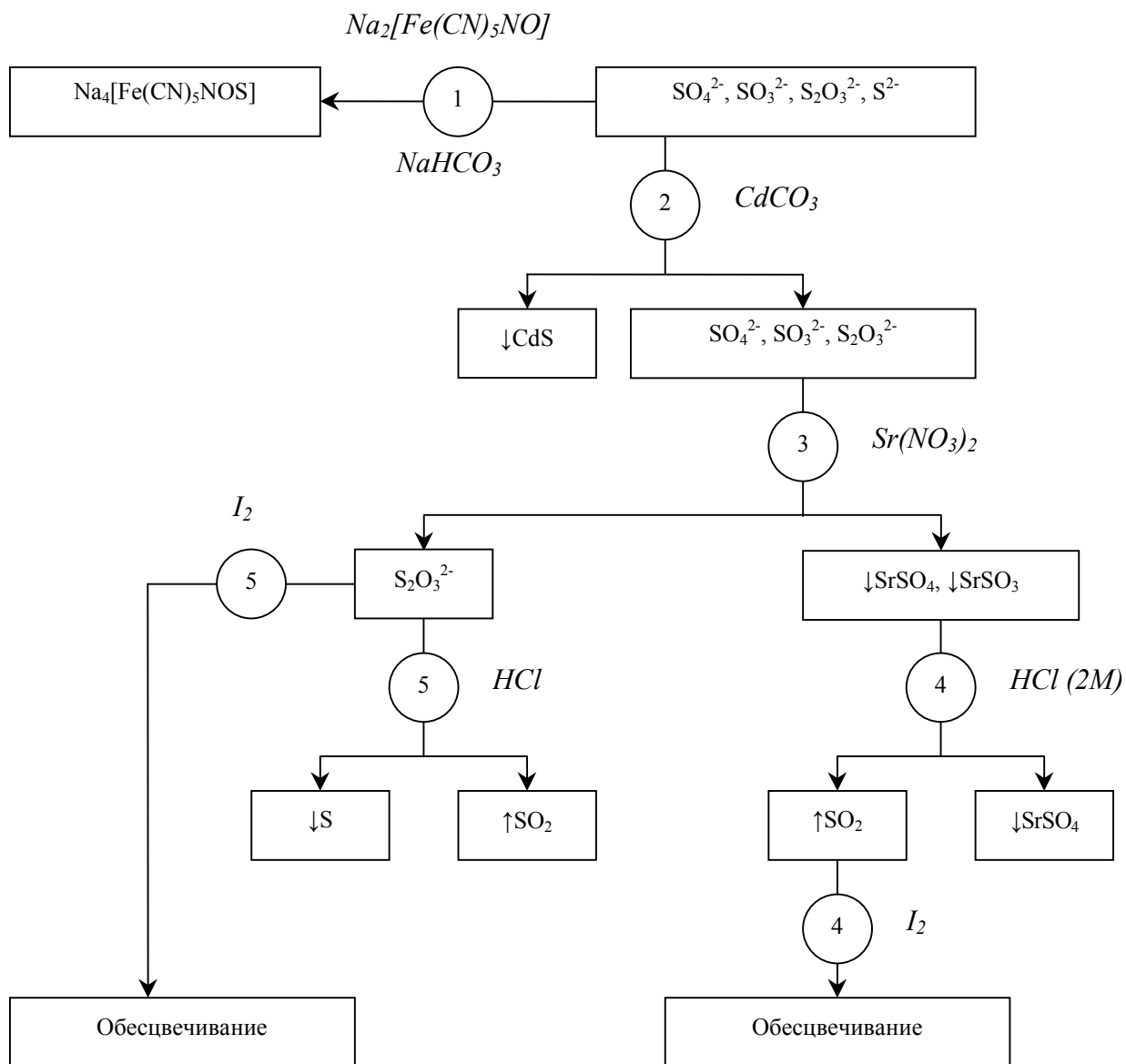


СХЕМА АНАЛИЗА СМЕСИ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ (Cl^- , Br^- , I^-)



**СХЕМА АНАЛИЗА SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}
ПРИ ИХ СОВМЕШНОМ ПРИСУТСТВИИ**



ЛИТЕРАТУРА

1. *Пономарев В.Д.* Аналитическая химия. Ч.1. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 1982. – 304 с.
2. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. В. 2-х ч. – М.: Высшая школа, 1989. – 640 с.
3. *Пилипенко А.Т.* Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х ч. – М.: Химия, 1990. – 846 с.
4. *Алексеев В.Н.* Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. – 584 с.
5. *Практикум по аналитической химии / Под ред В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой.* – М.: Высшая школа, 1983. – 288 с.
6. *Государственная Фармакопея СССР.* 11-е издание, вып. 1. – М.: Медицина, 1987. – 336 с.
7. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 447 с.
8. *Аналітична хімія. Навчальний посібник / О.М. Гайдукевич, В.В. Болотов, Ю.В. Сич та ін.* – Х.: Основа, Вид-во НФАУ, 2000. – 432 с.
9. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. В 3-х ч. – М.: Химия, 1976.
10. *Бончев П.Р.* Введение в аналитическую химию. – Л.: Химия, 1976. – 496 с.

11. *Посыпайко В.И.* Химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1989. – 448 с.
12. *Коренман И.М.* Методы количественного химического анализа. – М.: Химия, 1989. – 124 с.
13. *Основы аналитической химии* / Под ред. акад. Ю.А. Золотова. В 2-х ч. – М.: Высшая школа, 1994. – 494 с.
14. *Руководство по аналитической химии* / Под ред. Ю.А. Клячко. – М.: Мир, 1975. – 462 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Лекция 1. Вводная лекция по аналитической химии. Аналитические реакции, их характеристика	3
Лекция 2. Закон действующих масс в гомогенных системах. Катионы I аналитической группы	22
Лекция 3. Равновесие в гетерогенных системах	39
Лекция 4. Буферные растворы. Равновесия в растворах амфотерных соединений. Реакции катионов IV аналитической группы. Анализ смеси катионов IV группы. Применение буферных растворов в анализе. Использование явления амфотерности в аналитической химии	60
Лекция 5. Окислительно-восстановительные реакции, систематический ход анализа катионов V аналитической группы	88
Лекция 6. Теория образования и строения комплексных соединений. VI аналитическая группа катионов	108
Лекция 7. Анионы	132
Литература	161

Навчальне видання

Болотов Валерій Васильович
Динник Катерина Віталіївна
Жукова Тамара Володимирівна
Кизим Олена Георгіївна
Колесник Сергій Вікторович
Костіна Тетяна Анатоліївна
Микитенко Олена Євгенівна
Петухова Ірина Юріївна
Сич Юлія Василівна

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ (ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ)

Російською мовою

Відповідальний за випуск *Д. Ю. Рубашкін*
Художник обкладинки *І. М. Величко*

Підписано до друку 19.08.2002. Формат 60 × 84 ¹/₈. Папір офсетний. Гарнітура Times ET. Друк офсетний. Умов. друк. арк. 20,5. Обл.-вид. арк. 21,75. Тираж 2000 прим.

Видавництво Національної фармацевтичної академії України.
Україна, 61002 Харків, вул. Пушкінська, 53.
Свідоцтво серії ДК № 33 від 04.04.2000.

Видавництво ТОВ “Золоті сторінки”.
Україна, 61145 Харків, вул. Космічна, 26.
Свідоцтво серії ДК № 276 від 12.12.2000.