

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Е. В. Радион, Н. А. Коваленко**

# **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**В 2-х частях**

**Часть 1**

*Допущено  
Министерством образования Республики Беларусь  
в качестве учебного пособия для студентов  
учреждений высшего образования  
по химико-технологическим  
специальностям*

Минск 2018

УДК 543(075.8)  
ББК 24.4я73  
P15

**Рецензенты:**  
кафедра аналитической химии  
Белорусского государственного университета  
(профессор кафедры доктор химических наук *С. М. Лещёв*);  
доцент кафедры биоорганической химии  
УО «Белорусский государственный медицинский университет»  
кандидат химических наук, доцент *В. Н. Беяцкий*

*Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».*

**Радион, Е. В.**

P15 Аналитическая химия. В 2-х ч. Ч. 1 : учеб. пособие для студентов учреждений высшего образования по химико-технологическим специальностям / Е. В. Радион, Н. А. Коваленко. – Минск : БГТУ, 2018. – 134 с.  
ISBN 978-985-530-685-7.

В первой части учебного пособия представлены теоретические основы аналитической химии с учетом современных тенденций ее развития. Рассмотрены методы разделения и обнаружения катионов и анионов, имеющих наибольшее значение в химической технологии. Изложены теоретические основы гравиметрических методов анализа, их аналитические возможности и метрологические характеристики. Приведены примеры типовых химико-аналитических расчетов.

Предназначено для самостоятельной работы студентов химико-технологических специальностей, также будет полезно специалистам, работающим в области аналитической химии.

**УДК 543(075.8)  
ББК 24.4я73**

**ISBN 978-985-530-685-7 (Ч. 1) © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2018**  
**ISBN 978-985-530-684-0** ©Радион Е. В., Коваленко Н. А., 2018

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Структурные преобразования и модернизация промышленного комплекса требуют соответствующих изменений в системе подготовки высококвалифицированных кадров для химической промышленности. Согласно образовательным стандартам химико-технологических специальностей студент должен знать теоретические основы и аналитические возможности химических методов анализа, уметь проводить идентификацию и определение веществ, математическую и графическую обработку результатов для установления качественного и количественного составов анализируемого объекта, применять научно-теоретические знания для решения теоретических и практических задач.

В этой связи главной задачей учебного пособия является изложение теоретических основ и возможностей практического применения различных химических методов анализа. Усвоение теоретических основ аналитической химии не может быть завершённым без умения выполнять расчеты, связанные с проведением анализа, поэтому теоретический материал сопровождается большим количеством примеров выполнения разнообразных расчетных заданий по курсу.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по химико-технологическим специальностям, оно также будет полезно специалистам, работающим в области аналитической химии.

При составлении данного пособия использован многолетний опыт работы и традиции кафедры аналитической химии Белорусского государственного технологического университета. Авторы признательны своим коллегам: Супиченко Г. Н. за большую помощь в работе над практическими заданиями и иллюстративным материалом и Болвако А. К., совместно с которым написан раздел, посвященный метрологическим характеристикам методов анализа, а также приложение.

Авторы выражают глубокую благодарность рецензентам учебного пособия: коллективу кафедры аналитической химии Белорусского государственного университета и лично профессору кафедры доктору химических наук, профессору Лещёву С. М.; доценту кафедры биоорганической химии Белорусского государственного медицинского университета кандидату химических наук, доценту Беляцкому В. Н. за внимательное прочтение авторского оригинала и ценные советы и замечания.

# ВВЕДЕНИЕ

## ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

По определению Отделения аналитической химии Федерации европейских химических обществ, *аналитическая химия* – научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, средства и общую методологию получения информации о составе и природе вещества (в пространстве и времени).

*Предметом* аналитической химии является разработка методов и практическое выполнение анализов, исследование теоретических основ аналитической химии.

Теоретические основы аналитической химии составляют фундаментальные основы естествознания, поэтому аналитическая химия является междисциплинарной наукой, базирующейся на законах химии, физики, математики, информатики, биологии.

Аналитическая химия разрабатывает теоретические основы различных методов анализа, определяет границы их использования и метрологические характеристики. Практическим применением теоретических основ аналитической химии является химический анализ.

*Химический анализ* – это совокупность действий, которые имеют своей целью получение информации о химическом составе анализируемого объекта. Для проведения анализа необходимо, чтобы вещество обладало аналитическими свойствами (признаками) – химическими или физическими, которые позволяют обнаружить вещество или определить его количество. В зависимости от цели различают качественный и количественный химический анализ.

*Качественный анализ* (обнаружение компонентов пробы, или идентификация) дает информацию о том, какие элементы или их соединения входят в состав анализируемого объекта.

*Количественный анализ* позволяет установить количественное содержание компонентов анализируемого объекта.

## МЕТОДЫ И СРЕДСТВА АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Существует ряд классификаций методов аналитической химии. В зависимости от поставленной задачи выделяют три группы методов:

– *методы обнаружения* позволяют установить, какие элементы или вещества присутствуют в пробе; они используются для проведения качественного анализа;

– *определения* дают возможность установить количественное содержание компонентов пробы и применяются для проведения количественного анализа;

– *разделения* позволяют выделить анализируемое вещество и отделить мешающие компоненты; их используют при проведении качественного и количественного анализа.

В зависимости от природы обнаруживаемых или определяемых частиц различают следующие виды анализа:

– *элементный* используется для определения элементного состава вещества;

– *функциональный* применяется для открытия и определения различных функциональных групп;

– *молекулярный* используется для открытия молекул и определения молекулярного состава анализируемого вещества;

– *фазовый* применяется для открытия и определения различных фаз (твердых, жидких, газообразных), входящих в данную анализируемую систему.

Существует также классификация методов анализа по величине пробы. Способ проведения анализа в значительной степени определяется количеством анализируемого образца, так как от этого зависит выбор аналитических реакций и приборов, принцип, схема и техника анализа. В зависимости от массы пробы ( $m$ ) или ее объема ( $V$ ) выделяют следующие методы анализа (табл. 1).

В настоящее время для проведения качественного химического анализа различных объектов чаще всего используют *полумикроанализ* и *микроанализ*. Полумикрометод качественного химического анализа занимает промежуточное положение между макро- и микрометодом, он экспериментально удобен и экономичен, является основным экспериментальным методом. Микрометод качественного анализа незаменим при проведении капельных и микрокристаллоскопических реакций.

К *средствам* аналитической химии относятся измерительные приборы, реактивы, стандартные образцы состава веществ, компьютерные программы и т. д.

Значение приборов в ходе проведения анализа трудно переоценить, поскольку в основе всех методов определения лежит измерение *аналитического сигнала* – физической величины, на

основании которой производится количественный анализ. Для каждого метода определения существует своя зависимость аналитического сигнала от количества определяемого вещества. Так, в гравиметрии аналитическим сигналом является масса продукта реакции, в титриметрических методах – объем стандартного раствора, который израсходован на реакцию с определяемым веществом. Все физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа основаны на измерении каких-либо физических величин с помощью приборов, что отражено в их названии.

Таблица 1

**Классификация методов анализа в зависимости от величины пробы**

Метод анализа	$m$ , г	$V$ , мл	Техника выполнения
Макроанализ	1–10	10–100	Реакции проводят в обычных пробирках, химических стаканах. Осадки отделяют от раствора фильтрованием
Полумикроанализ	0,05–0,5	1–10	Применяют пробирочные реакции. Осадки отделяют от раствора центрифугированием
Микроанализ	$10^{-3}$ – $10^{-6}$	$10^{-1}$ – $10^{-4}$	Используют капельные и микрокристаллоскопические реакции
Ультрамикроанализ	$10^{-6}$ – $10^{-9}$	$10^{-7}$ – $10^{-10}$	Применяют капиллярные микрососуды специальной формы. Операции проводят под микроскопом
Субмикроанализ	$10^{-9}$ – $10^{-12}$	$10^{-7}$ – $10^{-10}$	Требуется особое оборудование

Химические реактивы необходимы для проведения химических реакций и приготовления стандартных растворов веществ. Принятая классификация реактивов по степени чистоты приведена в табл. 2. Надо отметить, что в аналитической химии можно использовать только такие химические реактивы, которые имеют квалификацию не ниже, чем «чистые для анализа» (ч. д. а.).

**Стандартные образцы состава веществ** – это выпускаемые промышленностью чистые химические вещества, их растворы известной концентрации и смеси известного состава. Государственные стандартные образцы (ГСО) состава веществ используются для градуировки приборов, метрологической аттестации методик измерений и контроля правильности результатов измерений при определении соответствующих веществ в технической и химической продукции, воде, объектах окружающей среды, биологических пробах, пищевых продуктах и др.

Таблица 2

**Квалификация реактивов по чистоте**

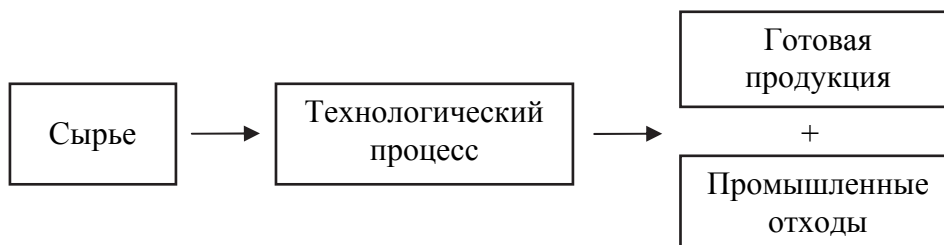
Обозначение	Наименование	Цвет маркировочной полосы	Содержание примесей
ос. ч.	Особой чистоты	Желтый	Возрастает ↓
х. ч.	Химически чистый	Красный	
ч. д. а.	Чистый для анализа	Синий	
ч.	Чистый	Зеленый	
техн.	Технический	Коричневый	

В настоящее время в помощь химику-аналитику создано большое количество различных компьютерных программ и специализированного программного обеспечения, что позволяет автоматизировать процесс получения и обработки химико-аналитической информации, сделать возможным документирование результатов химического анализа. Многие современные химико-аналитические приборы компьютеризированы, за счет чего можно накапливать базы данных анализа, проводить математическую обработку результатов анализа, а также управлять работой прибора или нескольких приборов одновременно. В памяти таких приборов может храниться до 100 методик анализа. Для удобства практического использования созданы карты памяти, где собраны методики анализа, которые применяются наиболее часто в определенной отрасли промышленности. Например, на карте памяти автоматических титраторов, используемых для проведения анализов в нефтехимической промышленности, записаны следующие методики: определение кислотного / щелочного числа, меркаптановой серы, хлоридов, бромного числа и другие в соответствии с международными (ASTM) и государственными стандартами (ГОСТ).

**ЗНАЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Химический анализ широко используется на предприятиях химической промышленности для контроля хода технологических процессов, качества сырья и готовой продукции, состава и количества промышленных отходов.

Любой химико-технологический процесс заключается в следующем: поступающее сырье проходит через все стадии определенного технологического процесса, в результате чего получается готовая продукция, а также образуются промышленные отходы (рисунок).



Общая схема технологического процесса

Для того чтобы химик-технолог мог принять верные управляющие решения, требуется проводить аналитический контроль технологического процесса на всех его стадиях, что обязательно отражается в технологических регламентах.

Таким образом, аналитическая химия тесно связана с повседневной практикой, поскольку без данных анализа о содержании в сырье, полупродуктах или конечном продукте основных компонентов и примесей невозможно грамотно провести технологический процесс в химической, фармацевтической и других отраслях промышленности. Для этих целей широко используются различные методы анализа, в том числе классические. На их основе осуществляется и фармацевтический анализ на химико-фармацевтических предприятиях.

Задача *фармацевтического анализа* – определение качества лекарств и лекарственных средств. Он включает в себя анализ лекарственных препаратов, лекарственного сырья, контроль производства лекарств и т. д.

Для контроля качества лекарственных средств используют *фармакопейные методы анализа*, т. е. методы, включенные в *Государственную фармакопею* – сборник обязательных общегосударственных стандартов и положений, нормирующих качество лекарственных средств.

В настоящее время большое внимание уделяется также сертификации продукции – контролю качества готовой продукции. В основе международных и государственных стандартов на всю выпускаемую продукцию (химическую, лекарственную, пищевую, парфюмерно-косметическую) лежат методы и средства аналитической химии.



# ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## 1.1

## ОБЩАЯ СХЕМА АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

*Аналитический процесс* – это процедура извлечения информации о качественном и количественном составе объекта анализа. Общая схема аналитического процесса включает в себя ряд стадий (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Общая схема аналитического процесса

Независимо от метода анализа все стадии процесса являются обязательными и выполняются в указанной последовательности.

В зависимости от *объекта анализа* различают следующие его виды: анализ металлов, сплавов, природных и сточных вод, почв, силикатов, минералов, газовый анализ и др.

*Выбор метода анализа* осуществляют, основываясь на содержании вещества в пробе, присутствии мешающих примесей, требованиях к скорости выполнения анализа, а также принимая во внимание наличие реактивов, оборудования и т. д.

Стадия *отбора пробы* включает в себя отбор пробы, усреднение ее и взятие навески. В ГОСТе по техническому анализу обязательно указывается, как правильно отобрать пробу для проведения анализа.

*Подготовка пробы* включает в себя растворение пробы, а также разделение компонентов (в случае, если метод не селективен).

*Измерение величины аналитического сигнала* проводят с целью количественного определения, а *наблюдение аналитического эффекта* – с целью качественного определения (обнаружения).

Заключительный этап – это *расчет результатов анализа* (количественный анализ) или *выводы о составе пробы* (качественный анализ).

Следует отметить, что способ выполнения измерений лежит в основе *принципа анализа*, способы подготовки пробы, проведения измерений и обработки данных – *метода анализа*, а все этапы в совокупности составляют *методику анализа*.

Все принципы анализа основаны либо на протекании химических реакций, либо на физических взаимодействиях, поэтому различают химические, физические и физико-химические методы анализа. *Химические методы анализа* базируются на использовании химических реакций; *физические и физико-химические* основаны на измерении различных физических свойств веществ или продуктов их взаимодействия с определенными реагентами.

## 1.2

### КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

При проведении качественного анализа с помощью химических методов используют сам факт протекания реакции. Если реакция прошла, то проявится какой-либо аналитический эффект, который можно зафиксировать визуально:

- возникновение, исчезновение или изменение окраски;
- выпадение или растворение осадка;
- выделение пузырьков газа;
- образование кристаллов определенного цвета и формы.

Результат качественного анализа выдают в виде ответа «да – нет», т. е. содержится данное вещество в пробе или не содержится.

Задачей современного качественного анализа является обнаружение следовых количеств веществ, в том числе примесей, в полупроводниковых материалах, загрязнений в воздухе, запрещенных медицинских препаратов в биологических объектах, побочных продуктов в образцах химической продукции и др.

Несмотря на то, что качественный анализ применяется реже количественного, есть области, в которых он очень востребован. Например, частные химические реакции на многие катионы и анионы используются постоянно в фармацевтическом анализе вообще и в фармакопейном в частности для контроля подлинности лекарственных субстанций (активных ингредиентов) и компонентов лекарственных форм. В настоящее время качественный анализ применяется в фармации чаще, чем в любой иной сфере человеческой деятельности.

При проведении количественного анализа измеряют *аналитический сигнал* – физическую величину, связанную с количественным составом пробы. Затем выполняют расчет количества определяемого вещества в пробе. Результат анализа выдают в виде численной величины массы или концентрации.

Если количественный анализ проводится с использованием химических методов, то в основе определения всегда лежит *химическая реакция*:



Есть три способа применения химической реакции для целей количественного анализа.

1. Можно зафиксировать изменения, происходящие с аналитом  $X$ . Например, если вещество  $X$  является газообразным, то можно измерять его объем в ходе протекания реакции.

2. Можно измерить количество реагента  $R$ , которое израсходовалось на реакцию с аналитом  $X$ .

3. Можно измерить количество образовавшегося продукта реакции  $P$ , например, путем его взвешивания.

В соответствии с этим различают три группы химических методов количественного анализа (рис. 1.2).

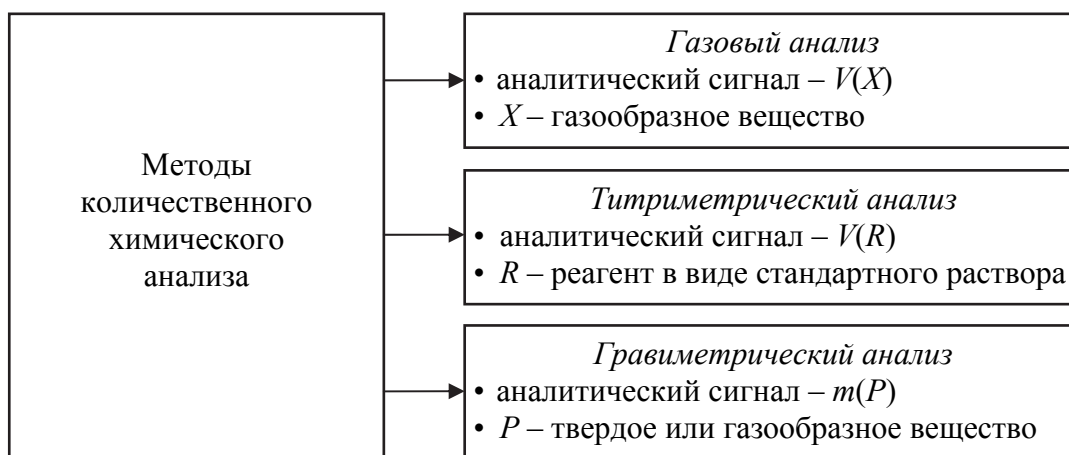


Рис. 1.2. Методы количественного химического анализа

Наибольшее значение среди них имеют гравиметрические и титриметрические методы, которые называют *классическими методами анализа*. Они являются стандартными для оценки правильности определения. Основная область их применения – определение больших и средних количеств веществ.

Теоретические основы качественного и количественного анализа являются общими, в обоих видах анализа используются одни и те же химические реакции или физические явления. Различия заключаются в том, что в качественном анализе только фиксируют аналитический эффект или аналитическое свойство, а в количественном – измеряют интенсивность аналитического сигнала. Качественный анализ обычно предшествует количественному.

### 1.3

## РАЗДЕЛЕНИЕ И МАСКИРОВАНИЕ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Обычно объект анализа представляет собой сложную по составу смесь различных соединений, поэтому обнаружению и определению одних компонентов пробы часто мешают другие.

Существуют два основных способа устранения мешающих компонентов – разделение и маскирование. При *разделении* компоненты смеси отделяются друг от друга чаще всего за счет пере-

вода в другую фазу. Например, при проведении качественного анализа смеси катионов их разделяют на аналитические группы с использованием реакций группового осаждения.

При **маскировании** мешающий ион не удаляется из системы. В системе создают такие условия, при которых он не может реагировать с реактивом на определяемый ион.

Основные *методы маскирования*:

1) регулирование значения рН раствора. Величина рН влияет на растворимость осадков, устойчивость комплексов и окраску соединений. Так, при комплексонометрическом определении кальция в присутствии магния до начала титрования создают в растворе сильнощелочную среду ( $\text{pH} \approx 12$ ). При этом магний осаждается в виде гидроксида  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . После того как магний оказался замаскирован, оттитровывают кальций раствором ЭДТА;

2) изменение степени окисления мешающего элемента. Например, при разделении катионов III аналитической группы ионы  $\text{Cr}^{3+}$  окисляют в щелочной среде до хроматов  $\text{CrO}_4^{2-}$ , обладающих другими химическими свойствами и не мешающих открытию других катионов;

3) связывание мешающих ионов в прочные комплексы. Этот метод является важнейшим методом маскирования. Сущность его заключается в следующем. В анализируемый раствор вносят комплексообразующее вещество (*маскирующий агент*), которое образует прочный растворимый комплекс с мешающим ионом. Таким образом, этот ион оказывается связанным и не мешает последующему определению или обнаружению других ионов. Например, при осаждении титана (IV) в виде гидроксида  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  в присутствии мешающих ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , которые также перейдут в осадок в виде гидроксида  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , в раствор сначала добавляют ЭДТА для маскирования ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , образующих очень устойчивый этилендиаминтетраацетатный комплекс  $\text{FeY}^-$  ( $\lg K_{\text{уст}} = 24,23$ ), а затем проводят осаждение титана (IV). При этом железо (III) остается в растворе.

Маскирование является обратимым процессом, обратный ему процесс называется демаскированием. **Демаскирование** – это перевод замаскированного вещества в форму, способную вступать в реакции, обычно свойственные ему. Разрушить комплекс можно, удалив из него либо ионы металла, либо лиганды, поэтому для демаскирования используют различные реагенты и приемы, которые ведут к разрушению комплекса:

- добавление кислот, щелочей, осадителей, других комплексообразователей;
- окисление маскирующего агента;
- образование летучих соединений с целью удаления маскирующего вещества;
- нагревание с целью необратимого разрушения маскирующего вещества.

**1.4****ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИЙ РАЗЛИЧНОГО ТИПА  
В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

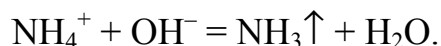
В аналитической химии широко используются химические реакции всех типов, протекающие в растворах:

- 1) *кислотно-основные* – реакции с переносом протона  $H^+$ ;
- 2) *окислительно-восстановительные* – реакции с переносом электрона  $e^-$ ;
- 3) *комплексобразования* – реакции с переносом электронных пар и образованием связей по донорно-акцепторному механизму;
- 4) *осаждения* – гетерогенные реакции в растворе.

Указанные типы химических равновесий лежат в основе классификации методов количественного химического анализа.

**1.4.1. Кислотно-основные реакции**

Кислотно-основные реакции можно использовать для обнаружения и разделения ионов, хотя с этой целью они применяются реже, чем реакции осаждения. Например, для обнаружения иона  $NH_4^+$  существует специфическая кислотно-основная реакция:



Одна из аналитических классификаций катионов – кислотно-основная – базируется на реакциях кислотно-основного взаимодействия, с помощью которых можно разделить различные группы катионов. Некоторые разделения внутри групп проводят, используя различия в кислотно-основных свойствах соединений. Например, при действии избытка щелочи на катионы III аналитической группы ионы  $Zn^{2+}$  и  $Al^{3+}$  вследствие амфотерности их гидроксидов остаются в растворе в виде ионов  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  и  $[Al(OH)_4]^-$ ,

в то время как другие катионы выпадают в осадок в виде малорастворимых гидроксидов (рис. 1.3).

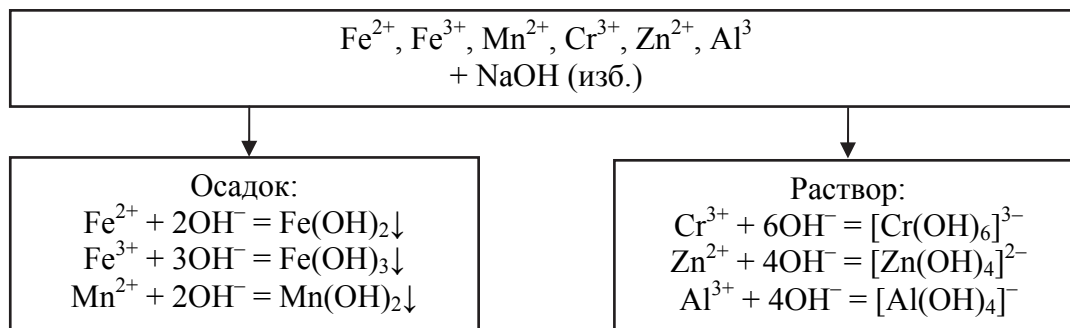


Рис. 1.3. Разделение катионов внутри III аналитической группы с использованием различий в кислотно-основных свойствах

Гораздо чаще кислотно-основные реакции применяют для регулирования значения рН растворов при разделении, обнаружении и определении веществ. Ход многих аналитических химических реакций зависит от рН среды, поэтому для поддержания необходимого значения рН используют буферные растворы. В особенности это касается следующих реакций:

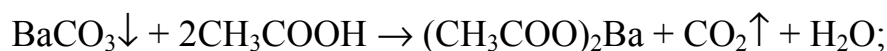
- с участием анионов слабых кислот или катионов слабых оснований. Например, при действии  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  на ионы  $\text{Ba}^{2+}$  осадок  $\text{BaCrO}_4$  может не образоваться, если не поддерживать рН с помощью ацетатного буфера;

- цветных качественных реакций с органическими реагентами. Например, при обнаружении ионов  $\text{Al}^{3+}$  капельной реакцией с ализарином необходимо, помимо анализируемого раствора и реактива, нанести на полоску фильтровальной бумаги  $\text{HCl}$  и поместить ее над емкостью с конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  (первый компонент аммиачного буфера). При взаимодействии кислоты и слабого основания образуется второй компонент буфера –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и тем самым создаются необходимые условия для протекания цветной реакции;

- между многозарядными ионами металлов и этилендиаминтетраацетатом. Так, в комплексонометрическом титровании оптимальное значение рН раствора обязательно поддерживается с помощью буферной смеси.

Кроме того, кислотно-основные реакции используют для растворения проб и перевода осадков в раствор, поскольку многие вещества, нерастворимые в воде, растворяются в кислотах или

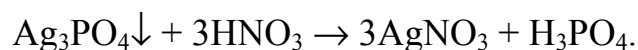
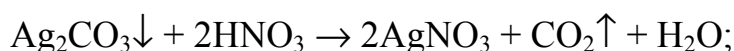
щелочах. Например, растворение карбонатов катионов II аналитической группы в уксусной кислоте:



растворение амфотерных гидроксидов, образованных катионами III аналитической группы, в избытке щелочи:



растворение солей, образованных некоторыми анионами I аналитической группы с ионами  $\text{Ag}^+$ , в азотной кислоте:



Реакции кислотно-основного взаимодействия широко используются также при проведении *количественного анализа*. Например, один из методов титриметрического определения веществ – кислотно-основное титрование – базируется на применении реакций этого типа.

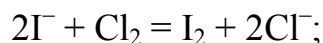
#### 1.4.2. Окислительно-восстановительные реакции

Существует значительное количество окислительно-восстановительных реакций, которые успешно применяются для *обнаружения* ионов. Например, ионы  $\text{Cr}^{3+}$  часто окисляют до хромат-ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ , что приводит к появлению желтой окраски. При обнаружении ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в виде гидроксида  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  по реакции со щавелевой кислотой



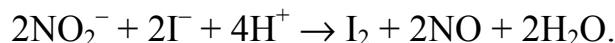
протекают не только комплексообразование и кислотно-основное взаимодействие, но и восстановление Mn (IV) до Mn (III). При этом образуется продукт  $\text{H}[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ , имеющий характерную малиново-розовую окраску.

Используя окислительно-восстановительные реакции, можно обнаружить также многие анионы:  $\text{NO}_3^-$  реакцией с дифениламином;  $\text{I}^-$  реакцией с хлорной водой:

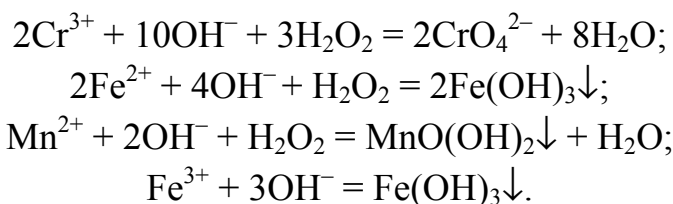




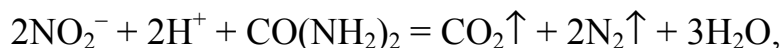
$\text{NO}_2^-$  реакцией с  $\text{KI}$  в кислой среде:



Поскольку при изменении степени окисления изменяются свойства ионов, то окислительно-восстановительные реакции нашли применение также для разделения ионов. Например, если подействовать на смесь катионов III аналитической группы раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде, то ионы  $\text{Cr}^{3+}$  окислятся до хромат-ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  и останутся в растворе, а ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  перейдут в осадок в виде гидроксидов  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ :



Используя окислительно-восстановительную реакцию



можно легко удалить нитрит-ионы  $\text{NO}_2^-$ , которые мешают обнаружению нитрат-ионов  $\text{NO}_3^-$  реакцией с дифениламино.

Очень часто без окислительно-восстановительных реакций невозможно обойтись при растворении или разложении твердых проб. Так, если образец не растворяется в кислотах или щелочах, его приходится растворять в окисляющих реагентах (конц.  $\text{HNO}_3$ , конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , царская водка) или сплавлять с окисляющими реагентами ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ , нитриты, дисульфаты). Иногда действием окислителей или восстановителей переводят осадок в раствор.

Реакции окисления – восстановления широко используются в количественном анализе с целью определения веществ. На использовании окислительно-восстановительных реакций основаны следующие методы количественного химического анализа:

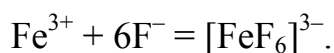
- метод выделения в гравиметрическом анализе;
- методы окислительно-восстановительного титрования;
- косвенные методы определения в кислотно-основном и комплексонометрическом титровании.

### 1.4.3. Реакции комплексообразования

Возможность использования реакций комплексообразования в качественном анализе обусловлена возникновением и интенсивностью

аналитических эффектов, а также большой избирательностью реакций этого типа. Комплексные соединения обладают рядом свойств, ценных для химика-аналитика:

– ионы центрального атома и лигандов, находясь в составе комплекса, практически отсутствуют в растворе в свободном виде, поэтому их не всегда удается обнаружить. Это свойство широко используется для разделения и маскирования ионов. Например, при обнаружении ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в виде малиново-розового соединения  $\text{H}[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , мешающие своей окраской, легко маскируются фторид-ионами  $\text{F}^-$  за счет образования бесцветного комплекса  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ :

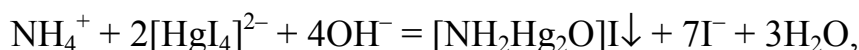


За счет образования гидроксокомплексов из амфотерных гидроксидов катионов III аналитической группы



удается легко разделить смесь гидроксидов для проведения последующего обнаружения катионов в осадке и в фильтрате;

– комплексные соединения часто обладают характерными окрасками или малой растворимостью, на чем основаны многие реакции обнаружения. Например, ионы  $\text{NH}_4^+$  образуют с реактивом Несслера нерастворимое комплексное соединение бурого цвета:



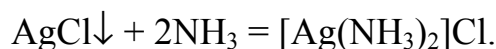
а ионы  $\text{Mn}^{2+}$  можно надежно обнаружить по образованию малиново-розового комплексного соединения  $\text{H}[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  при действии  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  на осадок  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ :



Таким образом, реакции комплексообразования, как и реакции всех других типов, широко используют для обнаружения и разделения, причем разделение часто проводят за счет селективного осаждения или маскирования.

Кроме того, реакции комплексообразования применяют для подготовки проб к анализу (разложение твердых веществ с помо-

щью конц. HF, конц. HCl, царской водки), а также перевода осадков в раствор, например

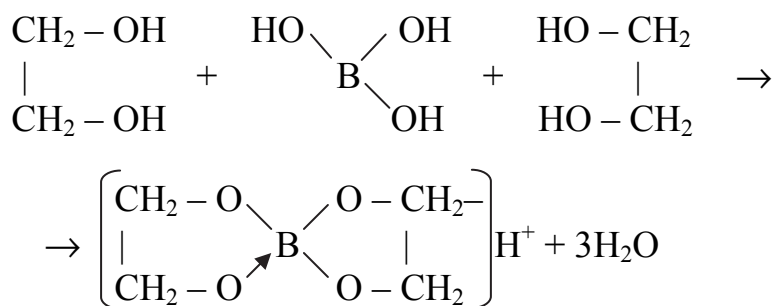


Реакции комплексообразования широко используются в методах количественного химического анализа с целью определения веществ. Реакции этого типа лежат в основе следующих методов:

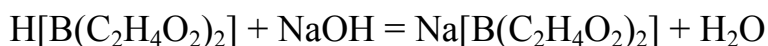
- метод осаждения в гравиметрическом анализе (если комплексное соединение является малорастворимым);
- комплексометрическое титрование;
- косвенные методы определения в кислотно-основном и окислительно-восстановительном титровании.

С помощью реакций комплексообразования можно также изменять кислотно-основные либо окислительно-восстановительные свойства системы с целью создания оптимальных условий проведения аналитической реакции.

Например, слабую борную кислоту  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $\text{pK}_1 = 9,15$ ;  $\text{pK}_2 = 12,74$ ;  $\text{pK}_3 = 13,80$ ) невозможно определить методом кислотно-основного титрования, поскольку при таких значениях  $\text{pK}_a$  скачок на кривой титрования отсутствует. Однако  $\text{H}_3\text{BO}_3$  может образовывать более сильные комплексные кислоты с рядом многоатомных спиртов (этиленгликоль, глицерин, маннит и др.), поэтому до начала титрования в раствор  $\text{H}_3\text{BO}_3$  вводят многоатомный спирт. При этом протекает реакция (на примере этиленгликоля)



Образовавшаяся комплексная кислота  $\text{H}[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2]$  имеет  $\text{pK}_a = 4,48$ , поэтому при титровании ее раствором щелочи

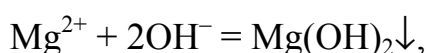


получается явно выраженный скачок на кривой титрования. Во многих методиках определения борной кислоты используют маннит – шестиатомный спирт, изомер сорбита.

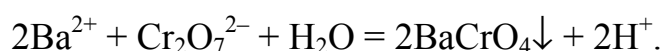
Связывание в комплекс окисленной или восстановленной форм вещества всегда вызывает изменение потенциала.

#### 1.4.4. Реакции осаждения

Реакции осаждения очень часто применяют для обнаружения различных ионов. Образование осадков – это один из основных аналитических эффектов, именно поэтому большинство качественных реакций являются реакциями осаждения. Например, ионы  $Mg^{2+}$  обнаруживают по выпадению белого аморфного осадка  $Mg(OH)_2$ :



а ионы  $Ba^{2+}$  – по выпадению желтого мелкокристаллического осадка  $BaCrO_4$ :



Важную роль играют реакции осаждения и при разделении веществ в смеси. Действительно, основа любой аналитической классификации – это осадительное действие различных реагентов на определенные группы ионов. Например, карбонат аммония  $(NH_4)_2CO_3$  осаждает катионы II аналитической группы, что позволяет отделить их от катионов I аналитической группы. Используя реакции осаждения, проводят также разделение ионов внутри аналитических групп. Например, при обнаружении ионов  $Na^+$  в присутствии ионов  $Mg^{2+}$  сначала отделяют ионы  $Mg^{2+}$ , осаждая их щелочью.

На использовании реакций осаждения основаны следующие методы количественного химического анализа:

- гравиметрический метод осаждения;
- осадительное титрование;
- косвенные методы определения в кислотно-основном, окислительно-восстановительном и комплексометрическом титровании.

#### 1.4.5. Коллоидообразование и его роль в химическом анализе

Коллоидообразование может происходить при осаждении и растворении осадков, а также в ходе некоторых других химико-аналитических процессов. В коллоидных системах растворенное вещество находится в виде частиц такого размера, который намного

превышает размеры обычных ионов и молекул в истинном растворе, но является значительно меньшим, чем размеры частиц, выпадающих в осадок.

Механизм образования осадков достаточно сложен и включает ряд стадий, которые протекают последовательно, начиная с момента смешения растворов (рис. 1.4).

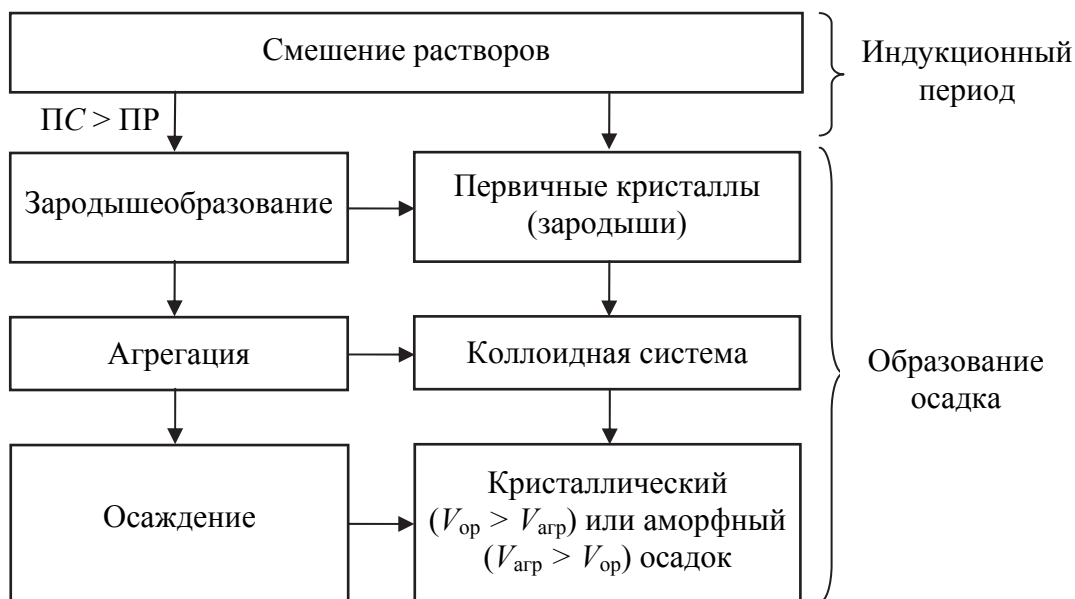


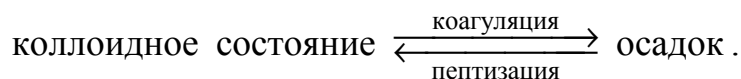
Рис. 1.4. Механизм образования осадков

Если выполняется условие образования осадка (произведение концентраций превышает значение произведения растворимости  $ПС > ПР$ ), то через определенное время после смешения растворов (*индукционный период*) начинается *зародышеобразование*. В результате образуются первичные кристаллы осадка – зародыши. Затем идет *агрегация* – соединение зародышей в более крупные агрегаты. В процессе роста размер частиц изменяется: сначала образуется коллоидная система, затем частицы продолжают укрупняться. Одновременно с агрегацией происходит *ориентация* диполей:



В результате этих процессов начинается осаждение. Если скорость ориентации ( $V_{ор}$ ) больше скорости агрегации ( $V_{агр}$ ), то выпадает *кристаллический* осадок, а если скорость агрегации больше скорости ориентации – *аморфный*.

Таким образом, коллоидообразование – это промежуточная стадия образования любого осадка. Процесс перехода вещества из коллоидного состояния в осадок называется *коагуляцией*, а обратный ему процесс – *пептизацией*:



Процессы коллоидообразования особенно важны при получении аморфных осадков, которые фактически являются скоагулированными коллоидами. При коагуляции *гидрофобных* коллоидов (имеют незначительное сродство к воде) образуются *творожистые* осадки типа  $\text{AgCl}$ , а при коагуляции *гидрофильных* коллоидов (имеют высокое сродство к воде) – аморфные *студенистые* осадки типа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и др.

С химико-аналитической точки зрения важно отметить, что коллоидные частицы не задерживаются бумажными фильтрами, не центрифугируются и не выпадают в осадок даже при длительном хранении.

Отсюда следует, что в случае коллоидообразования осадок не выпадает, его нельзя отделить от раствора фильтрованием или центрифугированием, в то время как большинство разделений в качественном анализе проводится именно с использованием реакций осаждения. Следовательно, коллоидообразование играет отрицательную роль в анализе и химику-аналитику необходимо предпринимать специальные меры с целью коагуляции коллоидных систем.

Коагуляции способствуют введение в раствор сильного электролита, нагревание и перемешивание раствора. Например, осаждение катионов III группы в виде сульфидов, которые склонны к переходу в коллоидное состояние, ведут из горячих растворов при непрерывном перемешивании и в присутствии электролита-коагулятора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Однако в ряде случаев коллоидообразование играет положительную роль в анализе, так как при этом увеличивается чувствительность реакций и становится возможным обнаружение следовых количеств веществ. Например, малые количества иона  $\text{NH}_4^+$  невозможно открыть реакцией со щелочью, но можно обнаружить по желто-бурому окрашиванию коллоида, полученного при действии на пробу реактива Несслера.

1.5

**ОРГАНИЧЕСКИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ**

*Органические аналитические реагенты* (ОАР) – это органические соединения, вступающие в реакции с веществами неорганической или органической природы с образованием продуктов, обладающих аналитическими свойствами.

Все органические аналитические реагенты содержат *функциональные аналитические группы* (ФАГ), основными из которых являются следующие:

– функциональные группы – доноры или акцепторы протонов, например карбоксильная группа  $-\text{COOH}$ , сульфогруппа  $-\text{SO}_3\text{H}$  и другие кислотные группы, аминогруппа  $-\text{NH}_2$ , иминогруппа  $-\text{NH}$  и другие основные группы;

– хромофорные группы, которые обуславливают наличие окраски соединения;

– комплексообразующие группы, имеющие особенно большое значение в аналитической химии. Возможность комплексообразования с ионами металлов обусловлена присутствием в молекуле ОАР гетероатомов N, O, P, S и других, которые являются донорами электронных пар.

Важной особенностью ОАР является возможность конструирования различных молекул-аналогов на основе данной ФАГ. Меняя группы-заместители (*аналитико-активные группы*), которые влияют на свойства функциональных аналитических групп, или вводя новые группы в молекулу ОАР, можно повышать селективность и чувствительность реакций, изменять растворимость продуктов реакций ионов металлов с ОАР, другие аналитические свойства органических аналитических реагентов.

ОАР широко используют в аналитической химии благодаря ряду их преимуществ перед неорганическими реагентами:

– высокая избирательность действия, поэтому многие ОАР являются специфическими реагентами на неорганические ионы (табл. 1.1), специфическими осадителями в гравиметрии и т. д.;

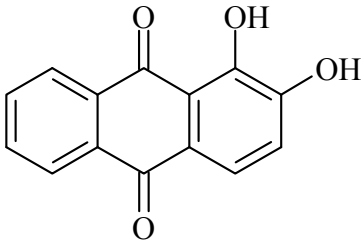
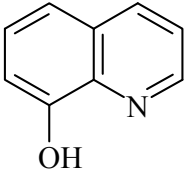
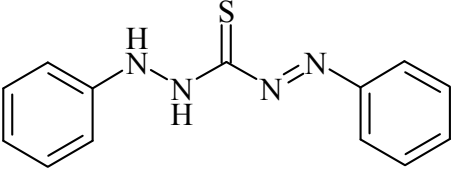
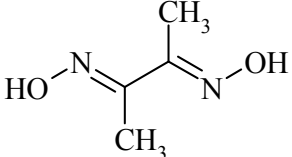
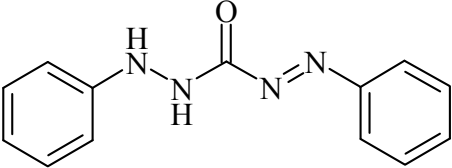
– высокая чувствительность реакций с участием ОАР, что позволяет обнаружить или определить вещество в очень малых концентрациях.

Высокая чувствительность и селективность органических реагентов обусловлены их высокой молярной массой, низкой раствори-

мостью комплексов органических реагентов с ионами металлов в воде, а также интенсивной окраской таких комплексов.

Таблица 1.1

**Некоторые специфические органические реагенты**

Название	Формула	Открываемые ионы
Ализарин		$\text{Al}^{3+}$
8-оксихинолин		$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$
Дитизон		$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$
Диметилглиоксим		$\text{Ni}^{2+}$
Дифенилкарбазон		$\text{Cr}^{3+}$

Начало применению органических реагентов в аналитической химии положил в 1885 г. русский химик-органик и технолог, специалист в области синтетических красителей Ильинский М. А., предложив использовать  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол в качестве реактива на кобальт и трехвалентное железо. Важным для аналитической химии стало также открытие русским химиком и биохимиком Чугаевым Л. А. (1905) чувствительной реакции на никель с диме-



тилглиоксимом. Уже первые опыты применения органических аналитических реагентов М. А. Ильинским и Л. А. Чугаевым показали чрезвычайную перспективность этого направления в аналитической химии. Актуальность теоретических и экспериментальных работ в этой области сохраняется до настоящего времени.

### 1.5.1. Применение органических аналитических реагентов в методах разделения и обнаружения

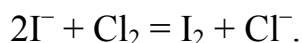
В качественном анализе органические реагенты применяют для обнаружения с использованием реакций осаждения и комплексообразования, а также для маскирования мешающих ионов с целью подавления реакций аналитического реагента с посторонними ионами, присутствующими в анализируемом растворе.

Обнаружение катионов и анионов осуществляется с помощью органических реагентов, образующих с открываемыми ионами комплексные соединения с интенсивной характерной окраской. Наиболее часто для этой цели используют ализарин (реагент на ион  $Al^{3+}$ ), дифенилкарбазид (реагент на ион  $Cr^{3+}$ ), диметилглиоксим (реагент на ион  $Ni^{2+}$ ), дитизон (реагент на ион  $Zn^{2+}$ ), дифениламин (реагент на ион  $NO_3^-$ ) и др.

Маскирование проводят, используя органические комплексообразующие реагенты. Например,  $Fe^{3+}$  мешает определению никеля с диметилглиоксимом в аммиачных растворах из-за осаждения гидроксида  $Fe(OH)_3$ . Для маскирования ионов  $Fe^{3+}$  к анализируемому раствору добавляют винную, щавелевую или лимонную кислоту, которые связывают их в бесцветные растворимые комплексы.

Кроме органических реагентов, в качественном анализе применяют также *органические растворители*. Их используют для приготовления растворов органических реагентов и проведения экстракции. Например, раствор дитизона для обнаружения ионов  $Zn^{2+}$  готовят на хлороформе или четыреххлористом углероде.

При *экстракции* вещество переходит из одной жидкой фазы (чаще всего – водного раствора) в другую (органическую), которая не смешивается с ней. Примером использования экстракции в качественном анализе является реакция обнаружения иодид-ионов:



Образовавшийся продукт реакции  $I_2$  плохо растворяется в воде, поэтому аналитический эффект реакции – появление желто-бурой

окраски раствора выражен очень слабо. Однако если провести последующую экстракцию  $I_2$  в органическую фазу (хлороформ, бензол), то слой органического растворителя приобретает характерную для  $I_2$  интенсивную фиолетово-розовую окраску. Причина заключается в том, что неполярное вещество  $I_2$  лучше растворяется в неполярном органическом растворителе, чем в полярном (воде).

Для обнаружения ионов  $Cr^{3+}$  их окисляют до  $CrO_4^{2-}$  и проводят реакцию образования надхромовой кислоты  $H_2CrO_6$ . При этом раствор окрашивается в синий цвет. Однако, в водном растворе надхромовая кислота очень неустойчива, она разлагается до  $Cr^{3+}$  и  $O_2$  и синяя окраска быстро исчезает. Во избежание разложения пероксокислоты необходимо добавлять в раствор амиловый спирт или эфир. При энергичном встряхивании кислота  $H_2CrO_6$  экстрагируется в органический слой, что существенно повышает ее устойчивость.

### **1.5.2. Применение органических аналитических реагентов в количественном анализе**

Органические аналитические реагенты находят широкое применение при проведении количественного анализа. Основные области их использования следующие:

1. Определение веществ. В гравиметрических методах анализа используют органические осадители, которые обладают рядом ценных преимуществ перед неорганическими. Так, диметилглиоксим (реагент Чугаева) до настоящего времени сохранил большую аналитическую ценность как лучший осадитель никеля  $Ni^{2+}$  при анализе различных технических и природных объектов. Ионы  $K^+$ ,  $NH_4^+$  и другие, для которых реакции осаждения в целом не характерны, можно перевести в осадок, пригодный для целей количественного анализа, с помощью тетрафенилбората натрия  $NaB(C_6H_5)_4$ .

В титриметрических методах анализа органические вещества используются в качестве титрантов в методах окислительно-восстановительного и комплексометрического титрования, например, раствор щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$  – в перманганатометрии, раствор аскорбиновой кислоты – в аскорбинометрии, растворы комплексонов – в комплексонометрии.

2. Фиксирование конечной точки титрования. Во всех титриметрических методах анализа ОАР используются в качестве инди-

каторов. При этом их окраска должна зависеть от изменяемого в ходе титрования свойства раствора – значения рН, потенциала или наличия ионов металлов.

3. Приготовление буферных растворов. С этой целью используют органические кислоты, основания и их соли. Например, широко известны ацетатный буфер, состоящий из уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , и формиатный буфер (муравьиная кислота  $\text{HCOOH}$  и формиат натрия  $\text{HCOONa}$ ).

4. Стандартизация титрантов. Органические вещества, удовлетворяющие требованиям к первичным стандартам, применяют для установления точной концентрации растворов титрантов. Так, слабые органические кислоты, которые существуют в кристаллическом состоянии, используют для стандартизации рабочих растворов щелочей в методе кислотно-основного титрования, а щавелевую кислоту – также в методе перманганатометрии.

5. Маскирование, удержание ионов металлов в растворе. В качестве маскирующих реагентов часто используют винную кислоту и ее соли, которые образуют с ионами металлов прочные растворимые тартратные комплексы, либо лимонную кислоту и ее соли, образующие с ионами металлов цитратные комплексы. Маскирование позволяет удержать ионы металла в растворе и предотвратить осаждение гидроксидов металлов при значениях рН, оптимальных для комплексонометрического определения ионов.

6. Концентрирование веществ. Осаждение определяемого микрокомпонента с органическим коллектором является очень эффективным способом концентрирования следовых количеств веществ вплоть до их концентрации в растворе на уровне  $10^{-10}$ – $10^{-12}$  моль/л.

## 1.6

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

В основе многих методов обнаружения и определения веществ лежат химические реакции, подавляющее большинство которых протекают в растворах. Закономерности, характеризующие протекание этих реакций, являются наиболее важной составной частью теоретических основ химических и некоторых физико-химических методов анализа.

Во всех расчетах с использованием констант равновесия применяются *молярные концентрации* веществ (моль/л). В учебном пособии приняты следующие обозначения:

- $[X]$  – *равновесная концентрация* (концентрация отдельной формы вещества  $X$  в состоянии равновесия);
- $C(X)$  – *общая концентрация* (сумма концентраций соответствующих равновесных форм вещества  $X$ ).

Например, в солянокислом растворе Hg (II) общая концентрация всех частиц, содержащих атом ртути, постоянна и равна

$$C(\text{Hg}) = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgCl}^+] + [\text{HgCl}_2] + [\text{HgCl}_3^-] + [\text{HgCl}_4^{2-}].$$

### 1.6.1. Раствор как среда для проведения аналитических реакций

*Раствор* – это гомогенная система переменного состава, состоящая из двух и более компонентов.

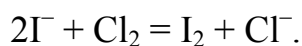
В аналитической химии используют в основном жидкие растворы, состоящие из растворенных веществ и растворителя, между которыми протекают различные взаимодействия:

- хаотические столкновения частиц (молекул, ионов);
- электростатические взаимодействия между ионами (межионные взаимодействия);
- ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия с участием полярных молекул;
- сольватация – взаимодействие молекул растворителя с частицами растворенного вещества (в водном растворе – гидратация).

Характер взаимодействия зависит от природы растворенного вещества (неэлектролит, сильный или слабый электролит) и природы растворителя (растворители различаются по полярности, кислотности-основности и другим свойствам). Например, в растворах сильных электролитов особенно заметно проявляются электростатические взаимодействия.

Под действием разных растворителей изменяется химико-аналитическое поведение ионов и молекул определяемого вещества, что оказывает влияние на протекание аналитических реакций в растворах.

Например, иодид-ионы обнаруживают, окисляя их хлорной водой до иода:



Продукт реакции  $I_2$  плохо растворяется в воде, поэтому аналитический эффект реакции – появление желто-бурой окраски раствора – выражен очень слабо. Однако если добавить в раствор хлороформ или бензол, то слой органического растворителя приобретает характерную для  $I_2$  интенсивную фиолетово-розовую окраску. Причина заключается в том, что неполярное вещество  $I_2$  лучше растворяется в неполярном органическом растворителе, чем в полярном (воде).

### 1.6.2. Основы теории сильных электролитов

Ионы сильных электролитов в растворе взаимодействуют между собой за счет электростатических сил притяжения или отталкивания (межионные взаимодействия). При концентрации электролита ниже, чем  $10^{-4}$  моль/л, эти взаимодействия пренебрежимо малы. Чем выше концентрация электролита, тем сильнее проявляются межионные взаимодействия.

При высоких концентрациях электролита в растворе может происходить *ассоциация* ионов, в результате чего общая концентрация иона становится меньше, чем следует из формулы:

$$C_{\text{иона}} < C_0 \cdot \alpha \cdot n \quad (\text{для сильных электролитов } \alpha = 1), \quad (1.1)$$

где  $C_0$  – общая концентрация электролита, моль/л;  $\alpha$  – степень диссоциации электролита;  $n$  – число ионов данного вида в молекуле электролита.

В этих случаях вместо понятия «концентрация» используют понятие «активность».

**Активность иона** ( $a$ , моль/л) – это эффективная (кажущаяся) концентрация иона, согласно которой он действует в химических реакциях.

Например, в растворе хлороводородной кислоты HCl с концентрацией 0,1 моль/л:

$$C(H^+) = 0,1 \text{ моль/л}, \quad a(H^+) = 0,083 \text{ моль/л}$$

за счет того, что произошла ассоциация ионов, в результате часть ионов  $H^+$  находится в составе *ионных пар* с ионами  $Cl^-$ .

Отношение активности иона к его равновесной концентрации называется **коэффициентом активности** ( $\gamma$  или  $f$ ):

$$\gamma_A = \frac{a_A}{[A]}. \quad (1.2)$$

Коэффициент активности характеризует неидеальность реального раствора, т. е. степень отклонения системы от идеальной из-за электростатических и других взаимодействий ионов. В идеальной системе активность равна концентрации и коэффициент активности равен единице. С ростом концентрации электролита величина коэффициента активности изменяется (табл. 1.2).

Таблица 1.2

**Зависимость коэффициента активности от концентрации раствора**

Раствор	Концентрация	Коэффициент активности	Активность
Предельно (бесконечно) разбавленный	$C \rightarrow 0$	$\gamma = 1$	$a_A = [A]$
Разбавленный	$C < 0,1 \text{ М}$	$\gamma < 1$	$a_A < [A]$
Концентрированный*	$C \gg 1 \text{ М}$	$\gamma > 1$	$a_A > [A]$

\* В курсе аналитической химии этот случай не рассматривается.

Теоретические расчеты коэффициентов активности основаны на представлениях, которые раскрывают природу сил, действующих в реальных растворах. В настоящее время в качестве основной теории электролитов принята *теория сильных электролитов Дебая – Хюккеля*, предложенная в 1923 г. нидерландским физиком и физико-химиком, лауреатом Нобелевской премии по химии (1936) Петером Дебаем и его ассистентом немецким физиком и химиком Эрихом Хюккелем.

Согласно этой теории, ион в растворе рассматривается как заряженная частица, окруженная ионной атмосферой преимущественно из противоположно заряженных ионов. Взаимодействие иона с ионной атмосферой имеет электростатический характер. Коэффициенты активности зависят от заряда иона и параметров ионной атмосферы, ее размеров и плотности. Параметры ионной атмосферы определяются ионной силой раствора  $I$  ( $\mu$ ).

**Ионная сила** – это величина, которая учитывает электростатическое влияние всех ионов в растворе. Она рассчитывается по формуле

$$I = \frac{1}{2}(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2) \text{ или } I = \frac{1}{2} \sum (C_i z_i^2), \quad (1.3)$$

где  $C_i$  и  $z_i$  – концентрации и заряды всех ионов в растворе.

На основании этой теории были получены выражения для расчета коэффициентов активности.

В разбавленных водных растворах ( $I \leq 0,01$  моль/л) коэффициент активности иона рассчитывают по *предельному закону Дебая – Хюккеля*:

$$\lg \gamma_i = -0,5z_i^2 \sqrt{I}. \quad (1.4)$$

При более высоких значениях ионной силы раствора ( $0,01 < I < 0,1$  моль/л) используют *расширенное уравнение Дебая – Хюккеля*:

$$\lg \gamma_i = \frac{-0,5z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (1.5)$$

При низких значениях ионной силы величины коэффициентов активности, рассчитанные по формулам (1.4)–(1.5) и найденные экспериментально, удовлетворительно совпадают. Для более точного расчета коэффициентов активности в растворах с ионной силой  $0,1 < I < 0,5$  моль/л используют *уравнение Дэвиса*:

$$\lg \gamma_i = \frac{-0,5z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,1z_i^2 I. \quad (1.6)$$

Выводы этой теории хорошо согласуются с экспериментальными данными для очень разбавленных водных растворов. Для более высоких концентраций она оказывается непригодной, чтобы достаточно полно охарактеризовать чрезвычайно сложную картину взаимодействия между частицами, находящимися в растворе.

Как следует из приведенных уравнений (1.4)–(1.6), величина  $\gamma$  зависит от заряда иона  $z$  и ионной силы раствора  $I$ . Впервые зависимость  $\gamma$  от  $I$  была найдена в 1921 г. американскими учеными Льюисом Г. и Рендаллом М., которые сформулировали закон, названный в их честь *законом ионной силы Льюиса и Рендалла*:

|| В достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности большинства одинаково заряженных ионов приблизительно одинаковы.

Следовательно, не надо рассчитывать отдельно, к примеру, коэффициенты активности ионов  $Zn^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ , если они находятся в одном и том же растворе, поскольку эти величины будут практически одинаковы.

Таким образом, если концентрация сильного электролита в растворе превышает  $10^{-4}$  моль/л, то при проведении точных расчетов

необходимо вместо концентраций ионов использовать значения активностей, учитывающих не только электростатические взаимодействия между ионами, но и многочисленные эффекты неидеальности в растворах.

Как следует из формулы (1.2), активности ионов пропорциональны концентрациям, например, для иона А

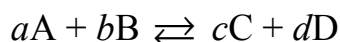
$$a_A = \gamma_A [A]. \quad (1.7)$$

Значение  $\gamma$  для любого иона можно взять из справочника или рассчитать, зная заряд иона и ионную силу раствора.

### 1.6.3. Константы равновесий в растворах

В зависимости от условий состояние равновесия химической реакции характеризуется *термодинамической, реальной или условной константой*.

В большинстве случаев химические реакции обратимы. Для их количественного описания можно воспользоваться законом действующих масс. Состояние равновесия обратимой химической реакции



при постоянных температуре и давлении характеризуется *термодинамической константой равновесия*  $K^\circ$ , которая записывается через активности исходных веществ и продуктов реакции, возведенных в степени, соответствующие стехиометрическим коэффициентам:

$$K^\circ = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}.$$

Величина константы равновесия позволяет определить направление реакции и оценить глубину ее протекания.

Термодинамические константы равновесия для различных типов химических реакций приведены в справочниках. Применительно к конкретной химической реакции константа равновесия имеет специальное название, например, константа равновесия реакции комплексообразования называется константой устойчивости, а константа равновесия реакции осаждения – растворения – константой растворимости (произведением растворимости).

Термодинамические (табличные) константы равновесия пригодны для расчетов равновесий в *идеальных системах*, т. е. при условии, что поведение исходных веществ и продуктов реакции



существенно не осложняется электростатическими или конкурирующими химическими взаимодействиями с посторонними ионами.

При расчетах равновесий в реальных системах необходимо учитывать присутствие посторонних веществ и их влияние на поведение исходных веществ и продуктов реакции. Это влияние может выразиться и в электростатическом взаимодействии ионов, и в химическом взаимодействии с образованием малодиссоциированных или малорастворимых продуктов. При этом наблюдается сдвиг равновесия изучаемой реакции. В таких случаях следует использовать *концентрационную константу равновесия*, которая выражается через *общие концентрации* веществ-участников реакции, а не через активности.

Если посторонние вещества не вступают в конкурирующие химические реакции, то концентрационную константу можно выразить через *равновесные концентрации*. Тогда состояние равновесия характеризуется *реальной (концентрационной) константой*:

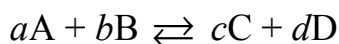
$$K^{\circ} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

В этом случае отличия от идеальности обусловлены электростатическими взаимодействиями А, В, С и D с посторонними ионами.

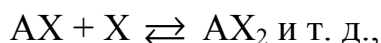
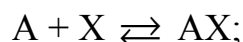
Если посторонние ионы способны вступать с веществами А, В, С или D в конкурирующие реакции с образованием малодиссоциированных или малорастворимых соединений, то состояние равновесия в такой системе следует характеризовать *условной константой*:

$$K^{\circ} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}.$$

При расчете равновесий в таких системах часто используют понятие *молярной доли* частицы от суммарной концентрации всех форм вещества, содержащих ее. Так, если наряду с основной реакцией



протекают конкурирующие реакции



то в растворе, помимо вещества А, присутствуют формы АХ, АХ<sub>2</sub> и т. д. Равновесная концентрация любой из них в зависимости от условий составляет ту или иную часть общей концентрации:

$$[A] = \alpha_A \cdot C_A;$$

$$[AX] = \alpha_{AX} \cdot C_A \text{ и т. д.}$$

Коэффициент пропорциональности  $\alpha$  называют *молярной долей*. Он характеризует глубину протекания конкурирующей реакции. Поскольку

$$\alpha_A = \frac{[A]}{C_A},$$

то в отсутствие конкурирующей реакции  $\alpha_A = 1$ , а в случае ее протекания  $\alpha_A < 1$ .

Запишем соотношение между активностью  $a_A$ , равновесной  $[A]$  и общей  $C_A$  концентрациями иона А:

– для идеальной системы:

$$a_A = [A] = C_A, \text{ так как } \gamma_A = 1, \alpha_A = 1;$$

– для реальной системы:

$$a_A = \gamma_A \cdot [A] = \gamma_A \cdot C_A, \text{ если } \gamma_A < 1 \text{ и } \alpha_A = 1;$$

$$a_A = \gamma_A \cdot [A] = \gamma_A \cdot \alpha_A \cdot C_A, \text{ если } \gamma_A < 1 \text{ и } \alpha_A < 1.$$

Отсюда вытекают соотношения между термодинамической, реальной и условной константами равновесия:

$$K^\circ = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} \cdot \frac{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d}{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}. \quad (1.8)$$

Константы равновесий, используемые в аналитической химии, могут представлять собой очень малые (например, произведения растворимости) или очень большие величины (например, константы устойчивости прочных комплексов), поэтому часто для удобства проведения расчетов вместо значений констант равновесия используют их десятичные логарифмы  $\lg K$  или отрицательные десятичные логарифмы (показатели констант  $pK$ ):

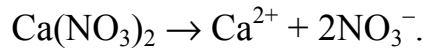
$$pK = -\lg K.$$

#### 1.6.4. Примеры выполнения расчетов

##### 1. Расчет ионной силы раствора

**Пример 1.1.** Рассчитать ионную силу 0,01 моль/л раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

*Решение.* Запишем уравнение диссоциации нитрата кальция:



Найдем концентрации обоих ионов по формуле (1.1):

$$C(\text{Ca}^{2+}) = C(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,01 \text{ моль/л } (\alpha = 1 \text{ и } n = 1);$$

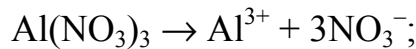
$$C(\text{NO}_3^-) = 2 \cdot C(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 2 \cdot 0,01 = 0,02 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем ионную силу, создаваемую ионами кальция и нитрат-ионами, по формуле (1.3):

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i z_i^2) = \frac{1}{2} \cdot (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,03 \text{ моль/л.}$$

**Пример 1.2.** Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,01 моль экв/л  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и 0,01 моль экв/л  $\text{BaCl}_2$ .

*Решение.* Запишем уравнения диссоциации солей:



Перейдем от молярных концентраций эквивалента солей к молярным концентрациям:

$$C\left(\frac{1}{3}\text{Al}(\text{NO}_3)_3\right) = 0,01 \text{ моль экв/л } \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = \frac{0,01}{3} = 0,0033 \text{ моль/л;}$$

$$C\left(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2\right) = 0,01 \text{ моль экв/л } \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C(\text{BaCl}_2) = \frac{0,01}{2} = 0,005 \text{ моль/л.}$$

Найдем молярные концентрации всех ионов по формуле (1.1):

$$C(\text{Al}^{3+}) = C(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,0033 \text{ моль/л;}$$

$$C(\text{NO}_3^-) = 3 \cdot C(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 3 \cdot 0,0033 = 0,01 \text{ моль/л;}$$

$$C(\text{Ba}^{2+}) = C(\text{BaCl}_2) = 0,005 \text{ моль/л;}$$

$$C(\text{Cl}^-) = 2 \cdot C(\text{BaCl}_2) = 2 \cdot 0,005 = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем ионную силу, которую создают все ионы в растворе, по формуле (1.3):

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i z_i^2) = \frac{1}{2} \cdot (C_{\text{Al}^{3+}} \cdot z_{\text{Al}^{3+}}^2 + C_{\text{NO}_3^-} \cdot z_{\text{NO}_3^-}^2 + C_{\text{Ba}^{2+}} \cdot z_{\text{Ba}^{2+}}^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2) = \\ = \frac{1}{2} \cdot (0,0033 \cdot 3^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 0,005 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,035 \text{ моль/л.}$$

## 2. Расчет коэффициентов активности

**Пример 1.3.** Рассчитать коэффициенты активности каждого из ионов в растворе, указанном в примере 1.2.

*Решение.* Для расчета коэффициентов активности ионов необходимо знать ионную силу раствора. Согласно проведенным расчетам  $I = 0,035$  моль/л.

Обращаемся к справочнику и выясняем, что такого значения ионной силы в нем нет. Следовательно, коэффициенты активности придется рассчитывать по одному из уравнений (1.4)–(1.6). Поскольку  $0,01 < 0,035 < 0,1$  моль/л, то надо применить расширенное уравнение Дебая – Хюккеля (1.5).

Воспользуемся им поочередно для каждого из ионов:

$$\lg \gamma_{\text{Al}^{3+}} = \frac{-0,5 z_{\text{Al}^{3+}}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{-0,5 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{0,035}}{1 + \sqrt{0,035}} = -0,7092 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \gamma_{\text{Al}^{3+}} = 10^{-0,7092} = 0,20;$$

$$\lg \gamma_{\text{NO}_3^-} = \frac{-0,5 z_{\text{NO}_3^-}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{-0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,035}}{1 + \sqrt{0,035}} = -0,0788 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \gamma_{\text{NO}_3^-} = 10^{-0,0788} = 0,83;$$

$$\lg \gamma_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{-0,5 z_{\text{Ba}^{2+}}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{-0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,035}}{1 + \sqrt{0,035}} = -0,3152 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 10^{-0,3152} = 0,48.$$

Рассчитывать коэффициент активности для хлорид-иона нет смысла, так как по закону ионной силы Льюиса – Рендалла он будет равен коэффициенту активности нитрат-иона, поскольку оба иона имеют одинаковый заряд:

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{NO}_3^-} = 0,83.$$

### 3. Расчет активностей ионов

**Пример 1.4.** Рассчитать активность каждого из ионов в растворе, указанном в примере 1.2.

*Решение.* Воспользуемся ранее рассчитанными величинами:

– ионная сила раствора  $I = 0,035$  моль/л;

– коэффициенты активности ионов:

$$\begin{aligned}\gamma_{\text{Al}^{3+}} &= 0,20; \\ \gamma_{\text{Ba}^{2+}} &= 0,48; \\ \gamma_{\text{Cl}^-} &= \gamma_{\text{NO}_3^-} = 0,83.\end{aligned}$$

Воспользуемся формулой (1.7). Активность иона алюминия в растворе, содержащем 0,01 моль экв/л  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и 0,01 моль экв/л  $\text{BaCl}_2$ , равна

$$a(\text{Al}^{3+}) = \gamma_{\text{Al}^{3+}} \cdot C(\text{Al}^{3+}) = 0,20 \cdot 0,0033 = 0,00066 \text{ моль/л.}$$

Аналогично рассчитаем активности остальных ионов:

$$a(\text{NO}_3^-) = \gamma_{\text{NO}_3^-} \cdot C(\text{NO}_3^-) = 0,83 \cdot 0,01 = 0,0083 \text{ моль/л;}$$

$$a(\text{Ba}^{2+}) = \gamma_{\text{Ba}^{2+}} \cdot C(\text{Ba}^{2+}) = 0,48 \cdot 0,005 = 0,0024 \text{ моль/л;}$$

$$a(\text{Cl}^-) = \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot C(\text{Cl}^-) = 0,83 \cdot 0,01 = 0,0083 \text{ моль/л.}$$

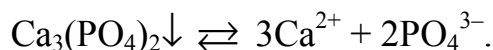
Как видно, для всех ионов величина активности меньше концентрации, что объясняется электростатическими взаимодействиями между ионами в растворе.

### 4. Расчет значения

#### реальной константы растворимости

**Пример 1.5.** Рассчитать значение  $K_S$  для  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  в растворе с ионной силой, равной 0,1 моль/л.

*Решение.* Запишем равновесие между осадком и раствором, которое устанавливается в насыщенном растворе малорастворимой соли  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ :



Это равновесие описывается термодинамической константой растворимости  $K_S^\circ$ . Ее численное значение, приведенное в справочнике, составляет  $2,0 \cdot 10^{-29}$ . Оно пригодно для расчета растворимости соли, если ионная сила  $I \rightarrow 0$ .

Для расчета растворимости при более высоких значениях  $I$  необходимо воспользоваться реальной константой  $K_S$ , которая вычисляется на основании табличных величин – значения  $K_S^\circ$  и значений коэффициентов активности ионов осадка при данной ионной силе.

В справочнике находим значения коэффициентов активности ионов кальция (II) и фосфат-ионов при  $I = 0,1$  моль/л:

$$\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,405; \quad \gamma_{\text{PO}_4^{3-}} = 0,095.$$

Выражаем из формулы (1.8) реальную константу и рассчитываем ее значение:

$$K_S = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = \frac{K_S^\circ}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}^3 \cdot \gamma_{\text{PO}_4^{3-}}^2} = \frac{2,0 \cdot 10^{-29}}{(0,405)^3 \cdot (0,095)^2} = 1,4 \cdot 10^{-25}.$$

---

## МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОБНАРУЖЕНИЯ (КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ)

Качественный анализ – первая практическая школа будущего естествоиспытателя. Она на практике знакомит с логикой и приемами экспериментального исследования.

С. М. Танатар

---

### 2.1

#### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

##### 2.1.1. Аналитические признаки веществ и аналитические химические реакции

При проведении качественного и количественного анализа используют аналитические признаки веществ и аналитические реакции.

*Аналитические признаки* – это химические или физические свойства, которые позволяют обнаружить вещество или определить его количество. К ним относятся цвет, запах, способность вещества образовывать окрашенные и малорастворимые соединения, газы при взаимодействии с определенными реагентами и т. д.

*Аналитическая химическая реакция* – это реакция, сопровождающаяся аналитическим признаком, по которому можно судить о наличии в пробе какого-либо компонента. В качестве аналитических реакций чаще всего используют реакции образования окрашенных соединений, выделение или растворение осадков, выделение газов, образование кристаллов характерной формы, окрашивание пламени газовой горелки.

В качественном анализе принята следующая классификация аналитических химических реакций по типам:

*Общие реакции* – это реакции, аналитические признаки которых одинаковы для многих ионов из различных аналитических групп. Их применяют для разделения, при этом используют *общий реагент*. К общим реакциям относятся, например, реакции осаждения гидроксидов, сульфатов, сульфидов и т. д.



**Групповые реакции** – это реакции, в которые вступают все ионы, относящиеся к одной аналитической группе, при определенных условиях. Их применяют для выделения аналитической группы ионов в конкретных условиях или обнаружения присутствия ионов данной группы. Для их проведения используют *групповой реагент*. Например,  $\text{AgNO}_3$  является *общим* реагентом на многие анионы I и II аналитических групп ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  и др.), осаждая их в виде малорастворимых соединений. Однако в среде 2 н.  $\text{HNO}_3$  он избирательно осаждаёт только анионы II аналитической группы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  и др.), т. е. выступает как групповой реагент. Групповые реакции играют огромную роль в качественном анализе, поскольку именно на их основе разработаны все аналитические классификации катионов и анионов.

**Характерные реакции** – это реакции, свойственные данному веществу. Их различают по селективности.

**Селективные (избирательные) реакции** – это реакции, в которые вступает небольшое число ионов. Их применяют для обнаружения ионов в смеси без предварительного разделения.

**Специфические реакции** – это реакции, аналитический эффект которых характерен только для одного иона в присутствии других. Например,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  образует осадки со многими ионами ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и др.), но только при взаимодействии с  $\text{Fe}^{3+}$  получается характерный синий осадок. Следовательно, реакция между  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{Fe}^{3+}$  является специфической. То же самое относится к реакции между  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{Fe}^{2+}$ .

**Специфичность** – это высшая степень избирательности, поэтому специфических реакций крайне мало. Для проведения их необходим *специфический* реагент. По словам украинских ученых-аналитиков Пилипенко А. Т. и Пятницкого И. В., «специфический реагент – это мечта каждого аналитика, хотя достигается она очень и очень редко». Специфические реакции применяют для обнаружения ионов дробным методом. К таким реакциям относятся



реакции взаимодействия иона аммония со щелочами при нагревании, иода с крахмалом и др.

### 2.1.2. Характеристики аналитических химических реакций

**Чувствительность** реакции определяется наименьшим количеством вещества, которое может быть обнаружено или определено данным методом. Количественно чувствительность реакций характеризуют рядом взаимно связанных величин – открываемым минимумом (пределом обнаружения), минимальной (предельной) концентрацией и предельным разбавлением.

**Предел обнаружения** – это такое наименьшее содержание определяемого компонента (иона), при котором можно обнаружить его присутствие посредством данной реакции с достаточной достоверностью. Различают предел обнаружения по содержанию вещества (открываемый минимум) и концентрации вещества в растворе (концентрационный предел обнаружения).

**Концентрационный предел обнаружения** представляет собой наименьшую концентрацию  $C_{\min}$ , при которой определяемый ион может быть обнаружен данной реакцией. Выражают  $C_{\min}$  в г/мл. Реакции с низким пределом обнаружения характеризуются величиной  $C_{\min} = 10^{-7} - 10^{-8}$  г/мл.

В современном качественном анализе обычно применяют реакции с пределом обнаружения 0,1 мкг ( $10^{-7}$  г) в 1 мл раствора. Снизить предел обнаружения в химическом анализе можно путем использования различных приемов: проведение капельной реакции на фильтровальной бумаге или фарфоровой пластинке, применение органических реагентов, экстракция и др.

**Открываемый минимум** – это наименьшая масса обнаруживаемого компонента (иона), содержащегося в объеме раствора, в котором с помощью данной реакции проводят обнаружение при условии, что концентрация этого вещества равна  $C_{\min}$ :

$$m = C_{\min} \cdot V,$$

где  $m$  – открываемый минимум;  $V$  – исследуемый объем.

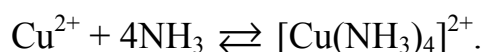
Открываемый минимум удобно выразить в микрограммах, тогда

$$m = C_{\min} \cdot V \cdot 10^6.$$

Открываемый минимум обычно очень мал, например, открываемый минимум ионов  $K^+$  при осаждении в виде  $K_2[PtCl_6]$  составляет 5 мкг в одной капле анализируемого раствора (0,01–0,03 мл).

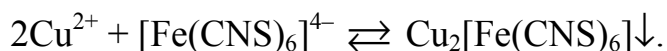
Чем меньше открываемый минимум, тем выше чувствительность реакции.

Для обнаружения данного иона в растворах разной концентрации используют реакции с различным пределом обнаружения. Так, ион  $Cu^{2+}$  в растворах с достаточно большой концентрацией можно обнаружить по характерной голубой окраске. При разбавлении раствора интенсивность окраски уменьшается и обнаружить ион  $Cu^{2+}$  по этому признаку не удастся. Но если к такому раствору прибавить раствор аммиака, то образуется аммиачный комплекс меди ярко-синего цвета, что указывает на присутствие иона  $Cu^{2+}$ :



Концентрационный предел обнаружения для этой реакции  $C_{\min} = 4 \cdot 10^{-6}$  г/мл, открываемый минимум  $m = 0,2$  мкг.

Для открытия иона  $Cu^{2+}$  в более разбавленных растворах следует проводить более чувствительную реакцию образования красно-бурого осадка  $Cu_2[Fe(CNS)_6]$ , имеющую  $C_{\min} = 4 \cdot 10^{-7}$  г/мл и  $m = 0,02$  мкг:



Предел обнаружения аналитических реакций имеет существенное значение для оценки результатов качественного анализа. Если в ходе анализа ион не обнаружен, это не всегда означает его отсутствие в анализируемой смеси. Применяя более чувствительный реактив или соблюдая более точно условия выполнения реакции, можно открыть этот ион.

Открываемый минимум не полностью характеризует чувствительность реакции, так как имеет значение не только количество, но и концентрация вещества в растворе. Поэтому указывают также *предельное разбавление*, характеризующее наименьшую концентрацию вещества, при которой обнаружение его посредством данной реакции еще возможно. Эта величина выражается предельным числом миллилитров водного раствора, содержащего 1 г обнаруживаемого вещества, еще открываемого при помощи данной реакции.

Например, при обнаружении  $K^+$  в виде  $K_2[PtCl_6]$  предельное разбавление составляет 10 000, т. е. объем раствора, содержащего 1 г ионов  $K^+$ , не может быть разбавлен свыше 10 000 мл.

Предельное разбавление  $W_{\text{пред}}$  – это величина, обратная предельной концентрации:

$$W_{\text{пред}} = \frac{1}{C_{\text{min}}}.$$

Предельное разбавление увеличивается по мере увеличения чувствительности реакции.

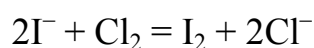
Обычно в качественном анализе применяют лишь те реакции, открываемый минимум которых не превышает 50 мкг, а предельное разбавление 1000.

### 2.1.3. Условия проведения аналитических химических реакций

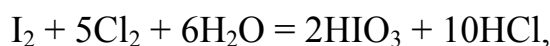
Достичь нужного эффекта конкретной аналитической химической реакции можно только при строгом соблюдении оптимальных условий ее проведения. К этим условиям относятся:

1. Концентрация реагирующих веществ. Реактив надо добавлять в строго определенном количестве, избегая большого избытка или недостатка.

Например, при обнаружении иона  $\Gamma$  по реакции

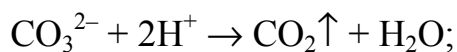


аналитическим эффектом является характерная для  $\text{I}_2$  малиновая окраска бензольного или хлороформного слоя. Однако при большом избытке хлорной воды образовавшийся  $\text{I}_2$  окисляется дальше с образованием бесцветных продуктов:



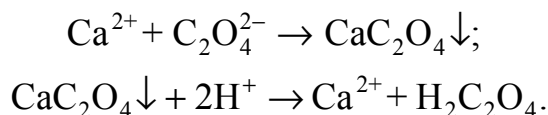
в результате чего аналитический эффект не проявляется.

При обнаружении карбонат-иона  $\text{CO}_3^{2-}$  по помутнению баритовой воды при пропускании газа  $\text{CO}_2$ , полученного при действии кислоты на анализируемый раствор:



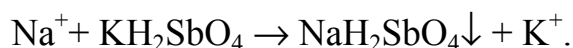
аналитический эффект не проявится, если выделилось слишком мало  $\text{CO}_2$ , так как не будет достигнуто произведение растворимости осадка.

2. Значение рН раствора. До выполнения реакции необходимо создать в анализируемом растворе оптимальное значение рН. Например, в кислой среде осадок оксалата кальция растворяется и аналитический эффект – выпадение белого мелкокристаллического осадка – будет отсутствовать:



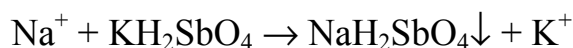
То же самое касается всех осадков, которые образованы слабыми кислотами:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , сульфиды металлов и другие соли.

Аналитический эффект реакции обнаружения ионов натрия при взаимодействии их с дигидроортоантимонатом калия (образование белого кристаллического осадка) проявится только в строго нейтральной среде при рН = 7:



При значении рН > 7 осадок растворяется за счет образования более растворимой средней соли  $\text{Na}_3\text{SbO}_4$ , а в кислой среде наблюдается совсем другой эффект – выпадение белого аморфного осадка метасурьмяной кислоты  $\text{HSbO}_3$ .

3. Температура. Температуру выбирают таким образом, чтобы получить нужный аналитический эффект. Например, некоторые осадки получают только при комнатной температуре (или на холоду), так как их растворимость резко увеличивается при повышении температуры. Так, характерную реакцию на ион  $\text{Na}^+$  с дигидроортоантимонатом калия



проводят на холоду, поскольку при комнатной температуре и в горячих растворах белый мелкокристаллический осадок дигидроортоантимоната натрия  $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$  не выпадает.

4. Способ проведения реакции. В зависимости от конкретной аналитической химической реакции, ее аналитического эффекта и количества вещества в пробе используют разные по технике выполнения реакции – пробирочные, капельные, микрокристаллоскопические или реакции в газовой камере.

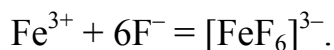
5. Прием наблюдения аналитического эффекта. Выбор приема обусловлен способом проведения реакции. Эффекты пробирочных,

капельных реакций и реакций в газовой камере наблюдают визуально, а микрокристаллоскопических – только под микроскопом.

6. Учет влияния посторонних веществ. В анализируемом растворе могут находиться мешающие и маскирующие вещества, вещества-катализаторы и т. д., поэтому иногда их необходимо замаскировать до проведения реакции. Например, ионы  $Mn^{2+}$  обнаруживают после предварительного окисления до гидроксида  $MnO(OH)_2$ , действуя на него щавелевой кислотой:



Проведению этой реакции мешают катионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , поэтому их предварительно маскируют с помощью  $NaF$ :



Примеры, иллюстрирующие создание оптимальных условий проведения групповых реакций осаждения катионов II и III аналитических групп, приведены далее.

#### 2.1.4. Систематический и дробный качественный анализ

*Дробный анализ* – это анализ, проводимый с помощью специфических и селективных реакций. Обнаружение ионов ведут из отдельных порций анализируемого раствора. При этом последовательность их обнаружения не имеет значения. В среднем на обнаружение одного иона затрачивается от 1 до 10 мин. Мешающие ионы предварительно маскируют или отделяют. Дробный анализ применяют в тех случаях, если состав образца ориентировочно известен, а также для анализа простых по составу образцов, которые содержат не более пяти ионов.

Метод дробного анализа был детально разработан советским химиком-аналитиком Тананаевым Н. А., который трудился над его созданием в течение многих лет.

*Систематический анализ* – это система последовательных операций по разделению ионов на группы, отделению мешающих ионов внутри группы и обнаружению каждого иона с помощью характерных реакций. При проведении качественного анализа систематическим методом всегда используют *групповые реагенты*. Ими действуют последовательно и в строго определенном порядке. Систематический анализ всегда основан на применении одной из аналитических классификаций. Его используют при

полном качественном анализе объектов, включающих большое количество ионов.

Систематический ход качественного анализа, основные положения которого сохранились до наших дней, разработал шведский ученый Бергман Т. О. в середине XVIII в.

### 2.1.5. Аналитические классификации катионов

В аналитической химии для удобства проведения качественного анализа катионы и анионы делят на *аналитические группы*. В основу любой аналитической классификации катионов положены сходство или различия катионов по отношению к действию определенных аналитических реагентов и свойства продуктов аналитических химических реакций: растворимость в воде, кислотах, щелочах; способность к комплексообразованию; окислительно-восстановительные свойства.

Разработано несколько аналитических классификаций катионов по группам, поэтому существуют различные методы систематического анализа. Все наиболее распространенные классификации основаны на реакциях осаждения, причем ни одна из них не охватывает все катионы.

*Сероводородная (сульфидная) классификация катионов* основана на различной растворимости сульфидов, карбонатов и хлоридов. Она включает пять аналитических групп катионов (табл. 2.1). Сульфидная классификация была предложена в 60-х гг. XIX в. выдающимся русским химиком Меншуткиным Н. А. Эта классификация разработана наиболее подробно, но применяется все реже ввиду токсичности  $H_2S$  и длительности анализа.

Таблица 2.1

Сульфидная классификация катионов

№ группы	Катионы	Групповой реагент
I	$K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$ , $Mg^{2+}$ и др.	Нет
II	$Ba^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Ca^{2+}$ и др.	$(NH_4)_2CO_3$ в аммиачном буфере (pH = 9,2)
III	$Al^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Fe^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ и др.	$(NH_4)_2S$ в аммиачном буфере (pH = 7–9)
IV	$Cu^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Bi^{3+}$ , $Hg^{2+}$ и др.	$H_2S$ в присутствии HCl (pH = 0,5)
V	$Ag^+$ , $Hg_2^{2+}$ , $Pb^{2+}$	HCl

В настоящее время все большее распространение получают *бессероводородные* методы анализа, основанные на аммиачно-фосфатной и кислотно-основной классификации.

*Аммиачно-фосфатная классификация катионов* основана на различной растворимости фосфатов в воде, растворе  $\text{NH}_3$ , уксусной кислоте. Включает пять аналитических групп катионов (табл. 2.2).

Таблица 2.2

**Аммиачно-фосфатная классификация катионов**

№ группы	Катионы	Групповой реагент
I	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$	Нет
II	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ и др.	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в 25%-ном растворе $\text{NH}_3$
III	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ или $\text{Na}_2\text{HPO}_4$
IV	$\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}^{5+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$	$\text{HNO}_3$
V	$\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$	$\text{HCl}$

*Кислотно-основная классификация катионов* основана на использовании кислот и оснований в качестве групповых реагентов. Она включает шесть аналитических групп катионов (табл. 2.3), причем порядок добавления групповых реактивов соответствует нумерации групп. Эта классификация менее совершенна и менее детально разработана, чем сульфидная.

Таблица 2.3

**Кислотно-основная классификация катионов**

№ группы	Катионы	Групповой реагент
I	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ и др.	Нет
II	$\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$	$\text{HCl}$
III	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
IV	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ и др.	$\text{NaOH}$ в присутствии $\text{H}_2\text{O}_2$
V	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ и др.	$\text{NaOH}$
VI	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$	25%-ный раствор $\text{NH}_3$

*Другие классификации катионов.* К ним относятся современные бессероводородные классификации: карбонатная, бифталатная, сульфидно-основная, тиацетамидная и др.

Любая аналитическая классификация катионов и анионов ограничена. Не существует такой аналитической классификации, которая включала бы все катионы или все анионы.

### 2.1.6. Аналитические классификации анионов

Аналитические классификации анионов разработаны менее подробно, чем классификации катионов, поскольку в большинстве случаев анионы не мешают обнаружению друг друга. Общеизвестной классификации анионов до настоящего времени не существует. Чаще всего принимают во внимание растворимость солей бария и серебра тех или иных анионов и их окислительно-восстановительные свойства в водных растворах. В любом случае удается логически разделить на группы только часть известных анионов, так что всякая классификация ограничена и не охватывает все анионы, представляющие аналитический интерес. Наиболее часто используются две классификации.

Классификация анионов, основанная на *растворимости солей  $Ba^{2+}$  и  $Ag^+$* , включает три аналитические группы анионов (табл. 2.4).

Классификация анионов, основанная на их *окислительно-восстановительных свойствах*, включает три аналитические группы анионов (табл. 2.5). Групповыми реагентами являются окислители или восстановители, у которых окисленная либо восстановленная форма окрашены.

Таблица 2.4

#### Классификация анионов, основанная на растворимости солей $Ba^{2+}$ и $Ag^+$

№ группы	Анионы	Групповой реагент
I	$SO_4^{2-}$ , $CO_3^{2-}$ , $PO_4^{3-}$ , $SO_3^{2-}$ , $S_2O_3^{2-}$ , $B_4O_7^{2-}$ ( $BO_2^-$ ), $C_2O_4^{2-}$ , $F^-$ и др.	$BaCl_2$ в нейтральной или слабощелочной среде
II	$Cl^-$ , $I^-$ , $Br^-$ , $BrO_3^-$ , $CNS^-$ , $S^{2-}$ и др.	$AgNO_3$ в присутствии 2 н. $HNO_3$
III	$NO_2^-$ , $NO_3^-$ , $CH_3COO^-$	Нет

Таблица 2.5

#### Классификация анионов, основанная на окислительно-восстановительных свойствах

№ группы	Групповой признак	Анионы	Групповой реагент
I	Окислители	$NO_3^-$ , $NO_2^-$ , $BrO_3^-$ , $AsO_4^{3-}$ , $MnO_4^-$ , $Cr_2O_7^{2-}$ и др.	KI в серноокислой среде
II	Восстановители	$S^{2-}$ , $SO_3^{2-}$ , $S_2O_3^{2-}$ , $AsO_3^{3-}$ , $S^{2-}$ , $SO_3^{2-}$ , $S_2O_3^{2-}$ , $AsO_3^{3-}$ , $NO_2^-$ , $C_2O_4^{2-}$ , $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$ , $CN^-$ , $NCS^-$	$I_2$ $KMnO_4$ в серноокислой среде
III	Индиферентные анионы	$SO_4^{2-}$ , $CO_3^{2-}$ , $PO_4^{3-}$ , $B_4O_7^{2-}$ ( $BO_2^-$ ), $CH_3COO^-$	Нет



В практике анализа в качестве основной используют классификацию анионов, основанную на осаждении их солями бария и серебра. Но в предварительных испытаниях, при обнаружении и удалении отдельных анионов широко применяют окислительно-восстановительные реакции и реакции, сопровождающиеся выделением газообразных продуктов.

Систематический анализ смеси анионов с использованием любой классификации практически никогда не проводится. Групповой реагент применяют для доказательства присутствия или отсутствия в смеси анионов той или иной аналитической группы. После этого намечают и реализуют наиболее целесообразную схему анализа данного конкретного объекта.

### **2.1.7. Аналитические группы ионов и периодический закон Д. И. Менделеева**

Любая аналитическая классификация ионов основана на их химических свойствах, обусловленных положением элемента в Периодической системе и электронным строением.

Согласно сульфидной классификации в *I аналитическую группу* выделяются катионы, не имеющие группового реагента, –  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . Эти катионы образованы щелочными металлами, т. е. *s*-элементами I группы таблицы Д. И. Менделеева, имеют электронную структуру благородного газа (табл. 2.6). Большинство их солей растворимы в воде вследствие высокой полярности связи, близкой к ионной. К этой же аналитической группе относят ион аммония  $\text{NH}_4^+$ , близкий к иону  $\text{K}^+$  по радиусу, и ион  $\text{Mg}^{2+}$ , обладающий близкими свойствами с ионом  $\text{Li}^+$ .

Во *II аналитическую группу* выделяются катионы, осаждаемые карбонатом аммония в присутствии аммиачного буфера. Это катионы щелочноземельных металлов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , которые располагаются в главной подгруппе II группы периодической системы. Катионы имеют электронное строение внешней электронной оболочки  $ns^0$  (табл. 2.6).

К *III аналитической группе* относятся катионы, которые под действием сульфида аммония в среде аммиачного буфера осаждаются в виде сульфидов или гидроксидов.

Катионы, которые осаждаются в виде *гидроксидов*, имеют законченные 2- или 8-электронные внешние уровни, так же, как катионы

I и II аналитических групп (табл. 2.6). Большинство катионов, составляющих подгруппу гидроксидов, образованы элементами, которые расположены в главных и побочных подгруппах III, IV и V групп таблицы Д. И. Менделеева. Кроме того, сюда относятся ионы  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и катионы  $f$ -элементов.

Таблица 2.6

**Подразделение катионов металлов на аналитические группы в зависимости от строения внешней электронной оболочки**

Аналитическая группа	Катионы	Электронное строение катиона	Групповой реагент	Формула осаждаемого соединения
I	$\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ и др.	$\dots ns^0$	Нет	Не осаждаются
II	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ и др.	$\dots ns^0$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в аммиачном буфере	$\text{MeCO}_3$
III	Подгруппа сульфидов: $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ и др.	$\dots(n-1)d^1 - d^{10} ns^0$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в аммиачном буфере	$\text{Me}_m\text{S}_n$
	Подгруппа гидроксидов: $\text{Be}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Sc}^{3+}$ , $\text{Y}^{3+}$ , $\text{La}^{3+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ и др. $\text{Cr}^{3+}$	$\dots ns^0$ $\dots 3d^3 4s^0$		$\text{Me}(\text{OH})_n$
IV	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ и др.	$\dots 3d^9 4s^0$ $\dots(n-1)d^{10} ns^0$	$\text{H}_2\text{S}$ в среде $\text{HCl}$	$\text{MeS}$
V	$\text{Ag}^+$ и др. $\text{Pb}^{2+}$	$\dots(n-1)d^{10} ns^0$ $\dots 5d^{10} 6s^2$	$\text{HCl}$	$\text{MeCl}_n$

Катионы III группы, которые осаждаются в виде нерастворимых *сульфидов*, имеют незаконченный уровень с числом электронов от 8 до 18 (табл. 2.6). В атомах соответствующих элементов постепенно заполняется  $3d$ -оболочка.

Катионы IV и V групп имеют законченный 18-электронный уровень (табл. 2.6). Все катионы, осаждаемые сероводородом в кислой среде, содержат  $d$ -электроны.

Таким образом, аналитические свойства катионов связаны с их положением в Периодической системе и аналитические классификации логически вытекают из Периодического закона.

Надо отметить, что в любой аналитической классификации невозможно объединить ионы так, чтобы в одну аналитическую группу входили ионы, образованные элементами только одной группы Периодической системы. Причины этого следующие:

- некоторые элементы образуют катионы различного состава и валентности, например  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$ ;
- один и тот же элемент может образовывать и катионы, и анионы, например  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

Принципиальное различие в распределении элементов по группам Периодической системы Д. И. Менделеева и по аналитическим группам заключается в следующем: в основу распределения элементов по группам Периодической системы положены электронные конфигурации их атомов, а в основу распределения ионов по аналитическим группам – свойства их соединений.

### 2.1.8. Техника эксперимента в качественном анализе

В качественном анализе используют пробирочные, капельные и микрокристаллоскопические реакции.

**Пробирочные реакции** проводят в небольших пробирках вместимостью от одного до нескольких миллилитров, куда помещают одну или несколько капель анализируемого раствора. Аналитический эффект (появление, изменение или исчезновение окраски; образование или растворение осадка; выделение пузырьков газа) наблюдают визуально. Например, пробирочные реакции используют для обнаружения ионов  $\text{Mg}^{2+}$  по образованию белого аморфного осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , обнаружения ионов  $\text{Ba}^{2+}$  по образованию желтого мелкокристаллического осадка  $\text{BaCrO}_4$ , проведения пробы на выделение газов при анализе смеси анионов и т. д.

Выполняя **капельные реакции**, визуально изучают продукт реакции, который образуется при смешении одной капли реагента с одной каплей анализируемого раствора. Капельные реакции проводят, используя три способа (табл. 2.7).

Капельный анализ был введен в аналитическую практику Н. А. Тананаевым, который, начиная с 1920 г., разработал большое число капельных реакций. Одновременно с ним разработкой капельных реакций занимался австрийский ученый Файгель Ф.

Таблица 2.7

**Способы выполнения капельных реакций**

Способ выполнения	Использование	Примеры
На поверхности пластинки (стеклянной, фарфоровой, пластмассовой) или на часовом стекле	Для капельных реакций, протекающих с появлением или исчезновением окраски, образованием осадка	Обнаружение следовых количеств $\text{NH}_4^+$ с реактивом Несслера
На полоске фильтровальной бумаги	Для цветных капельных реакций	Обнаружение $\text{Zn}^{2+}$ с дитизином, $\text{Al}^{3+}$ с ализарином
В микрогазовой камере	Для капельных реакций, протекающих с образованием газообразных продуктов	Обнаружение $\text{NH}_4^+$ по посинению влажной индикаторной бумаги в результате выделения $\text{NH}_3$ под действием щелочи

**Микрориссталлоскопические** реакции проводят на предметном стекле, затем рассматривают под микроскопом характерную форму кристаллов (табл. 2.8).

Таблица 2.8

**Некоторые микрориссталлоскопические реакции**

Ион	Реагент	Продукт	Форма и окраска кристаллов
$\text{K}^+$	$\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$	$\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$	Черные или коричневые кубические кристаллы
$\text{Na}^+$	$\text{KH}_2\text{SbO}_4$	$\text{NaH}_2\text{SbO}_4$	Прозрачные бесцветные кристаллы в виде удлинённых зерен
$\text{Na}^+$	$\text{Zn}[(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8]$	$\text{NaZn}[(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9] \times 9\text{H}_2\text{O}$	Желтые октаэдры и тетраэдры
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в $\text{NH}_4\text{OH}$ (медленная кристаллизация)	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Бесцветные скошенные прямоугольники и ромбы
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в $\text{NH}_4\text{OH}$ (быстрая кристаллизация)	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Бесцветные звездочки или древовидные образования
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (из разбавленных растворов)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Белые игольчатые кристаллы
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (из концентрированных растворов)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Белые четырехугольники и ромбы

Микрористаллоскопические реакции, как правило, имеют достаточно низкий предел обнаружения. Для его понижения каплю исследуемого раствора подсушивают или упаривают и только после этого добавляют реактив.

Наблюдение под микроскопом формы кристаллов веществ, образующихся в ходе аналитических химических реакций, позволяет быстро и уверенно сделать заключение о присутствии соответствующих ионов в анализируемом растворе. Однако кристаллы приобретают характерную форму только при определенных условиях кристаллизации. Важнейшее из них – достаточно медленный рост кристаллов. При быстрой кристаллизации ионы не успевают правильно ориентироваться и получаются мелкие, малохарактерные по форме кристаллы.

Для получения правильно сформированных кристаллов используют следующие приемы:

- 1) ведут осаждение из сравнительно разбавленных растворов;
- 2) одно из веществ используют в твердом виде. В этом случае вещество постепенно растворяется и диффундирует в более отдаленные части капли и кристаллы растут медленно;
- 3) капли анализируемой пробы и раствора реагента не просто смешивают, а соединяют между собой стеклянной палочкой на предметном стекле, избегая полного перемешивания. При этом вещества медленно диффундируют из одной капли в другую;
- 4) проводят медленное испарение капли до образования каемки кристаллов по ее краям. Испарение не доводят до конца, так как при этом наряду с продуктом реакции могут выкристаллизоваться и все другие находящиеся в растворе соли;
- 5) иногда добавляют вещества, повышающие растворимость осадка, например минеральные кислоты.

Наблюдение формы кристаллов под микроскопом ведут:

- спустя некоторое время после внесения реагента;
- по краям капли, где кристаллы образуются в первую очередь.

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

Основоположниками микрористаллоскопического анализа считаются великий русский ученый Ломоносов М. В. (первое применение микроскопа при химических исследованиях, 1744 г.) и

русский химик Ловиц Т. Е., который в 1798 г. обратил внимание на то, что форма наблюдаемых под микроскопом кристаллов является очень характерным признаком и может быть использована для их распознавания.

**2.2****МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОБНАРУЖЕНИЯ  
НЕКОТОРЫХ ИОНОВ**

В производственной деятельности инженеры-технологи сталкиваются с необходимостью контролировать качественный состав сырья и продукции на различных этапах технологического процесса.

В представленном учебном пособии рассматриваются методы разделения и обнаружения лишь некоторых катионов и анионов, которые наиболее часто встречаются при анализе различных природных и промышленных объектов.

Использованы сероводородная классификация катионов и классификация анионов, основанная на растворимости солей бария и серебра. Приведены важнейшие реакции обнаружения, отмечены отдельные фармакопейные реакции и тесты, включенные в Государственную фармакопею.

**2.2.1. Катионы I аналитической группы*****Общая характеристика***

В I аналитическую группу входят катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Группового реагента, осаждающего все катионы группы, нет, поэтому при систематическом ходе анализа эти ионы остаются в растворе после последовательного осаждения катионов всех остальных групп.

*Групповая характеристика:* сульфиды и карбонаты катионов I аналитической группы растворимы в воде. Карбонат магния  $\text{MgCO}_3$  растворяется только в присутствии солей аммония.

Ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  образованы элементами, которые находятся в главной подгруппе I группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Магний расположен в главной подгруппе II группы Периодической системы элементов, но его ионы  $\text{Mg}^{2+}$  по некоторым химическим свойствам ближе к катионам щелочных, а

не щелочноземельных металлов. Так, при осаждении катионов II аналитической группы карбонатом аммония в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ионы  $\text{Mg}^{2+}$  остаются в растворе вместе с другими катионами I аналитической группы. Ион  $\text{NH}_4^+$  является особым катионом, образованным атомами двух неметаллов.

Все катионы I аналитической группы бесцветны. Окраска некоторых солей обусловлена окраской анионов. Химико-аналитические свойства выражены слабо, особенно у катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , которые по этой причине химики-аналитики называют «неудобными ионами».

Для катионов I аналитической группы не характерны реакции всех типов, протекающие в растворе:

– кислотно-основного взаимодействия, за исключением иона аммония  $\text{NH}_4^+$ ;

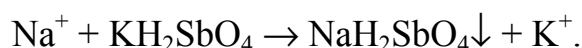
– осаждения, за исключением иона  $\text{Mg}^{2+}$ , а также отдельных реакций осаждения ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  при помощи довольно редких реагентов с крупными анионами – гексанитристокобальтат (III)-ионом, гексахлороплатинат (IV)-ионом, уранилацетат-ионом и др.;

– комплексообразования;

– окисления – восстановления (ион  $\text{NH}_4^+$  может окисляться, но при этом не возникают аналитические эффекты).

### **Реакции ионов $\text{Na}^+$**

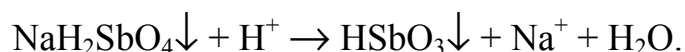
1. *Реакция с дигидроортоантимонатом калия  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$ .* При действии дигидроортоантимоната калия  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$  на ионы  $\text{Na}^+$  в нейтральной среде образуется *белый мелкокристаллический осадок* дигидроортоантимоната натрия  $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$ :



В сильнощелочной среде осадок растворяется, поскольку при взаимодействии кислой соли со щелочью образуется растворимая средняя соль:



а из сильноокислых растворов выпадает *белый аморфный осадок* метасурьмяной кислоты  $\text{HSbO}_3$ :



По этой причине необходимо убедиться, что полученный осадок является именно кристаллическим.

Реакцию проводят на холоду, так как растворимость  $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$  сильно повышается с ростом температуры. При этом пробирку погружают в стакан с холодной водой.

Для проведения реакции необходима достаточно большая концентрация ионов  $\text{Na}^+$  в анализируемом растворе. Из разбавленных растворов осадок либо не выпадает, либо образуется очень долго и аналитический эффект не проявляется. Поэтому надо сконцентрировать раствор путем упаривания или дать ему постоять некоторое время после добавления реагента  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$ .

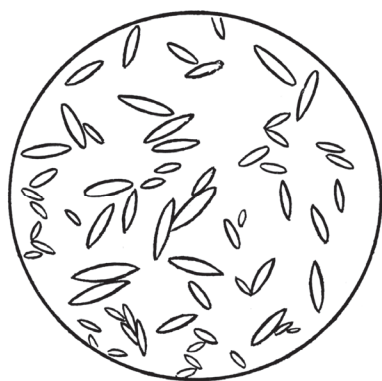


Рис. 2.1. Кристаллы  $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$

Мешают ионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и другие, дающие похожий аналитический эффект. Реакция малочувствительна: предел обнаружения – 0,8 мкг, предельное разбавление – 3300.

Реакцию можно проводить также как микрокристаллоскопическую. В этом случае при рассмотрении под микроскопом наблюдаются *бесцветные прозрачные* кристаллы в виде *удлиненных зерен* (рис. 2.1).

2. Реакция с *цинкуранилацетатом*  $\text{Zn}[(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8]$ . При проведении *микрокристаллоскопической* реакции между *цинкуранилацетатом* и катионами  $\text{Na}^+$  наблюдают образование характерных *желтых* октаэдрических и тетраэдрических кристаллов *натрийцинкуранилацетата* (рис. 2.2), *нерастворимого* в уксусной кислоте:

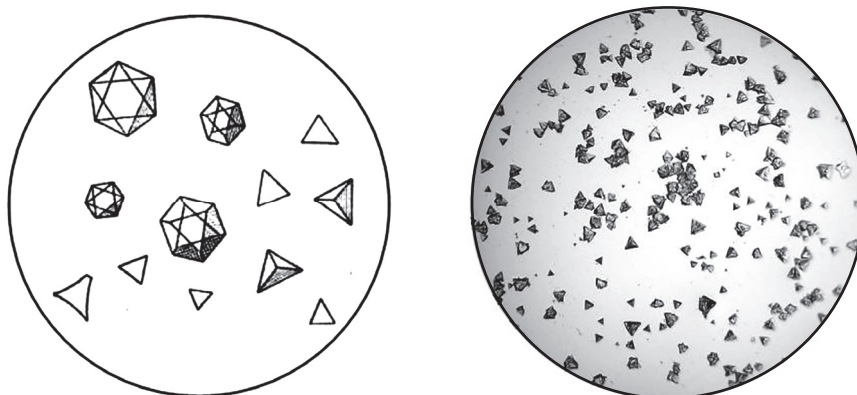
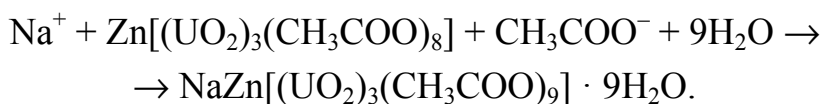


Рис. 2.2. Кристаллы  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



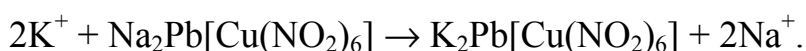
Эта реакция специфична для натрия. Присутствие 20-кратных количеств  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ , а также многих других катионов из II–V аналитических групп не мешает обнаружению. Предел обнаружения – 12,5 мкг в 1 капле раствора.

Реакцию можно проводить также как *пробирочную*. В этом случае наблюдают выпадение *желтого кристаллического* осадка. Реакция является фармакопейной.

3. *Окрашивание пламени*. Летучие соли натрия окрашивают пламя в характерный *желтый* цвет. Реакция очень чувствительная, открываемый минимум равен 0,0001 мкг, поэтому с ее помощью можно открывать натрий как примесь в реактивах. Вывод о присутствии натрия надо делать с большой осторожностью, только при очень яркой окраске пламени.

### **Реакции ионов $K^+$**

1. *Микрокристаллоскопическая реакция с «тройным нитритом» – гексанитритокупратом (II) натрия и свинца  $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$* . Катионы  $K^+$  в нейтральной среде образуют с гексанитритокупратом (II) натрия и свинца  $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$  *черные кубические* кристаллы  $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ :



Вид кристаллов  $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$  под микроскопом при различном разрешении приведен на рис. 2.3.

Мешают ионы  $NH_4^+$ , дающие такой же аналитический эффект, поэтому реакцию следует проводить в их отсутствии. Реакция достаточно чувствительна, предел обнаружения 7,5 мкг. Предельное разбавление составляет 6 600.

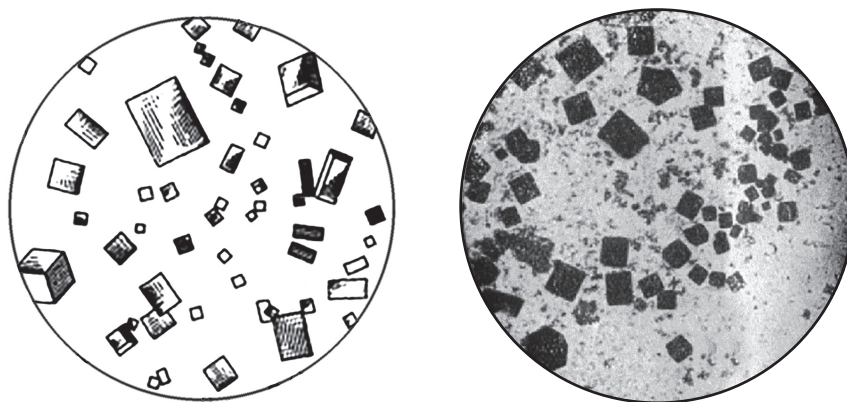
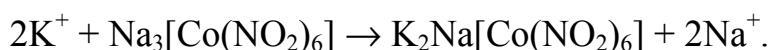


Рис. 2.3. Кристаллы  $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$

2. *Реакция с гексанитритокобальтатом (III) натрия*  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . Ионы  $\text{K}^+$  образуют с гексанитритокобальтатом (III) натрия  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  желтый кристаллический осадок состава  $\text{K}_2\text{Na}[\text{PbCo}(\text{NO}_2)_6]$ :

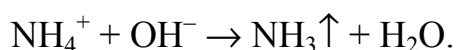


Мешают ионы  $\text{NH}_4^+$ , дающие аналогичный желтый осадок. Реакция является фармакопейной, она позволяет открывать сравнительно малые количества калия. Предельное разбавление составляет около 13 000.

3. *Окрашивание пламени*. Летучие соли калия окрашивают пламя в фиолетовый цвет. Это испытание является фармакопейным тестом. Испытанию сильно мешают соли натрия – они окрашивают пламя в интенсивный желтый цвет, который маскирует фиолетовую окраску пламени, поэтому в присутствии солей натрия окраску пламени лучше наблюдать через синее стекло.

### **Реакции ионов $\text{NH}_4^+$**

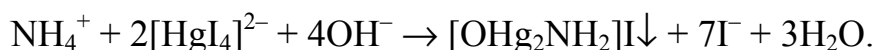
1. *Реакция со щелочами (специфическая реакция)*. При действии щелочей на ионы  $\text{NH}_4^+$  при нагревании выделяется аммиак, который можно обнаружить по изменению окраски (*посинению*) влажной универсальной индикаторной бумаги:



Реакцию проводят в микрогазовой камере. Она очень чувствительна: предел обнаружения – 0,01 мкг, предельная концентрация –  $1:5 \cdot 10^6$ , предельное разбавление – 5 000 000. Реакция является фармакопейной.

Вместо универсальной индикаторной бумаги можно поместить на верхнее стекло газовой камеры полоску бумаги, смоченную реактивом Несслера. При этом выделяющийся от действия щелочи аммиак вызывает образование характерного красно-бурого окрашивания.

2. *Реакция с реактивом Несслера (специфическая реакция)*. Реактив Несслера (щелочной раствор тетраиодомеркуриата калия  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ) образует с ионами аммония аморфный красно-бурый осадок:



Если концентрация ионов  $\text{NH}_4^+$  мала, осадок не выпадает, а раствор окрашивается в оранжевый цвет.

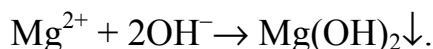
Реакцию проводят как *капельную* на часовом стекле. Она очень чувствительная (предел обнаружения – 0,25 мкг), поэтому используется для обнаружения следов  $\text{NH}_4^+$ . Реакция является фармакопейной.

Мешают катионы, которые под действием щелочи дают окрашенные осадки. Катионы I и II групп не мешают обнаружению, так как образуют бесцветные гидроксиды.

### **Реакции ионов $\text{Mg}^{2+}$**

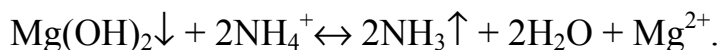
Реакции ионов  $\text{Mg}^{2+}$  довольно сильно отличаются от реакций остальных катионов I аналитической группы.

1. *Реакции со щелочами и аммиаком.* Катионы  $\text{Mg}^{2+}$  при действии щелочей и аммиака образуют *белый аморфный* осадок гидроксида магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ :



Реакцию со щелочами используют для обнаружения ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и их отделения от ионов  $\text{Na}^+$ .

Осадок  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$  не растворяется в щелочах, но растворяется в кислотах и солях аммония, поэтому в присутствии  $\text{NH}_4^+$  осадок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  может совсем не выпасть:



Следовательно, перед проведением обнаружения  $\text{Mg}^{2+}$  ионы  $\text{NH}_4^+$  необходимо удалить из раствора.

Свойство  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  растворяться в присутствии солей аммония используется при разделении ионов I и II аналитических групп с помощью группового реагента карбоната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в присутствии раствора  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH} \approx 9,2$ ). За счет наличия в анализируемом растворе соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ионы  $\text{Mg}^{2+}$  остаются в растворе и не осаждаются вместе с катионами II группы.

2. *Реакция с гидроортофосфатом натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .* Катионы  $\text{Mg}^{2+}$  образуют с гидроортофосфатом натрия в присутствии аммиачного буферного раствора *белый мелкокристаллический* осадок магнийаммонийфосфата  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ :



Осадок растворяется в кислотах. При значении  $\text{pH} > 10$  могут образоваться  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . Мешают ионы, образующие малорастворимые фосфаты. Реакция является фармакопейной.

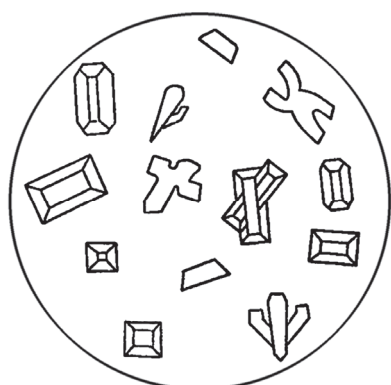


Рис. 2.4. Кристаллы  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (медленная кристаллизация)

Реакцию также можно провести как *микрорисалоскопическую*: на предметное стекло помещают каплю раствора, содержащего ионы  $\text{Mg}^{2+}$ , рядом помещают каплю раствора реагента (смесь  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и раствора  $\text{NH}_3$ ). Стеклопальной палочкой соединяют капли и рассматривают под микроскопом образовавшиеся кристаллы.

Форма кристаллов  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  зависит от скорости кристаллизации. При *медленной* кристаллизации (разбавленный раствор соли магния) образуются кристаллы характерной формы в виде скошенных прямоугольников и ромбов (рис. 2.4).

При быстрой кристаллизации (более концентрированный раствор соли магния или раствор, содержащий большое количество ионов аммония) образуются кристаллы в виде звездочек или древовидных фрагментов (рис. 2.5).

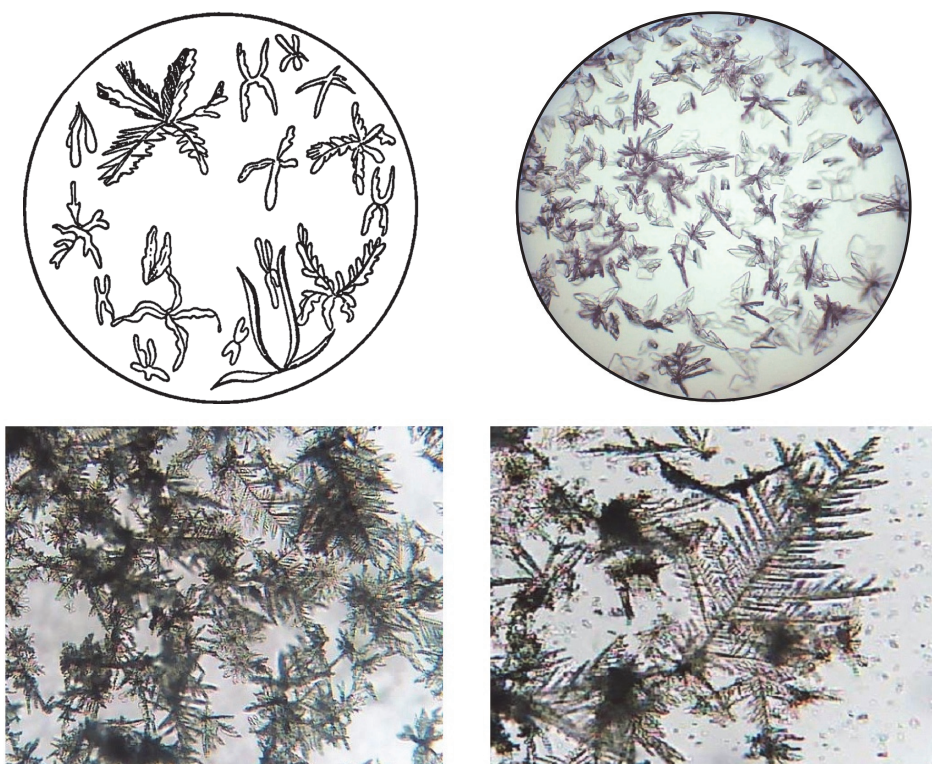


Рис. 2.5. Кристаллы  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (быстрая кристаллизация)

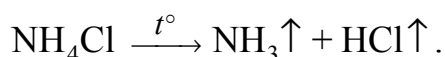
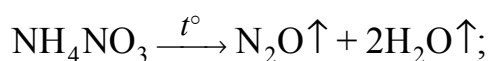
**Методы разложения и удаления солей аммония**

Ионы  $\text{NH}_4^+$  мешают открытию ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , поэтому при проведении анализа поступают следующим образом:

- открывают ионы  $\text{NH}_4^+$ ;
- полностью удаляют ионы  $\text{NH}_4^+$  (если обнаружены);
- после полного удаления ионов  $\text{NH}_4^+$  открывают  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ .

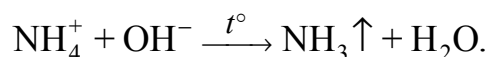
Существуют следующие способы удаления катионов  $\text{NH}_4^+$ .

1. *Термическое разложение аммонийных солей.* Анализируемый раствор, содержащий ионы  $\text{NH}_4^+$ , подкисляют концентрированной азотной или соляной кислотой и досуха упаривают в фарфоровой чашке. При этом образуются нитрат или хлорид аммония. Затем прокалывают сухой остаток до полного удаления газообразных продуктов:



Полноту удаления контролируют качественной реакцией с реактивом Несслера, поскольку она очень чувствительная и позволяет обнаружить следы иона  $\text{NH}_4^+$ .

2. *Кипячение щелочных растворов.* К анализируемому раствору, содержащему ионы  $\text{NH}_4^+$ , добавляют раствор щелочи и нагревают до полного удаления  $\text{NH}_3$ :



Полноту удаления контролируют, внося в пары над раствором полоску влажной универсальной индикаторной бумаги.

**Систематический ход анализа катионов I группы**

При изучении реакций катионов I аналитической группы можно сделать следующие выводы:

- присутствие иона  $\text{NH}_4^+$  мешает открытию иона  $\text{K}^+$  всеми реактивами и открытию иона  $\text{Na}^+$  реактивом  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$ ;
- обнаружению ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  другие катионы I группы не мешают;
- ион  $\text{K}^+$  может быть обнаружен в присутствии ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ;
- ионы  $\text{NH}_4^+$  можно удалить из раствора выпариванием досуха и последующим прокаливанием сухого остатка;
- ионы  $\text{Mg}^{2+}$  можно удалить из раствора осаждением в виде  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Исходя из этого систематический ход анализа должен включать следующие операции, которые выполняются в строго определенной последовательности:

- 1) обнаружение иона  $\text{NH}_4^+$ ;
- 2) удаление иона  $\text{NH}_4^+$  (если обнаружен);
- 3) обнаружение иона  $\text{K}^+$ ;
- 4) обнаружение иона  $\text{Mg}^{2+}$ ;
- 5) осаждение иона  $\text{Mg}^{2+}$  (если обнаружен);
- 6) обнаружение иона  $\text{Na}^+$ .



Рис. 2.6. Схема разделения катионов I группы

Схема отделения и разделения ионов внутри I аналитической группы при проведении систематического анализа представлена на рис. 2.6.

### 2.2.2. Катионы II аналитической группы

#### Общая характеристика

Во II аналитическую группу входят катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , которые осаждаются из водных растворов в виде малорастворимых карбонатов.

*Групповым реагентом* является карбонат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH} \approx 9,2$ ). При этом значении pH достигается практически полное осаждение карбонатов катионов II группы  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  в виде белых кристаллических осадков, а ионы I группы остаются в растворе. Все карбонаты хорошо растворимы в кислотах, в том числе и слабой уксусной кислоте, с выделением газообразного диоксида углерода.

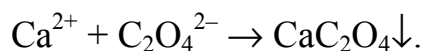
*Групповая характеристика:* сульфиды растворимы в воде, карбонаты нерастворимы в воде.

Ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  образованы элементами, которые находятся в главной подгруппе II группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Все катионы II аналитической группы бесцветны. Окраска некоторых солей обусловлена окраской анионов. Химико-аналитические свойства выражены значительно сильнее, чем у катионов I аналитической группы. Для ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  характерны реакции осаждения со многими анионами – сульфатами, оксалатами, фосфатами, фторидами, хроматами, силикатами и др. Катионы II аналитической группы образуют хелатные комплексы с кислородсодержащими полидентатными лигандами – тартратами, цитратами, ЭДТА, однако реакции комплексообразования невозможно использовать для обнаружения этих катионов, так как отсутствует аналитический эффект. Реакции кислотно-основного взаимодействия и окисления – восстановления для катионов II аналитической группы не характерны.

### **Реакции ионов $\text{Ca}^{2+}$**

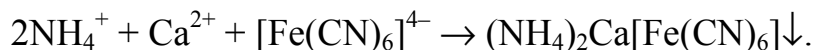
1. *Реакция с оксалатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .* Катионы  $\text{Ca}^{2+}$  образуют с оксалатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  *белый кристаллический осадок оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ :*



Реакцию проводят в слабокислой среде ( $\text{pH} \approx 6,0-6,5$ ) в присутствии уксусной кислоты, в которой  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  не растворяется. Реакция является фармакопейной.

Мешают ионы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , дающие аналогичные осадки.

2. *Реакция с гексацианоферратом (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .* Катионы  $\text{Ca}^{2+}$  при нагревании раствора до кипения образуют с гексацианоферратом (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в присутствии катионов аммония *белый кристаллический осадок гексацианоферрата (II) аммония и кальция  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ :*



Осадок нерастворим в уксусной кислоте.

3. *Микрорентгенографическая реакция с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .* Ион  $\text{Ca}^{2+}$  образует с серной кислотой характерные кристаллы гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :



На предметное стекло помещают каплю раствора, содержащего  $\text{Ca}^{2+}$ , рядом помещают каплю раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) и соединяют

их стеклянной палочкой. Дают постоять и рассматривают под микроскопом форму кристаллов (главным образом, по краям капли).

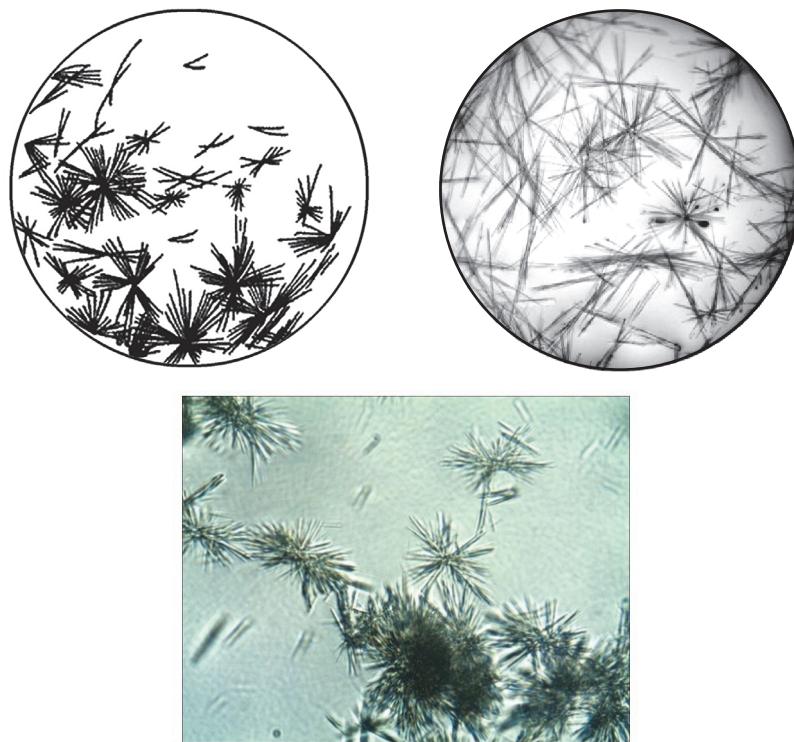


Рис. 2.7. Кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , образующиеся в разбавленных растворах

Форма кристаллов зависит от концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . При кристаллизации из *разбавленных* растворов образуются *белые игольчатые кристаллы (пучки игол)* (рис. 2.7), а при кристаллизации из *концентрированных* растворов – *белые кристаллы в виде четырехугольников и ромбов* (рис. 2.8).



Рис. 2.8. Кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , образующиеся в концентрированных растворах

Мешают ионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ , если они присутствуют в 10-кратном избытке по отношению к ионам  $\text{Ca}^{2+}$ . Предельное разбавление 25 000.

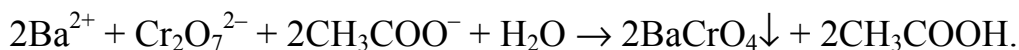
4. *Окрашивание пламени.* Летучие соли кальция окрашивают пламя в *кирпично-красный* цвет.

Это испытание является фармакопейным тестом.



**Реакции ионов  $Ba^{2+}$** 

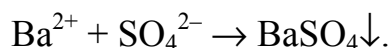
1. *Реакция с дихромат-ионами.* Катионы  $Ba^{2+}$  образуют с дихромат-ионами в среде ацетатного буфера *желтый* осадок хромата бария  $BaCrO_4$ :



Образование хромата бария  $BaCrO_4$ , а не дихромата  $BaCr_2O_7$  в этой реакции объясняется тем, что хромат бария менее растворим в воде. Полное осаждение  $Ba^{2+}$  происходит при  $pH \approx 5$ , поэтому в уксуснокислый раствор добавляют избыток  $CH_3COONa$ , создавая тем самым ацетатную буферную смесь.

Ионы  $Ca^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  не образуют осадков с  $K_2Cr_2O_7$  и не мешают обнаружению  $Ba^{2+}$ . По этой причине реакцию можно применять также для отделения  $Ba^{2+}$  от  $Ca^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ .

2. *Реакция с сульфат-ионами.* Катионы  $Ba^{2+}$  образуют с сульфат-ионами *белый кристаллический* осадок сульфата бария  $BaSO_4$ :



Осадок нерастворим в разбавленных сильных кислотах и в щелочах. Мешают ионы  $Ca^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ , образующие малорастворимые сульфаты.

3. *Окрашивание пламени.* Летучие соли бария окрашивают пламя в *желто-зеленый* цвет.

**Оптимальные условия осаждения катионов II группы**

Осаждение катионов II группы групповым реагентом  $(NH_4)_2CO_3$  надо проводить:

- 1) в присутствии  $NH_4OH$  и  $NH_4Cl$  (аммиачного буфера);
- 2) при значении  $pH \sim 9,0-9,2$ ;
- 3) из горячего раствора ( $t^\circ = 50-70^\circ C$ ).

Эти условия осаждения являются оптимальными и создаются с целью полного отделения катионов II группы от катионов I группы.

Присутствие  $NH_4OH$  необходимо:

- для нейтрализации кислоты, которая может находиться в пробе, и доведения  $pH$  до необходимого значения;
- подавления гидролиза группового реагента  $(NH_4)_2CO_3$ ;
- создания буферного раствора с  $pH \sim 9,0-9,2$ ;
- перевода  $NH_4HCO_3$  в  $(NH_4)_2CO_3$  (гидрокарбонат аммония содержится в карбонате аммония как примесь), иначе образуются растворимые соли  $Me(HCO_3)_2$ .

Присутствие  $\text{NH}_4\text{Cl}$  необходимо:

1) для создания буферного раствора с  $\text{pH} \sim 9,0-9,2$ ;

2) удержания ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в растворе. При добавлении к анализируемому раствору  $\text{NH}_4\text{OH}$ , создается такое значение  $\text{pH}$ , при котором ионы  $\text{Mg}^{2+}$  осаждаются. После введения  $\text{NH}_4\text{Cl}$  образуется аммиачный буфер с меньшим, чем у слабого основания, значением  $\text{pH}$ . В результате полученный осадок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  растворяется и ионы  $\text{Mg}^{2+}$  остаются в растворе вместе с другими катионами I группы.

Роль значения  $\text{pH}$ :

– при  $\text{pH} < 9,0$  катионы II группы осаждаются неполно, поскольку растворимость солей слабых кислот увеличивается при понижении  $\text{pH}$  раствора;

– при  $\text{pH} > 9,2$  ионы  $\text{Mg}^{2+}$  осаждаются в виде основной соли  $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$  или гидроксида  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и остаются в осадке вместе с катионами II группы.

Таким образом, необходимо проводить осаждение в узком интервале значений  $\text{pH}$ , поддерживая кислотность среды с помощью аммиачного буферного раствора.

Нагревание необходимо:

1) для перевода аморфного осадка в кристаллический;

2) смещения влево равновесия побочной реакции с участием группового реагента, в результате которой образуется карбаминат аммония (соль карбаминовой кислоты):



### **Систематический ход анализа катионов I–II групп**

При изучении реакций катионов II аналитической группы можно сделать следующие выводы:

– присутствие иона  $\text{Ba}^{2+}$  мешает открытию иона  $\text{Ca}^{2+}$ ;

– присутствие иона  $\text{Ca}^{2+}$  не мешает открытию иона  $\text{Ba}^{2+}$ ;

– ионы  $\text{Ba}^{2+}$  можно удалить из раствора осаждением в виде  $\text{BaCrO}_4$ .

Исходя из этого, систематический ход анализа катионов II группы должен включать следующие операции, которые выполняются в строго определенной последовательности:

1) обнаружение иона  $\text{Ba}^{2+}$ ;

2) осаждение иона  $\text{Ba}^{2+}$  (если обнаружен);

3) обнаружение иона  $\text{Ca}^{2+}$ .

Катионы II группы мешают обнаружению катионов I группы, поскольку ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  образуют осадки с некоторыми реагентами, применяемыми при анализе катионов I группы. Например, они образуют белые малорастворимые ортофосфаты при действии гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и белые осадки гидроксидов при действии щелочи  $\text{KOH}$ , что не позволяет обнаружить ион  $\text{Mg}^{2+}$  с помощью этих реагентов. Следовательно, при проведении систематического анализа смеси катионов I и II аналитических групп необходимо в первую очередь разделить катионы на группы действием группового реагента  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в аммиачном буфере.

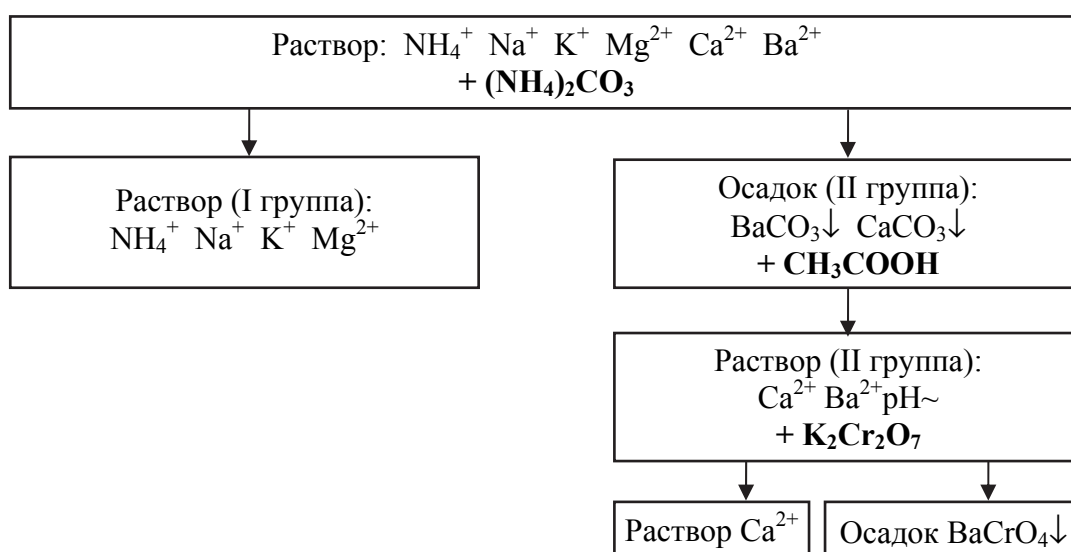


Рис. 2.9. Схема разделения катионов I и II групп и разделения ионов II группы

Схема разделения ионов I и II аналитических групп и отделения ионов друг от друга внутри II группы при проведении систематического анализа смеси катионов I и II групп представлена на рис. 2.9.

### 2.2.3. Катионы III аналитической группы

#### Общая характеристика

В III аналитическую группу входит большое количество катионов, образованных различными элементами с электронными конфигурациями внешнего электронного уровня  $\dots ns^2, \dots, ns^2 np^1$ ,  $d$ -элементами 4, 5, 6-го периодов и  $f$ -элементами.

Однако все они имеют общее свойство, отличающее их от катионов I и II групп – способность осаждаться в виде сульфидов

или гидроксидов при действии *группового реагента*  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в присутствии аммиачного буфера.

*Групповая характеристика:* сульфиды нерастворимы в воде, растворимы в разбавленных кислотах или разлагаются водой с образованием гидроксидов, растворимых в кислотах.

Продукты групповой реакции – осадки  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{ZnS}$ .

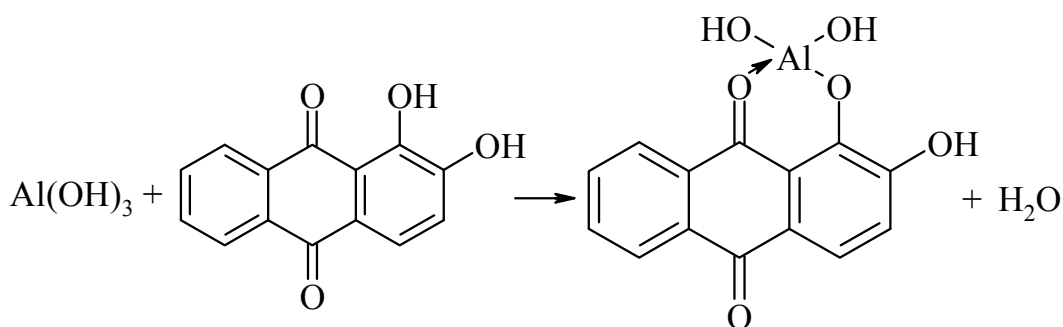
Сульфиды катионов III группы растворяются в разбавленных минеральных кислотах, поэтому они не осаждаются сероводородом из кислых растворов, как сульфиды катионов IV аналитической группы.

Катионы III группы, в отличие от катионов II группы, образуют нерастворимые гидроксиды и растворимые в воде сульфаты. Одним из характерных свойств катионов III группы является их способность образовывать комплексные соединения. Многие из них вступают в реакции окисления – восстановления.

Большинство соединений катионов III группы окрашено. Так, соли  $\text{Cr}^{3+}$  имеют *сине-зеленую* или *фиолетовую* окраску, соли  $\text{Fe}^{3+}$  – *желтую*. Хром и марганец в высших степенях окисления образуют окрашенные анионы:  $\text{CrO}_4^{2-}$  – *желтого* цвета,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – *оранжевого*,  $\text{MnO}_4^-$  – *малиново-фиолетового*. Окрашены также некоторые гидроксиды и все сульфиды, за исключением  $\text{ZnS}$ . В прил. 1 указаны химические формулы и окраска продуктов важнейших аналитических реакций катионов III группы.

### **Реакции ионов $\text{Al}^{3+}$**

1. *Реакция с ализарином.* Ализарин (1,2-диоксиантрахинон) при реакции с катионами  $\text{Al}^{3+}$  в аммиачной среде образует малорастворимое комплексное соединение ярко-красного цвета – *алюминиевый лак*:



Предполагают, что алюминиевый лак является адсорбционным соединением гидроксида алюминия и ализарина и образуется

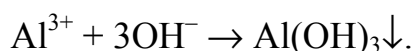
в результате химической адсорбции ализарина или его аниона на поверхности частичек геля гидроксида алюминия.

Алюминиевый лак не растворяется в разбавленной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . В уксусно-кислой среде он принимает *морковный* цвет.

Реакция является очень чувствительной (предел обнаружения 0,5 мкг) и выполняется в двух вариантах – как *пробирочная* и как *капельная*. При проведении пробирочной реакции наблюдают выпадение *красного хлопьевидного* осадка, а при выполнении капельной – образование *красно-розового* пятна на полоске фильтровальной бумаги.

Подобные окрашенные лаки дают с ализарином и другие катионы –  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Для маскирования мешающих ионов используют  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , с которым они образуют нерастворимые в воде гексацианоферраты (II).

2. *Реакция со щелочами и аммиаком.* При действии щелочей или водного раствора аммиака ионы алюминия выпадают в виде *белого студенистого* осадка гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :



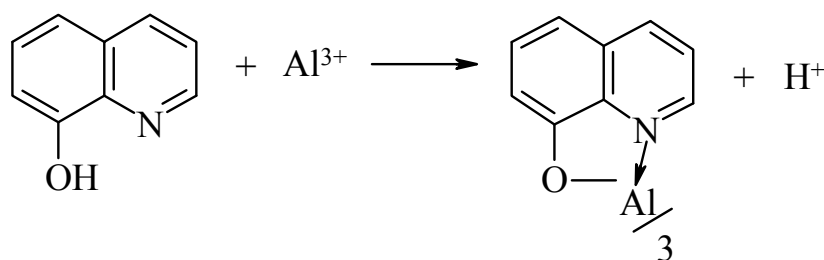
Наиболее полное осаждение гидроксида алюминия происходит при  $\text{pH} \approx 5-6$ . При значении  $\text{pH} > 10$  осадок амфотерного гидроксида алюминия растворяется с образованием гидроксиалюминатов:



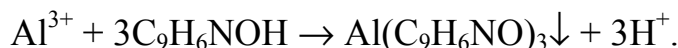
Если снова понизить  $\text{pH}$  среды до значения  $\approx 5$ , то гидроксиалюминаты разрушаются и выпадает осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Реакция является общей, поскольку под действием растворов щелочей и аммиака большинство катионов образуют осадки малорастворимых гидроксидов, в том числе белого цвета. Амфотерные гидроксиды мешающих ионов также растворяются в избытке щелочи.

3. *Реакция с 8-оксихинолином  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ .* Ионы  $\text{Al}^{3+}$  в среде ацетатного буфера образуют с 8-оксихинолином  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$  малорастворимый хелатный комплекс, который выпадает из раствора в виде кристаллического *желто-зеленого* осадка:



или



Осадок оксихинолината алюминия растворяется в минеральных кислотах. Реакция очень чувствительна, но не избирательна.

### **Реакции ионов $\text{Cr}^{3+}$**

Для обнаружения в пробе ионов  $\text{Cr}^{3+}$  чаще всего их предварительно окисляют в щелочной или кислой среде до соединений  $\text{Cr}(\text{VI})$ , имеющих характерные окраски:



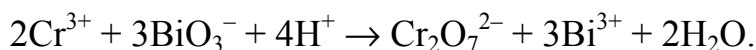
Затем проводят реакции на дихроматы или хроматы. Такой подход позволяет повысить селективность реакций, используемых для открытия  $\text{Cr}^{3+}$ .

В щелочной среде  $\text{Cr}^{3+}$  окисляют до хроматов  $\text{CrO}_4^{2-}$  пероксидом водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



При этом серо-зеленый гидроксид хрома растворяется и окраска раствора становится *желтой*. Для окисления можно использовать также бромную либо хлорную воду.

В кислой среде окисление  $\text{Cr}^{3+}$  до дихромата  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  проводят под действием висмутата натрия  $\text{NaBiO}_3$ :

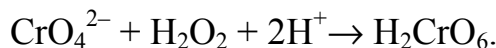


При этом зеленые или фиолетовые соединения  $\text{Cr}^{3+}$  окисляются до дихромата, окрашенного в *оранжевый* цвет. Для окисления можно использовать также перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ , персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и некоторые другие наиболее сильные окислители.

1. *Реакция образования надхромовой кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_6$ .* При действии  $\text{H}_2\text{O}_2$  на растворы хроматов  $\text{CrO}_4^{2-}$  в зависимости от условий опыта образуются различные пероксокомплексы хрома, окраска которых зависит от pH среды. Например, в кислой среде образуются соединения *голубого*, а в нейтральной – *фиолетового* цвета.

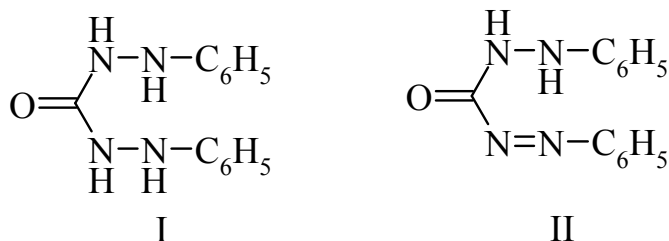
В водных растворах пероксидные комплексы хрома неустойчивы, но устойчивы в органических растворителях (диэтиловом эфире, амиловом спирте и др.). Это свойство используется для селективного обнаружения  $\text{Cr}^{3+}$  после окисления до  $\text{Cr}(\text{VI})$ .

Так, наиболее часто проводят реакцию образования надхромовой кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_6$  (иначе –  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}$ ), прибавляя к раствору, содержащему хромат-ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$ , избыток пероксида водорода, серную кислоту и амиловый спирт:



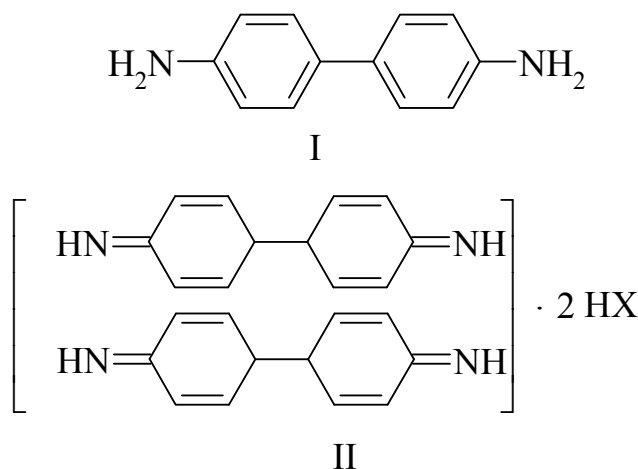
При этом органический слой окрашивается в интенсивный *синий* цвет, что указывает на присутствие надхромовой кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_6$ .

2. *Реакция  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  с дифенилкарбазидом.* Дифенилкарбазид (I) взаимодействует с ионами  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  в сильноокислой среде, при этом появляется фиолетовое окрашивание. Предполагается следующий механизм реакции. Сначала ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  окисляют дифенилкарбазид до бесцветного дифенилкарбазона (II), восстанавливаясь при этом до  $\text{Cr}^{3+}$ :



Ионы  $\text{Cr}^{3+}$  образуют с дифенилкарбазоном (II) *красно-фиолетовые* внутрикомплексные соединения. Реакция очень чувствительна. Она дает возможность обнаруживать даже следы дихромата. Предел обнаружения – 0,25 мкг, предельная концентрация –  $1:2 \cdot 10^5$ , предельное разбавление – 200 000.

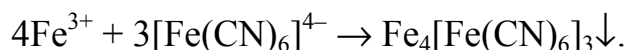
3. *Реакция  $\text{CrO}_4^{2-}$  с бензидином.* Бензидин  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$  (I) окисляется хромат-ионами  $\text{CrO}_4^{2-}$  в присутствии уксусной кислоты с образованием продукта, окрашенного в *синий* цвет (II):



Реакция выполняется как *капельная* после окисления  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{CrO}_4^{2-}$  действием пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . С ее помощью можно обнаружить 0,25 мкг хрома, предельное разбавление – 200 000.

### **Реакции ионов $\text{Fe}^{3+}$**

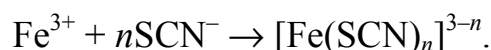
1. *Реакция с гексацианоферратом (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$* . Это наиболее характерная и чувствительная реакция на ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , в результате которой образуется *темно-синий* осадок «берлинской лазури»:



Реакцию обязательно проводят в кислой среде, так как образующиеся комплексы легко разрушаются в щелочной среде с выделением гидроксида железа. Последующее подкисление смеси возвращает окраску. Мешают большие количества ионов металлов, которые дают окрашенные осадки с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Реакция очень чувствительна: предел обнаружения – 0,05 мкг, предельная концентрация –  $1:1 \cdot 10^6$ , предельное разбавление – 1 000 000. Реакция является фармакопейной.

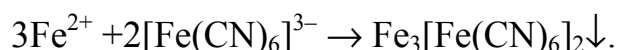
2. *Реакция с тиоцианатом (роданидом) аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$* . Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  образуют с  $\text{NH}_4\text{SCN}$  окрашенное в *кроваво-красный* цвет соединение, состав которого определяется концентрацией тиоцианат-ионов:



С увеличением концентрации тиоцианат-ионов окраска усиливается, поэтому реакцию необходимо проводить с избытком  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Для предотвращения выпадения бурого осадка гидроксида железа (III) следует вести обнаружение в кислой среде. Реакция является фармакопейной, предел обнаружения – 0,25 мкг.

### **Реакции ионов $\text{Fe}^{2+}$**

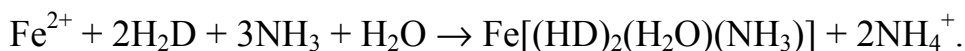
1. *Реакция с гексацианоферратом (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (специфическая)*. Это наиболее характерная и чувствительная реакция на ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , в результате которой образуется *интенсивно-синий* осадок «турнбулевой сини»:



Осадок не растворяется в кислотах, но разлагается в щелочной среде с образованием гидроксидов Fe (II, III). Реакция очень чувствительна: предел обнаружения составляет 0,05 мкг. Реакция является фармакопейной.



2. Реакция с диметилглиоксимом ( $\text{CH}_3\text{CNOH}$ )<sub>2</sub>. Диметилглиоксим (условно  $\text{H}_2\text{D}$ ) образует с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  в аммиачных растворах устойчивые комплексные соединения *красного* цвета:



Комплексные соединения  $\text{Fe}^{2+}$  с  $\text{H}_2\text{D}$  хорошо растворимы в воде. Мешают катионы  $\text{Ni}^{2+}$ , образующие нерастворимые в воде диметилглиоксиматы никеля. Мешающее влияние ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , образующих в аммиачной среде окрашенный гидроксид, устраняют добавлением лимонной, щавелевой или винной кислот. Эти кислоты образуют прочные растворимые бесцветные комплексы с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , в результате чего гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  не образуется.

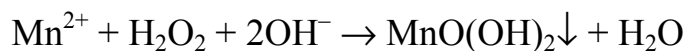
Предел обнаружения – 0,4 мкг.

### **Реакции ионов $\text{Mn}^{2+}$**

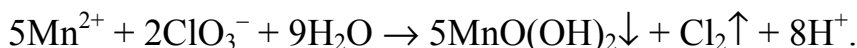
Растворы солей марганца (II) имеют *бледно-розовый* цвет, в разбавленных растворах они практически бесцветны.

Для обнаружения ионов  $\text{Mn}^{2+}$  часто проводят их предварительное окисление в кислой или щелочной среде до  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  или  $\text{MnO}_4^-$ .

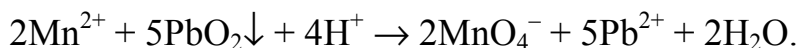
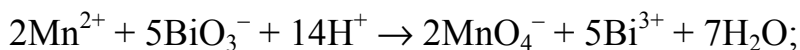
$\text{MnO}(\text{OH})_2$  выпадает в виде *темно-бурого* осадка под действием пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде:



или под действием хлората калия  $\text{KClO}_3$  в кислой среде:



Перманганат-ионы  $\text{MnO}_4^-$ , имеющие интенсивную *малиново-фиолетовую* окраску, образуются при окислении ионов  $\text{Mn}^{2+}$  действием различных окислителей – висмутата натрия  $\text{NaBiO}_3$ , диоксида свинца  $\text{PbO}_2$ , пероксодисульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и др. Например, окисление висмутатом натрия и диоксидом свинца протекает по следующим схемам:



Окисление  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$  чаще всего проводят в кислой среде, но в определенных условиях реакцию можно провести также в щелочной среде (окислитель  $\text{BrO}^-$  или  $\text{BrO}_3^-$ , при умеренном нагревании, катализатор – следы ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ).

Аналитический эффект реакции окисления  $Mn^{2+}$  до  $MnO_4^-$  достаточно характерен, поэтому после получения  $MnO_4^-$  не требуется проведения дополнительных реакций обнаружения. В случае окисления  $Mn^{2+}$  до  $MnO(OH)_2$  обычно необходимо провести проверочные реакции, например со щавелевой кислотой.

1. Реакция  $MnO(OH)_2$  со щавелевой кислотой  $H_2C_2O_4$ . Щавелевая кислота образует с  $MnO(OH)_2$  комплексное соединение состава  $H[Mn(C_2O_4)_2]$ , окрашенное в малиново-розовый цвет:

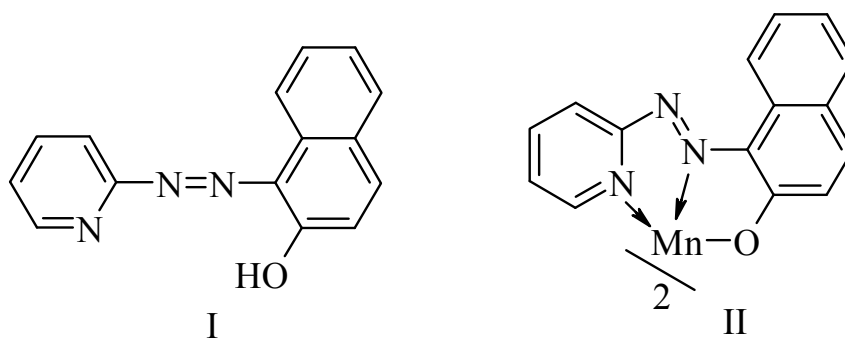


При этом одновременно происходят взаимодействия разных типов:

- кислотно-основное, поскольку протекает реакция между кислотой и основанием;
- окислительно-восстановительное, в котором щавелевая кислота восстанавливает Mn (IV) до Mn (III);
- комплексообразование ионов  $Mn^{3+}$  с полидентатными лигандами – оксалат-ионами  $C_2O_4^{2-}$ ;
- растворение осадка  $MnO(OH)_2$ .

Проведению реакции мешают катионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , которые при окислении  $Mn^{2+}$  в щелочной среде осаждаются вместе с  $MnO(OH)_2$  в виде гидроксида  $Fe(OH)_3$ . Для их маскирования необходимо ввести в систему  $NaF$ , который связывает железо (III) в прочные фторидные комплексы.

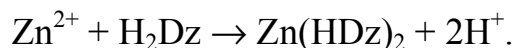
2. Реакция  $Mn^{2+}$  с ПАН (1-(2-пиридилазо)-2-нафтол). ПАН (структура I) образует с ионами  $Mn^{2+}$  при pH ~ 7–10 малорастворимые в воде комплексные соединения красно-фиолетового цвета с предполагаемой структурой II:



Проведению реакции мешают катионы  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  и другие, с которыми ПАН в этих условиях также образует окрашенные комплексные соединения.

**Реакции ионов  $Zn^{2+}$** 

1. *Реакция с дитизоном (дифенилтиокарбазоном)*. Дитизон (условно  $H_2Dz$ ) образует с ионами  $Zn^{2+}$  внутрикомплексные соединения, хорошо растворимые в органических растворителях ( $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ):

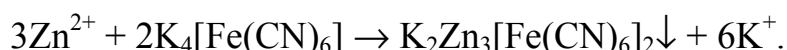


Эти соединения в щелочной среде окрашены в *красный* цвет, причем слой органического растворителя имеет более интенсивную окраску, чем водный.

Реакцию можно проводить также как *капельную*. В присутствии  $Zn^{2+}$  на полоске фильтровальной бумаги образуется *розовое* кольцо. Сам реактив в этих условиях дает пятно *зеленовато-коричневого* цвета.

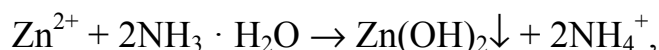
Мешающие ионы, способные к образованию дитизонатных комплексов ( $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ), маскируют тиосульфатом, цианидом или осаждают в виде сульфидов.

2. *Реакция с гексацианоферратом (II) калия*. Ионы  $Zn^{2+}$  при нагревании образуют с раствором  $K_4[Fe(CN)_6]$  осадок *белого* цвета:

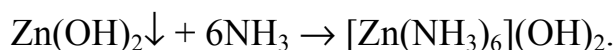


Реакцию проводят при  $pH \leq 7$ , так как в щелочной среде осадок растворяется. Ионы  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  не мешают этой реакции. Другие катионы III аналитической группы должны быть предварительно удалены. Реакция является фармакопейной.

3. *Реакция с аммиаком*. При постепенном добавлении раствора аммиака к раствору, содержащему ионы  $Zn^{2+}$ , выпадает *белый* осадок гидроксида цинка:



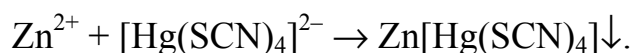
который растворяется в избытке аммиака с образованием аммиаката:



Реакция неселективна, поскольку водный раствор аммиака образует осадки со многими катионами из разных аналитических групп, причем получаются как белые, так и окрашенные гидроксиды. Некоторые из них также могут растворяться в избытке осадителя за счет реакции комплексообразования.

4. *Микрокристаллоскопическая реакция с тетрароданомеркуриатом аммония  $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$* . Под действием тетрародано-

меркуриата аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  в слабокислой среде ионы  $\text{Zn}^{2+}$  образуют *белый* осадок тетрароданомеркуриата цинка:



Реакцию проводят как *микрорислалоскопическую*, наблюдая под микроскопом образование характерных кристаллов – *крестов, дендритов* (рис. 2.10, а). Из подкисленных минеральной кислотой или разбавленных растворов кристаллы образуются в виде *неравносторонних треугольников и клиньев* (рис. 2.10, б). Обнаружению мешают ионы  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , поэтому их необходимо предварительно удалить. Предельное разбавление – 10 000.

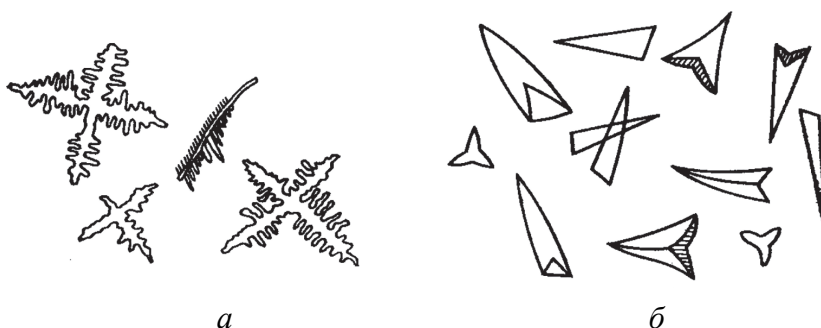
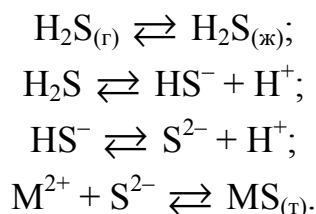


Рис. 2.10. Кристаллы  $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ :  
а – полученные в обычных условиях;  
б – образовались в присутствии минеральных кислот  
или в очень разбавленных растворах)

### **Теоретические основы осаждения сульфидов**

Катионы многих элементов (кроме щелочных и щелочноземельных элементов) образуют малорастворимые сульфиды. Сульфиды могут быть получены при действии на соли металлов сероводорода или сульфидов аммония и щелочных металлов. Растворимость сульфидов закономерно уменьшается по группам сверху вниз (для *p*-элементов) и периодам слева направо (для *d*-элементов).

Осаждение сульфидов сероводородом включает ряд стадий, каждая из которых характеризуется своей константой равновесия:

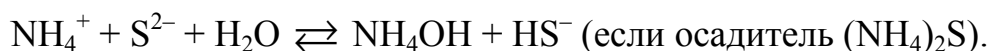


Суммарная константа равновесия (после ряда преобразований)

$$K = 10^{-21} \cdot \frac{1}{\text{ПР}_{\text{MS}}}$$

Отсюда следует, что осаждение сульфидов типа MS сероводородом определяется значением ПР, которое должно быть меньше  $10^{-21}$ .

Осаждение сульфидов под действием сульфида натрия или сульфида аммония осложняется конкурирующими реакциями гидролиза:



Расчеты показывают, что в этом случае могут осаждаться только те сульфиды типа MS, которые имеют  $\text{ПР} < 10^{-8}$ .

На полноту и возможность осаждения сульфидов большое влияние оказывает pH среды. Сульфид-ионы в растворе могут существовать в различных формах:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , причем концентрация каждой формы зависит от значения pH (рис. 2.11).

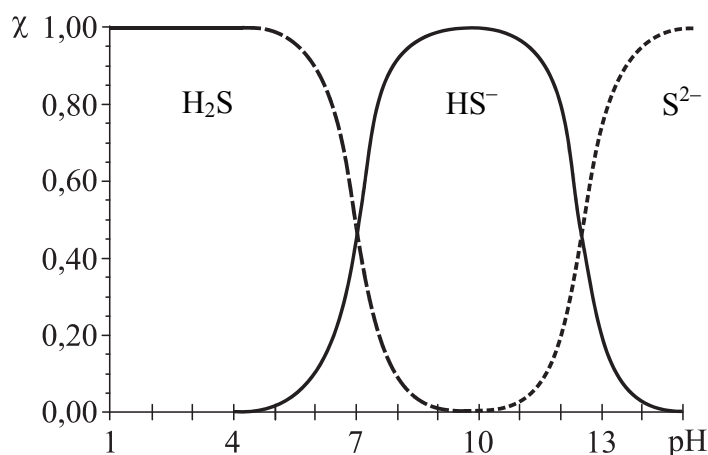


Рис. 2.11. Распределение различных форм сульфид-ионов (молярная доля  $\chi$ , доли ед.) в зависимости от значения pH раствора

В кислой среде преобладают протонированные формы  $\text{HS}^-$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , а в щелочной — ионы  $\text{S}^{2-}$ . В реакции осаждения принимают участие только ионы  $\text{S}^{2-}$ , доля которых в кислой среде уменьшается. Так, при подкислении раствора  $\text{H}_2\text{S}$  0,3 М раствором HCl концентрация сульфид-ионов резко понижается (примерно в  $1,2 \cdot 10^7$  раз).

Расчеты показывают, что в сильных кислотах растворимы сульфиды с  $\text{ПР} \gg 10^{-20}$ , а в избытке сильных кислот — с  $\text{ПР} \gg 10^{-24}$ .

*Групповым реагентом* для катионов III аналитической группы является сульфид аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Эта соль образована слабой кислотой и слабым основанием и в водной среде имеет слабощелочную реакцию. Поэтому состав осадков, которые образуют катионы III аналитической группы, может быть различным в зависимости от того, сульфиды или гидроксиды соответствующих катионов являются менее растворимыми. Например,  $\text{Fe}^{2+}$  осаждается в виде  $\text{FeS}$  ( $\text{ПР} = 5 \cdot 10^{-18}$ ), а не в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ( $\text{ПР} = 7,1 \cdot 10^{-16}$ ),  $\text{Zn}^{2+}$  – в виде  $\text{ZnS}$  ( $\text{ПР} = 1,6 \cdot 10^{-24}$ ), а не  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ( $\text{ПР} = 1,4 \cdot 10^{-17}$ ).

В целом в условиях группового осаждения катионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  осаждаются в виде гидроксидов, а катионы  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  образуют сульфиды. Осадки растворимы в кислотах (2 н.  $\text{HNO}_3$ ).

### **Оптимальные условия осаждения катионов III группы**

Осаждение катионов III группы групповым реагентом  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  надо проводить:

- 1) в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (аммиачного буфера);
- 2) при значении  $\text{pH} \approx 9$ ;
- 3) из горячего раствора.

Эти условия осаждения являются оптимальными и создаются с целью полного отделения катионов III группы от катионов I и II групп.

Присутствие  $\text{NH}_4\text{OH}$  необходимо:

- для нейтрализации кислоты, которая образуется за счет гидролиза солей катионов III группы, и доведения  $\text{pH}$  до нужного значения;
- подавления гидролиза группового реагента  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ;
- создания буферного раствора с  $\text{pH} \approx 9$ .

Присутствие  $\text{NH}_4\text{Cl}$  необходимо:

- для создания буферного раствора с  $\text{pH} \approx 9$ ;
- удержания ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в растворе (препятствует образованию малорастворимого  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ );
- коагуляции коллоидных растворов сульфидов.

Роль значения  $\text{pH}$ :

1) при  $\text{pH} < 9$  сульфиды катионов III группы и гидроксиды алюминия (III) и хрома (III) осаждаются неполно;

2) при  $\text{pH} > 9$  ионы  $\text{Mg}^{2+}$  осаждаются в виде гидроксида  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и остаются в осадке вместе с катионами III группы, а амфотерные гидроксиды  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  растворяются, в результате чего алюминий (III) и хром (III) остаются в растворе вместе с катионами I и II групп.

Таким образом, необходимо проводить осаждение в узком интервале значений рН, поддерживая кислотность среды с помощью аммиачного буферного раствора.

Нагревание необходимо для коагуляции коллоидных растворов сульфидов.

### **Систематический ход анализа катионов III группы**

Реакции катионов III аналитической группы отличаются большим разнообразием и сложностью, чем реакции катионов I и II аналитических групп, поэтому разработаны различные методы систематического анализа смеси катионов III группы:

- пероксидный (для разделения используют избыток NaOH в присутствии  $H_2O_2$ );
- аммиачный ( $NH_4OH$  в присутствии солей аммония);
- щелочной (избыток NaOH при нагревании);
- ацетатный ( $CH_3COONa$  при нагревании).

Эти методы отличаются друг от друга способом первоначального разделения ионов внутри группы. Например, разделение с применением  $H_2O_2$  и избытка NaOH основано на различных окислительно-восстановительных свойствах катионов III группы и амфотерном характере гидроксидов  $Al(OH)_3$  и  $Zn(OH)_2$ . В ходе разделения все ионы вступают в реакцию со щелочью, а ионы  $Fe^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  еще и окисляются пероксидом водорода  $H_2O_2$ . При этом взаимодействие с каждым из реагентов протекает по-разному. Так, катионы  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  окисляются до катионов с большим зарядом и осаждаются в виде гидроксидов, а катион  $Cr^{3+}$  переходит в анионную форму  $CrO_4^{2-}$  и остается в растворе. Гидроксиды  $Al(OH)_3$  и  $Zn(OH)_2$  растворяются в избытке щелочи, образуя ионы  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  и  $[Al(OH)_4]^-$ , и по этой причине остаются в растворе, в то время как другие катионы выпадают в осадок в виде малорастворимых гидроксидов.

Таким образом, систематический ход анализа катионов III группы с применением пероксидного метода включает следующие операции:

- 1) обнаружение ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Zn^{2+}$  с помощью специфических реакций в предварительных испытаниях;
- 2) отделение ионов  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Zn^{2+}$  от ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ ;
- 3) обнаружение иона  $Cr^{3+}$ ;
- 4) обнаружение иона  $Al^{3+}$ ;
- 5) маскирование иона  $Fe^{3+}$  (если обнаружены ионы  $Fe^{2+}$  и / или ионы  $Fe^{3+}$ );
- 6) обнаружение иона  $Mn^{2+}$ .

Схема разделения ионов внутри III аналитической группы при проведении систематического анализа представлена на рис. 2.12.

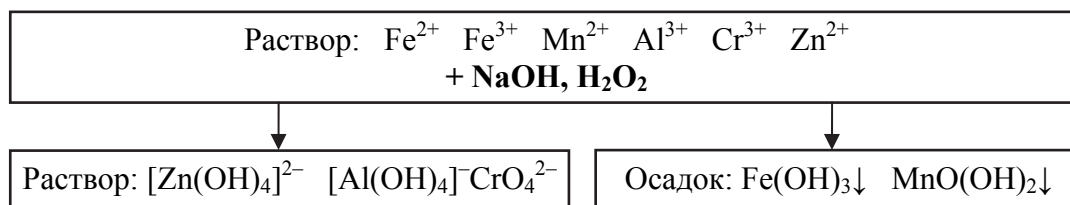


Рис. 2.12. Схема разделения катионов III группы

### **Систематический ход анализа катионов I–III групп**

Катионы III группы мешают обнаружению катионов II и I групп, поскольку они образуют осадки с  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и другими реагентами, применяемыми при анализе катионов II и I групп. Следовательно, при проведении систематического анализа смеси катионов I–III аналитических групп необходимо в первую очередь отделить катионы III группы действием группового реагента  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в аммиачном буфере.

Полученный осадок сульфидов и гидроксидов катионов III группы растворяют и далее работают с ним, а раствор, содержащий катионы I–II групп, используют для дальнейшего разделения ионов на аналитические группы.

Схема разделения ионов I, II и III аналитических групп при проведении систематического анализа смеси катионов I–III групп (если в растворе отсутствуют фосфат-ионы  $\text{PO}_4^{3-}$ ) представлена на рис. 2.13.

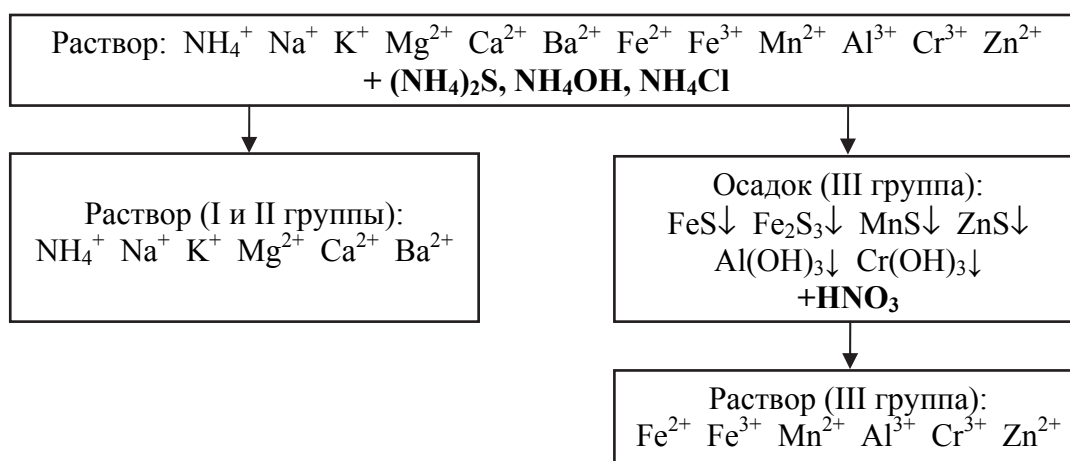


Рис. 2.13. Схема разделения катионов I–III групп при отсутствии в растворе фосфат-ионов  $\text{PO}_4^{3-}$



### **Систематический ход анализа катионов I–III групп в присутствии фосфат-ионов $\text{PO}_4^{3-}$**

Присутствие в растворе фосфат-ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  мешает отделению катионов III группы от катионов II и I групп.

Фосфаты катионов II группы и  $\text{Mg}^{2+}$  нерастворимы в воде, но растворимы в кислотах. Таким образом, если анализируемая проба катионов I–III групп имеет кислую реакцию среды, то даже при наличии в ней фосфатов осадок не образуется. Однако для обеспечения оптимальных условий осаждения катионов III группы групповым реагентом  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  необходимо создать щелочную среду. При этом фосфаты катионов II группы и  $\text{Mg}^{2+}$  выпадают в осадок и остаются в нем вместе с сульфидами и гидроксидами катионов III группы.

Следовательно, при проведении систематического анализа смеси катионов I–III аналитических групп в присутствии фосфат-ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  становится невозможным отделить катионы III группы действием группового реагента  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Чтобы провести такое разделение, необходимо сначала удалить ионы  $\text{PO}_4^{3-}$ . Для этого существует ряд способов. Все они основаны на осаждении ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  под действием различных реагентов:

- $\text{FeCl}_3$  в присутствии ацетатного буфера (*ацетатный метод*);
- $\text{SnCl}_4$  в среде  $\text{HCl}$ ;
- нитрата циркония (IV) в среде  $\text{HCl}$ ;
- ионов висмута (III) в среде  $\text{HNO}_3$  и др.

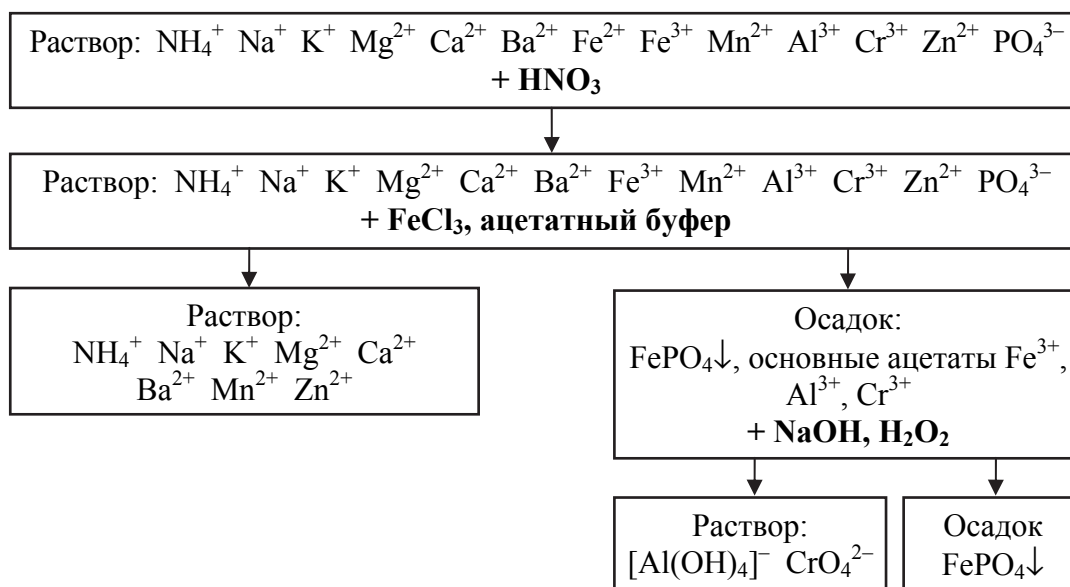


Рис. 2.14. Схема разделения катионов I–III групп в присутствии фосфат-ионов  $\text{PO}_4^{3-}$

Например, систематический ход анализа смеси катионов I–III аналитических групп в присутствии ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  ацетатным методом (рис. 2.14) предполагает выполнение следующих операций в строго определенной последовательности:

- 1) обнаружение ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в предварительных испытаниях;
- 2) окисление  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  (если обнаружен);
- 3) осаждение иона  $\text{PO}_4^{3-}$ ;
- 4) разделение железа (III), хрома (III) и алюминия (III), которые находятся в осадке в виде  $\text{FePO}_4$  и основных ацетатов;
- 5) обнаружение хрома (III) и алюминия (III);
- 6) анализ раствора, содержащего остальные катионы III группы вместе с катионами II и I групп (по обычной схеме систематического анализа).

#### 2.2.4. Анионы I группы

##### **Общая характеристика**

В I группу входят анионы, образующие малорастворимые в нейтральных или слабощелочных растворах соединения с ионами  $\text{Ba}^{2+}$ . К ним относятся ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .

*Групповым реагентом* является водный раствор  $\text{BaCl}_2$  в нейтральной или слабощелочной среде ( $\text{pH} = 7-9$ ).

Карбонаты аммония и щелочных металлов (кроме  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), а также гидрокарбонаты щелочных и щелочноземельных металлов хорошо растворимы в воде. Нерастворимые в воде карбонаты растворяются в уксусной и минеральных кислотах.

Большинство сульфатов и гидросульфатов хорошо растворимы в воде, причем гидросульфаты растворимы лучше сульфатов.

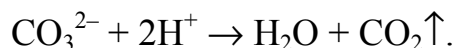
Малорастворимые сульфаты образуют катионы  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

В воде растворимы фосфаты щелочных металлов (кроме  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) и аммония, а также дигидрофосфаты щелочноземельных металлов. Малорастворимые в воде фосфаты растворяются в соляной и уксусной кислотах. В  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нерастворимы  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{CrPO}_4$  и  $\text{AlPO}_4$ .

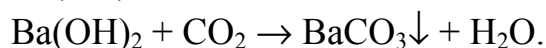
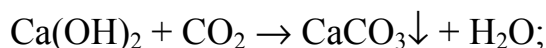
Все анионы I аналитической группы бесцветны. Окраска некоторых солей обусловлена окраской катионов. Наиболее характерны реакции осаждения.

**Реакции ионов  $\text{CO}_3^{2-}$** 

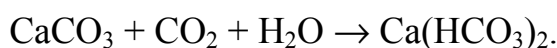
1. *Реакция с кислотами.* Кислоты, в том числе и уксусная, разлагают карбонаты с выделением  $\text{CO}_2$ :



Углекислый газ обнаруживают по помутнению известковой или баритовой воды:

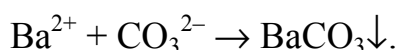


При пропускании больших количеств  $\text{CO}_2$  осадок может раствориться за счет образования гидрокарбоната кальция, растворимого в воде:



Реакция является фармакопейной.

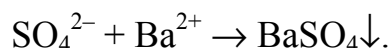
2. *Реакция с катионами  $\text{Ba}^{2+}$ .* При взаимодействии растворимых солей бария с растворами карбонатов образуется белый осадок карбоната бария:



Основное отличие  $\text{BaCO}_3$  от  $\text{BaSO}_4$  заключается в том, что он растворяется в кислотах с выделением пузырьков газа:

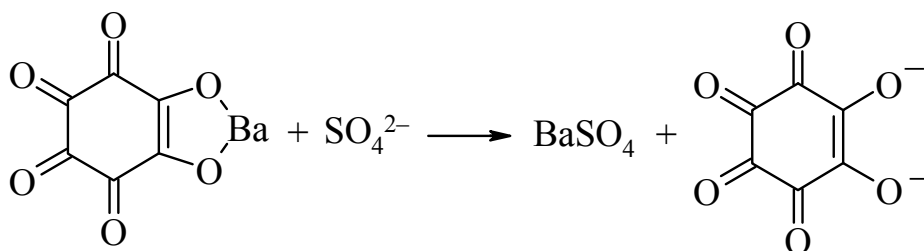
**Реакции ионов  $\text{SO}_4^{2-}$** 

1. *Реакция с катионами  $\text{Ba}^{2+}$ .* Хлорид бария с сульфат-ионом образует белый кристаллический осадок  $\text{BaSO}_4$ , практически нерастворимый в кислотах:



Реакция является фармакопейной.

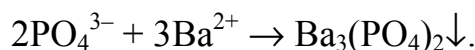
2. *Реакция с родизонатом бария.* Сульфат-ионы при взаимодействии с родизонатом бария красного цвета разрушают его, так как образуется осадок сульфата бария.



В результате протекания этой реакции *красный* осадок родизоната бария *обесцвечивается*.

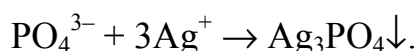
### **Реакции ионов $\text{PO}_4^{3-}$**

1. *Реакция с катионами  $\text{Ba}^{2+}$* . Хлорид бария с фосфат-ионом образует *белый кристаллический* осадок  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ :

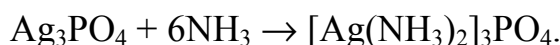
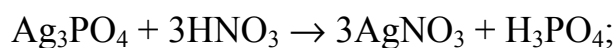


В отличие от  $\text{BaSO}_4$ , свежесажженный осадок  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  растворяется в минеральных кислотах, а в отличие от  $\text{BaCO}_3$  – не растворяется в уксусной кислоте.

2. *Реакция с нитратом серебра*. Фосфат-ионы образуют в нейтральной среде с катионами серебра *желтый* осадок фосфата серебра:



Осадок растворяется в разбавленной азотной кислоте и аммиаке:



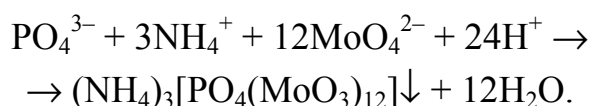
Реакция является фармакопейной.

3. *Реакция с магниальной смесью*. Гидрофосфат-ион при взаимодействии с магниальной смесью ( $\text{MgCl}_2$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) образует *белый мелкокристаллический* осадок магний-аммонийфосфата  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ :



Реакция является фармакопейной.

4. *Реакция с молибдатом аммония*. Ортофосфат-ионы при взаимодействии с молибдатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  в азотнокислой среде при нагревании образуют *желтый кристаллический* осадок фосфоромолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$ :



Осадок фосфоромолибдата аммония растворяется в избытке фосфат-ионов, щелочах и аммиаке. При недостатке молибдат-ионов осадок не выделяется, но раствор сохраняет *желтый* цвет. Чувствительность реакции повышается при добавлении в раствор

кристаллического нитрата аммония за счет влияния одноименных ионов  $\text{NH}_4^+$ , понижающих растворимость осадка. Реакция является фармакопейной.

### 2.2.5. Анионы II группы

#### **Общая характеристика**

Ко II группе анионов относятся ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{S}^{2-}$ , образующие в разбавленных растворах азотной кислоты малорастворимые соединения с ионами  $\text{Ag}^+$ .

*Групповой реагент* – раствор  $\text{AgNO}_3$  в присутствии 2 н.  $\text{HNO}_3$ .

Ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{I}^-$  в растворе бесцветны, но соли – кристаллические иодиды – слабо окрашены. Для всех ионов характерны реакции осаждения. Хотя большинство хлоридов и бромидов хорошо растворимы в воде, хлориды и бромиды серебра, ртути, свинца и меди (I) являются малорастворимыми соединениями. Иодид-ионы обладают восстановительными свойствами, окисляясь при этом до окрашенного продукта – иода  $\text{I}_2$ .

#### **Реакции ионов $\text{Cl}^-$**

1. *Реакция с нитратом серебра  $\text{AgNO}_3$* . Нитрат серебра с хлорид-ионами образует *белый творожистый* осадок  $\text{AgCl}$ :



Осадок не растворяется в  $\text{HNO}_3$  в отличие от осадков  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , образованных анионами I аналитической группы, но растворяется в водном растворе  $\text{NH}_3$  за счет комплексообразования:

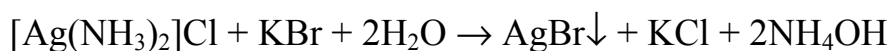


Это свойство осадка  $\text{AgCl}$  используют для разделения ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{I}^-$ , поскольку  $\text{AgI}$  не растворяется в растворе  $\text{NH}_3$ . Причина заключается в том, что осадок  $\text{AgI}$  ( $\text{ПР} = 8,3 \cdot 10^{-17}$ ) является гораздо менее растворимым, чем осадок  $\text{AgCl}$  ( $\text{ПР} = 1,78 \cdot 10^{-10}$ ).

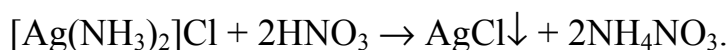
Таким образом, реакция между хлорид-ионами и  $\text{AgNO}_3$  используется с различными целями:

- как групповая (в присутствии  $\text{HNO}_3$ );
- для отделения  $\text{Cl}^-$  от  $\text{I}^-$  с использованием селективного растворения продуктов групповой реакции в растворе  $\text{NH}_3$ ;
- для обнаружения ионов  $\text{Cl}^-$ , при этом после проведения реакций (2.1) и (2.2) нерастворившийся осадок  $\text{AgI}$  отбрасывают, а

наличие в фильтрате ионов  $\text{Cl}^-$  из соли  $\text{AgCl}$  подтверждают реакцией с  $\text{KBr}$  (образуется обильная светлая муть):

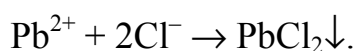


или подкислением полученного фильтрата азотной кислотой (опять выпадает *белый творожистый* осадок  $\text{AgCl}$ ):



Реакция является фармакопейной.

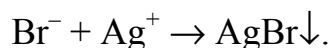
2. *Реакция с катионами  $\text{Pb}^{2+}$* . Растворимые соли  $\text{Pb}^{2+}$  реагируют с хлорид-ионами с образованием *белого* осадка:



В горячем растворе осадок растворяется полностью, а при охлаждении вновь выпадает.

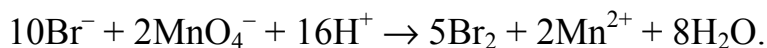
### **Реакции ионов $\text{Br}^-$**

1. *Реакция с нитратом серебра  $\text{AgNO}_3$* . Нитрат серебра образует с бромид-ионами *бледно-желтый* осадок  $\text{AgBr}$ :



В отличие от  $\text{AgCl}$ , осадок  $\text{AgBr}$  не растворяется в аммиачном растворе. Реакция является фармакопейной.

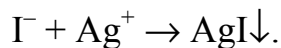
2. *Реакция с сильными окислителями ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$  и др.)*. Сильные окислители в кислой среде окисляют бромид-ионы до молекулярного брома:



Молекулярный бром окрашивает раствор в *бурый* цвет, а над раствором появляются бурые пары брома, особенно при нагревании (реакцию надо проводить под тягой!). Образующийся бром можно экстрагировать из водной фазы органическими растворителями, слой которых окрашивается после экстракции в *желто-бурый* цвет.

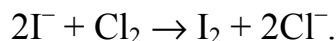
### **Реакции ионов $\text{I}^-$**

1. *Реакция с нитратом серебра  $\text{AgNO}_3$* . Иодид-ионы осаждаются катионами серебра из водных растворов в виде *желтого* осадка  $\text{AgI}$ :



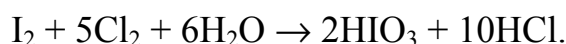
Осадок AgI практически нерастворим в HNO<sub>3</sub> и растворе NH<sub>3</sub>. Реакция является фармакопейной.

2. *Реакция с хлорной водой.* Хлорная вода окисляет ионы I<sup>-</sup> до молекулярного иода I<sub>2</sub>:

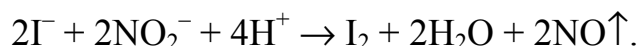


Выделяющийся иод окрашивает раствор в *желто-коричневый* цвет. Органические растворители хорошо экстрагируют I<sub>2</sub> из водной фазы, в результате чего органический слой окрашивается в *фиолетово-розовый* цвет.

Реакцию проводят в кислой или нейтральной среде, так как в щелочной среде происходит диспропорционирование иода I<sub>2</sub>. Нельзя брать большой избыток реагента – хлорной воды, иначе раствор обесцветится за счет окисления иода:



3. *Реакция с нитрит-ионом NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.* Нитрит-ион в присутствии серной, хлороводородной и даже уксусной кислоты окисляет ионы I<sup>-</sup> до молекулярного иода I<sub>2</sub>:



Выделяющийся иод окрашивает раствор в *желто-коричневый* цвет. Как и в предыдущей реакции, иод можно экстрагировать органическим растворителем, например бензолом, либо провести реакцию на иод с крахмалом.

Реакция является селективной, так как в отличие от иодидов ионы Br<sup>-</sup> нитритом не окисляются.

### 2.2.6. Анионы III группы

#### **Общая характеристика**

К III группе анионов относятся ионы NO<sub>2</sub><sup>-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

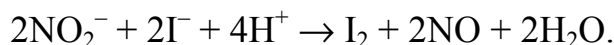
Анионы III группы *не имеют группового реагента*, их соединения бесцветны.

Нитрит-ионы являются анионами слабой кислоты и подвергаются гидролизу в водных растворах. Ионы NO<sub>2</sub><sup>-</sup> обладают окислительными и восстановительными свойствами, а ионы NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – окислительными. Продукты окислительно-восстановительных реакций с участием NO<sub>2</sub><sup>-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> могут быть окрашены.

Все нитриты хорошо растворимы в воде. Все нитраты (кроме нитратов висмута и ртути) также хорошо растворимы в воде.

### **Реакции ионов $\text{NO}_2^-$**

1. *Реакция с иодидом калия KI.* Иодид калия в разбавленных кислых растворах окисляется нитрит-ионами до молекулярного иода  $\text{I}_2$ :

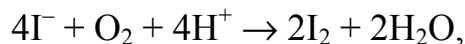


Выделившийся иод окрашивает раствор в *бурый* цвет. При добавлении крахмала появляется *синее* окрашивание. Реакция выполняется как *пробирочная* или *капельная* на полоске фильтровальной бумаги. Для подкисления используют  $\text{HCl}$  или  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Если проводить реакцию в присутствии крахмала, то можно обнаружить даже следы нитритов по появлению синего окрашивания. Эта реакция очень чувствительна: предел обнаружения – 0,005 мкг; предельная концентрация –  $1:1 \cdot 10^7$ ; предельное разбавление – 10 000 000.

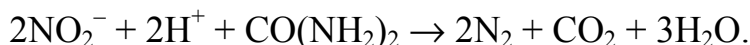
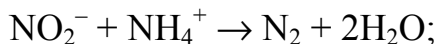
Реакции мешают другие окислители, окисляющие иодиды.

При проведении реакции следует учитывать, что подкисленный раствор  $\text{KI}$  всегда содержит примесь  $\text{I}_2$  за счет окисления иодид-ионов кислородом воздуха:



поэтому при добавлении крахмала раствор синееет даже в отсутствие ионов  $\text{NO}_2^-$ . Следовательно, необходимо обязательно сделать холостой опыт ( $\text{KI}$  + кислота + крахмал) и сравнить интенсивность окраски холостого и анализируемого растворов.

2. *Реакция с карбамидом (мочевинной) и солями аммония.* Нитрит-ионы при нагревании окисляют ионы аммония  $\text{NH}_4^+$  и карбамид до свободного  $\text{N}_2$ :

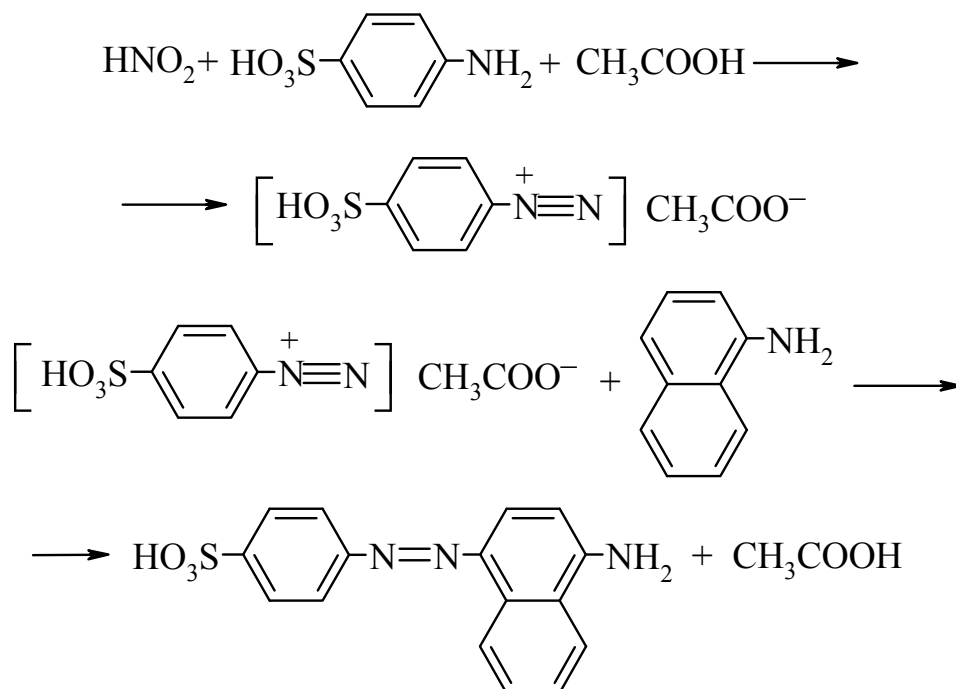


Эти реакции используют с целью удаления нитрит-ионов, так как они мешают проведению большинства аналитических реакций на нитрат-ионы.

3. *Реакция с реактивом Грисса – Илосвая (специфическая).* Реактив *Грисса – Илосвая* (смесь сульфаниловой кислоты  $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  с  $\alpha$ -нафтиламином  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ ) с нитрит-ионами в нейтральных и уксусно-кислых растворах придает раствору *ярко-красный* цвет за



счет образования азокрасителя. В кислой среде в присутствии нитрит-ионов образуется азотистая кислота, реагирующая с сульфаниловой кислотой с образованием соли диазония. Соль диазония вступает в реакцию азосочетания с  $\alpha$ -нафтиламином, образуя азокраситель *красного цвета*:



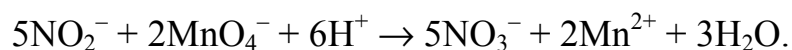
Предел обнаружения – 0,01 мкг; предельная концентрация –  $1:5 \cdot 10^6$ ; предельное разбавление – 5 000 000.

4. *Реакция с кислотами.* Кислоты разлагают ионы  $\text{NO}_2^-$  с выделением пузырьков газа:



Реакция используется как *проба на выделение* газов при проведении предварительных испытаний. Она является фармакопейной.

5. *Реакция с перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$ .*  $\text{KMnO}_4$  в сернокислой среде окисляет ионы  $\text{NO}_2^-$  до  $\text{NO}_3^-$ :

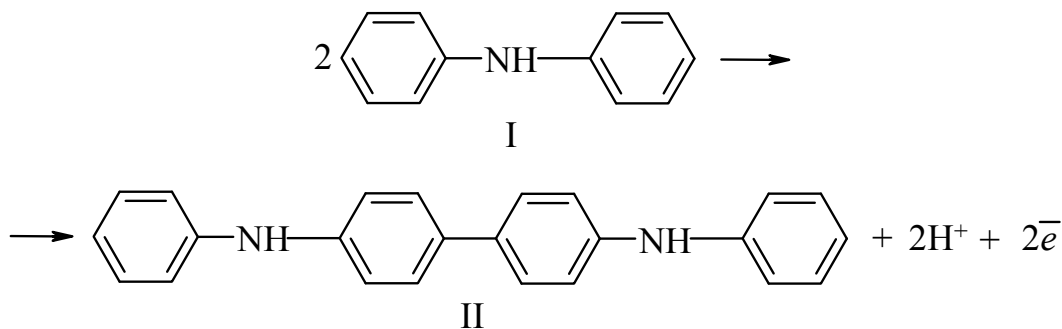


При этом *малиново-фиолетовый* раствор  $\text{KMnO}_4$  *обесцвечивается*.

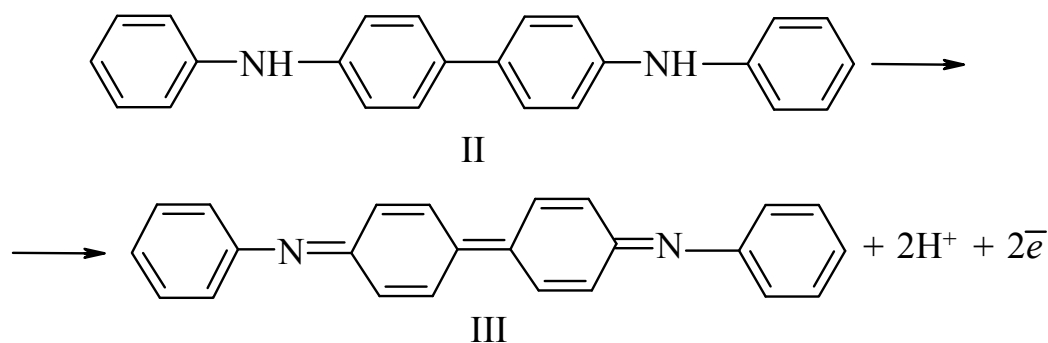
### **Реакции ионов $\text{NO}_3^-$**

1. *Реакция с дифениламином  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ .* Дифениламин  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  в среде концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  окисляется нитрат-ионами

сначала в бесцветный дифенилбензидин, а затем в дифенилдифенохинондиимин, окрашенный в *интенсивно-синий цвет*. Предполагают следующий механизм окисления дифениламина в кислой среде. Сначала происходит *необратимое* окисление дифениламина (I) в дифенилбензидин (II):

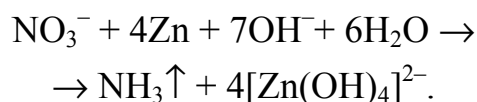


Затем происходит обратимое окисление дифенилбензидина (II) до окрашенного в *синий цвет* дифенилдифенохинондиимина (III):



Реакция очень чувствительная и селективная, поскольку используется органический реагент. Ее проведению мешают ионы  $\text{NO}_2^-$  и другие окислители, а также большие количества ионов  $\text{I}^-$  за счет окисления до  $\text{I}_2$ , который мешает своей бурой окраской. Реакция является фармакопейной.

2. *Реакция с металлическим цинком или алюминием.* Нитрат-ионы в щелочной среде восстанавливаются металлическим цинком до аммиака:



Выделяющийся аммиак окрашивает предварительно увлажненную индикаторную бумагу в *синий цвет*.

**2.3****АНАЛИЗ НЕИЗВЕСТНОГО ВЕЩЕСТВА**

При проведении анализа неизвестного вещества аналитическая задача усложняется по сравнению с анализом смеси ионов. В качестве такого вещества могут выступать кислоты, оксиды, соли, металлы, неметаллы, сплавы, руды, горные породы и др.

В процессе установления качественного состава перечисленных веществ необходимо придерживаться общего подхода к осуществлению качественного химического анализа, ход которого включает следующие основные этапы:

- 1) подготовка вещества к анализу и отбор средней пробы;
- 2) предварительные испытания;
- 3) перевод вещества в раствор;
- 4) анализ катионов (систематический или дробный);
- 5) анализ анионов (дробный).

***Подготовка вещества к анализу***

Подготовка к анализу представляет собой очень важную часть всего исследования. Способы подготовки вещества зависят от его характера и целей исследования. Анализируемое вещество может быть:

- твердым (соли, металлы, сплавы, руды, минералы и т. п.);
- жидким (жидкости и растворы);
- газообразным (индивидуальные газы или газовые смеси).

Если вещество твердое, то его растирают в ступке, просеивают через сито, а затем тщательно перемешивают и отбирают из него среднюю пробу. Металлы или сплавы необходимо превратить в опилки либо мелкую стружку. Если для анализа дана жидкость, то ее предварительно тщательно перемешивают и затем отбирают среднюю пробу. Далее отбирают анализируемую пробу – небольшую порцию средней пробы. Твердое анализируемое вещество необходимо перевести в раствор.

***Предварительные испытания***

Предварительные испытания позволяют:

- получить некоторые ориентировочные сведения, полезные при выборе наиболее рационального способа перевода образца в раствор или облегчающие выполнение анализа;
- установить присутствие ионов, обнаружение которых затруднено при систематическом ходе анализа или которые изменяются

при его проведении. Так, часть ионов не осаждается ни с одной группой, другие увлекаются в осадок в процессе осаждения отдельных катионов и анионов, некоторые вступают в окислительно-восстановительные реакции, разрушаются при подкислении, нагревании и т. п., наконец ряд ионов приходится вводить в анализируемую смесь при систематическом анализе. Поэтому такие ионы обнаруживают дробным методом в отдельных пробах исходного раствора.

Если анализируемый образец представляет собой раствор, то часть его надо выпарить досуха и полученный сухой остаток использовать для предварительных испытаний.

*Предварительные испытания* включают в себя следующие основные операции.

1. Оценка внешнего вида неизвестного вещества, его агрегатного состояния, цвета, запаха. Например, если образец неокрашен, то можно сразу предположить, что в его состав не входят интенсивно окрашенные ионы ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  и др.).

2. Окрашивание пламени газовой горелки.

3. Нагревание в фарфоровой чашке или калильной трубке. Например, появление воды указывает на присутствие кристаллогидратов, гидроксидов, основных или кислых солей, органических веществ. Кроме того, обращают внимание на появление белого или цветного налета – *возгона*, изменение окраски, выделение летучих продуктов разложения. Так, белый возгон указывает на возможное присутствие солей аммония, хроматы при нагревании из желтых становятся красными и т. д.

4. Получение окрашенных перлов. При нагревании образца с тетраборатом натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  или гидрофосфатом натрия-аммония  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$  в ушке нихромовой проволоки образуется характерно окрашенная стеклообразная бусинка – *перл*. Например, в окислительном пламени ионы  $\text{Cr}^{3+}$  дают изумрудно-зеленые перлы, а ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  – желтые.

5. Воздействие серной кислотой (проба на выделение газов и паров). Сначала на образец действуют разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в результате чего из солей слабых кислот могут выделиться  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ . Затем на остаток действуют концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При этом за счет протекания реакций окисления – восстановления могут дополнительно выделиться и другие газы, например  $\text{Cl}_2$  из хлоридов,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  из оксалатов,  $\text{O}_2$  из пероксидов, оксидов, гидроксидов и т. д.

6. Обнаружение окислителей и восстановителей. Окислители обнаруживают действием смеси  $KI + H_2SO_4$ , восстановители – действием смесей  $KMnO_4 + H_2SO_4$ ,  $I_2 + H_2SO_4$ ,  $Fe^{3+} + K_3[Fe(CN)_6]$ .

В зависимости от агрегатного состояния анализируемого вещества дополнительно к указанным выше проводят следующие предварительные испытания:

– определение pH раствора (если для анализа взят раствор). По значению pH делают соответствующие выводы. Например, в сильнокислой среде не могут присутствовать карбонаты, нитриты и др.;

– действие растворителей (если для анализа взято твердое вещество).

Следует иметь в виду, что все описанные предварительные испытания обычно удаются четко только при исследовании индивидуальных веществ. При анализе смесей эффекты от одних компонентов могут маскировать эффекты от других. Поэтому толкование результатов предварительных испытаний должно быть взвешенным. Каждый вывод необходимо подтвердить другими реакциями соответствующих ионов.

### **Растворение твердых веществ**

Поскольку анализ чаще всего ведут «мокрым путем», то анализируемый образец необходимо растворить. Для перевода твердого вещества в раствор применяют строго последовательное растворение его отдельных частей при комнатной температуре и нагревании в следующих растворах:

- 1) в  $H_2O$ ;
- 2)  $CH_3COOH$ ;
- 3) разбавленной  $HCl$  (2 М);
- 4) концентрированной  $HCl$ ;
- 5) разбавленной  $HCl + H_2O_2$ ;
- 6) разбавленной  $HNO_3$ , если после растворения в концентрированной  $HCl$  остаток оказался темного цвета;
- 7) царской водке  $HNO_3 + 3HCl$ , если после растворения в разбавленной  $HNO_3$  остаток имеет черный или красный цвет;
- 8) концентрированном  $NaOH$  (30%-ный раствор);
- 9) концентрированном растворе  $NH_3$  (25%-ный раствор);
- 10) насыщенном растворе  $Na_2CO_3$  при нагревании (*содовая вытяжка*);
- 11) сплавление с кислыми плавнями ( $K_2S_2O_7$  или  $KHSO_4$ );

12) сплавление со щелочными плавнями ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3 + \text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ).

После предварительных испытаний и подготовки вещества приступают к систематическому анализу.

### **Обнаружение катионов и анионов**

Анализ начинают с обнаружения катионов. Это наиболее целесообразно, поскольку наличие некоторых катионов свидетельствует об отсутствии ряда анионов.

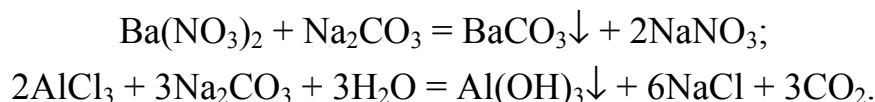
Независимо от того, какой метод анализа выбран, сначала открывают ионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Затем проводят систематический анализ катионов согласно сульфидной или любой другой классификации катионов. При этом учитывают данные предварительных наблюдений и испытаний.

Систематический анализ анионов обычно не проводят, а используют дробный метод их обнаружения с учетом сведений предварительных испытаний и данных, полученных при открытии катионов.

Присутствие или отсутствие некоторых анионов устанавливают попутно с открытием катионов. Например, ион  $\text{PO}_4^{3-}$  открывают перед осаждением катионов III группы сульфидом аммония. Присутствие анионов  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  обычно устанавливают одновременно с открытием катионов по выделению газов при подкислении в предварительных испытаниях.

Об отсутствии или присутствии тех или иных анионов в анализируемом образце можно судить по растворимости солей открытых уже катионов (прил. 2).

Если в растворе присутствуют катионы тяжелых металлов (катионы II–V групп вместе с  $\text{Mg}^{2+}$ ), их необходимо удалить, чтобы они не мешали открытию анионов. Это достигается кипячением анализируемого вещества с раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При этом мешающие катионы остаются в осадке в виде карбонатов или гидроксидов:



Полученный раствор – *содовую вытяжку* – используют для открытия анионов ( $\text{CO}_3^{2-}$  обнаруживают предварительно).

# ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

## 3.1

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

#### 3.1.1. Равновесие в системе осадок – раствор

Между малорастворимым соединением (МРС) и его ионами в растворе устанавливается динамическое равновесие:



Константа этого равновесия называется *константой растворимости*. Она может быть выражена в виде термодинамической, реальной либо условной константы растворимости.

*Термодинамическая* константа растворимости  $K_S^\circ$  (*произведение активностей*) представляет собой произведение активностей ионов МРС в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам:

$$K_S^\circ = a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n.$$

Термодинамическая константа растворимости является постоянной величиной при данных температуре и давлении и для данного растворителя. Значения  $K_S^\circ$  приводятся в справочниках. Как и другие термодинамические константы,  $K_S^\circ$  можно использовать для расчетов растворимости только при ионной силе, равной нулю.

*Реальная* (концентрационная) константа растворимости  $K_S$  (*произведение растворимости* ПР) представляет собой произведение равновесных концентраций ионов МРС в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам:

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

На практике для оценки растворимости чаще используют реальную константу растворимости. Величина  $K_S$ , в отличие от  $K_S^\circ$  зависит не только от температуры, давления и природы растворителя, но и от ионной силы раствора.

Термодинамическая и концентрационная константы растворимости связаны между собой следующим образом:

$$K_S^\circ = a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n = \gamma_{A^{n+}}^m \cdot \gamma_{B^{m-}}^n \cdot [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n = \gamma_{A^{n+}}^m \cdot \gamma_{B^{m-}}^n \cdot K_S. \quad (3.1)$$

В сильно разбавленных растворах коэффициенты активности ионов равны единице, поэтому значения  $K_S^\circ$  и  $K_S$  совпадают. С возрастанием ионной силы раствора произведение растворимости  $K_S$  увеличивается, поскольку происходит уменьшение коэффициентов активности ионов.

Если ионы осадка в растворе вступают в конкурирующие реакции (кислотно-основные, комплексообразования), то равновесие между осадком и раствором характеризуется *условной* константой растворимости  $K_S'$ , выражаемой через общие концентрации:

$$K_S' = C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n.$$

Поскольку общие и равновесные концентрации ионов связаны через их молярные доли

$$\alpha_A = \frac{[A]}{C_A},$$

$$\alpha_B = \frac{[B]}{C_B},$$

то условная константа растворимости осадка может быть рассчитана по соотношениям

$$K_S' = \frac{K_S}{\alpha_A^m \cdot \alpha_B^n} = \frac{K_S^\circ}{\alpha_A^m \cdot \alpha_B^n \cdot \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n}.$$

### 3.1.2. Факторы, влияющие на растворимость

**Растворимостью** называется концентрация вещества в насыщенном растворе. На растворимость малорастворимых соединений влияют следующие факторы:

1. Природа малорастворимого соединения и растворителя. Малорастворимые соединения неорганической природы лучше растворяются в воде, чем в органических растворителях. Малорастворимые соединения, содержащие крупные органические ионы, лучше растворяются в органических растворителях, поэтому для



увеличения или уменьшения растворимости малорастворимых соединений можно вводить в раствор органические растворители.

2. Температура. Для большинства веществ повышение температуры способствует увеличению растворимости малорастворимых соединений.

3. Ионная сила раствора. Увеличение ионной силы раствора приводит к уменьшению коэффициентов активности ионов малорастворимых соединений. Поскольку величина  $K_S^\circ$  является постоянной, то при уменьшении коэффициентов активности ионов осадка за счет увеличения ионной силы раствора реальное произведение растворимости  $K_S$  увеличивается:

$$K_S \underset{\text{увеличивается}}{=} \frac{K_S^\circ}{\underset{\text{уменьшается}}{\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n}}$$

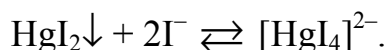
Растворимость МРС, рассчитанная из этой величины, тоже увеличивается.

4. Одноименные ионы. Данные ионы оказывают двойное влияние на растворимость осадка. При небольшом избытке их (до 1,5-кратного избытка по сравнению с эквивалентным количеством) растворимость малорастворимых соединений уменьшается. В этом случае ионная сила раствора невелика, поэтому и ее влиянием на активность ионов можно пренебречь. Поскольку значение  $K_S = \text{const}$ , увеличение концентрации одного иона приводит к понижению концентрации другого:

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

При большом избытке одноименных ионов (более 1,5-кратного избытка по сравнению с эквивалентным количеством) растворимость малорастворимых соединений увеличивается за счет уменьшения коэффициентов активности ионов.

В том случае, если одноименные с осадком ионы при их значительной концентрации способны вступать в химические реакции с осадком с образованием растворимых соединений, происходит растворение осадка. Например, красный осадок  $\text{HgI}_2$  растворяется в присутствии избытка иодид-ионов вследствие образования растворимых комплексов  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ :



Если малорастворимое соединение обладает выраженными кислотно-основными свойствами, то в присутствии избытка осадителя, представляющего собой кислоту или основание, возможно растворение осадка вследствие образования новых продуктов реакции. Например, растворение амфотерных гидроксидов в избытке щелочи:



или образование растворимых кислых солей:



5. Разноименные ионы. Введение в раствор постороннего сильного электролита, содержащего разноименные к осадку ионы, приводит к повышению растворимости малорастворимого соединения. Это явление называется *солевым эффектом*.

Причина солевого эффекта – уменьшение коэффициентов активности ионов вследствие повышения ионной силы раствора.

Кроме того, солевой эффект может наблюдаться также в присутствии большого избытка одноименных ионов.

Следует отметить, что солевой эффект в меньшей степени оказывает влияние на растворимость малорастворимых соединений по сравнению с влиянием одноименных ионов.

6. Протекание конкурирующих реакций увеличивает растворимость осадка вплоть до его полного растворения.

### 3.1.3. Смещение равновесия в системе осадок – раствор

Осаждение иона будет практически полным, если масса малорастворимого соединения в растворе после отделения осадка не превышает погрешность взвешивания на аналитических весах ( $1 \cdot 10^{-4}$  г). Поскольку молекулярная масса большинства малорастворимых соединений превышает 100 г/моль, то значение остаточной концентрации осаждаемого иона в растворе не должно превышать  $10^{-6}$  моль/л (*критерий полноты осаждения*).

Достижение более полного осаждения определяемого компонента можно регулировать действием следующих факторов:

- 1) использовать небольшой избыток осадителя;
- 2) вводить растворитель другой природы. Например, добавление органического растворителя понизит растворимость неорганического МРС;

3) изменять температурные условия проведения реакции. Например, аналитический эффект реакции обнаружения ионов  $\text{Na}^+$  при действии  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$  проявляется только на холоду, так как даже при комнатной температуре продукт реакции – мелкокристаллический белый осадок  $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$  – растворим;

4) не допускать солевого эффекта;

5) не допускать протекания конкурирующих реакций, регулировать значение pH.

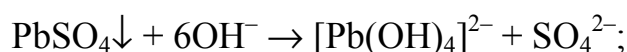
Для растворения малорастворимых соединений можно использовать реакции следующих типов:

**1. Кислотно-основные реакции:**

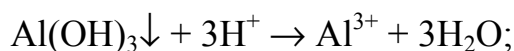
– осадки, которые содержат анионы слабых кислот, растворяются в кислотах, например



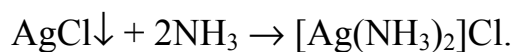
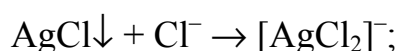
– осадки, которые содержат катионы амфотерных гидроксидов, растворяются в щелочах, например



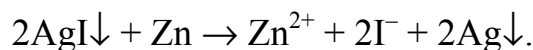
– амфотерные гидроксиды растворяются и в кислотах, и в щелочах:



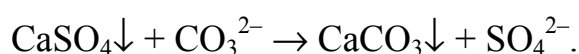
**2. Реакции комплексообразования** с участием одноименных ионов или других лигандов, присутствующих в растворе, приводят к растворению МРС:



**3. Окислительно-восстановительные реакции**, в которых принимают участие ионы МРС, приводят к растворению осадка:



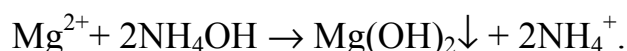
**4. Реакции осаждения** приводят к растворению осадка, если один из ионов, входящих в его состав, переходит в менее растворимое соединение:



Реакция протекает, так как  $K_S^\circ(\text{CaSO}_4) \approx 10^{-5}$ , а  $K_S^\circ(\text{CaCO}_3) \approx 10^{-9}$ .

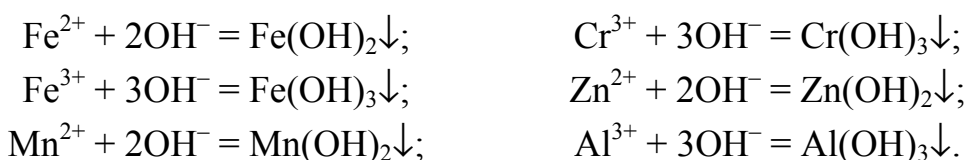
Рассмотрим вопросы смещения равновесия осаждения – растворения на примере создания оптимальных условий осаждения катионов II аналитической группы.

К пробе, содержащей катионы I и II аналитических групп, добавляют  $\text{NH}_4\text{OH}$ . При этом возможно осаждение катиона I группы  $\text{Mg}^{2+}$  в виде гидроксида:

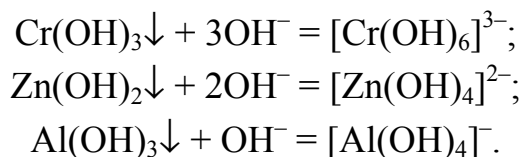


При дальнейшем добавлении раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  образуется буферный раствор с  $\text{pH} \sim 9,0-9,2$ , в котором гидроксид магния растворяется и не мешает осаждению катионов II группы групповым реагентом  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

При разделении катионов III аналитической группы внутри группы также используют смещение равновесия осаждения – растворения. В ходе разделения сначала все ионы вступают в реакцию со щелочью, образуя нерастворимые гидроксиды:



Затем при добавлении избытка щелочи амфотерные гидроксиды растворяются:



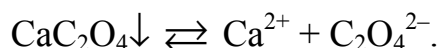
В результате часть катионов остается в растворе, а часть находится в осадке в виде малорастворимых гидроксидов.

### 3.1.4. Примеры выполнения расчетов

#### **Расчет растворимости осадка в его насыщенном растворе**

**Пример 3.1.** Вычислить растворимость (моль/л, г/л) оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в его насыщенном водном растворе, массовую концентрацию ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и массу кальция в 100 мл этого раствора.

**Решение.** Химическое равновесие в насыщенном растворе  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  описывается уравнением



Запишем выражение для константы растворимости. Поскольку ионная сила  $I \rightarrow 0$ , то можно использовать концентрации, а не активности:

$$K_S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}].$$

Находим в справочнике значение константы, равное  $2,57 \cdot 10^{-9}$ .

Обозначим растворимость  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  через  $S$  моль/л. При диссоциации  $S$  молей  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  образуется  $S$  молей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $S$  молей  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . Подставляя эти значения в выражение для константы растворимости, получим

$$K_S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S \cdot S = 2,57 \cdot 10^{-9}.$$

Отсюда

$$S = \sqrt{2,57 \cdot 10^{-9}} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, растворимость  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в его насыщенном водном растворе составляет  $5,1 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Для перехода к другим единицам измерения (г/л) необходимо молярную растворимость (моль/л) умножить на молярную массу  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  (г/моль):

$$\begin{aligned} \rho^*(\text{CaC}_2\text{O}_4) &= C(\text{CaC}_2\text{O}_4) \cdot M(\text{CaC}_2\text{O}_4) = \\ &= 5,1 \cdot 10^{-5} \cdot 128,10 = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.} \end{aligned}$$

Молярная концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в насыщенном водном растворе соли  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  равна молярной концентрации соли:

$$C(\text{CaC}_2\text{O}_4) = C(\text{Ca}^{2+}).$$

Следовательно, массовая концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  равна

$$\rho^*(\text{Ca}^{2+}) = C(\text{Ca}^{2+}) \cdot M(\text{Ca}^{2+}) = 5,1 \cdot 10^{-5} \cdot 40,08 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

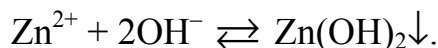
Найдем массу кальция в 100 мл насыщенного раствора соли  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ :

$$m(\text{Ca}^{2+}) = \rho^*(\text{Ca}^{2+}) \cdot V(\text{Ca}^{2+}) = 2,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 0,0002 \text{ г.}$$

### **Расчет условий выпадения осадка**

**Пример 3.2.** При каком значении рН начнется осаждение гидроксида цинка из 0,1 М раствора его соли?

*Решение.* Запишем равновесие между осадком и раствором, которое устанавливается в насыщенном растворе малорастворимого  $Zn(OH)_2$ :



Запишем выражение для константы растворимости:

$$K_S(Zn(OH)_2) = [Zn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 7,1 \cdot 10^{-15}.$$

Выразим отсюда концентрацию  $OH^-$ -ионов:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_S(Zn(OH)_2)}{[Zn^{2+}]}} = \sqrt{\frac{7,1 \cdot 10^{-15}}{0,1}} = 8,42 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

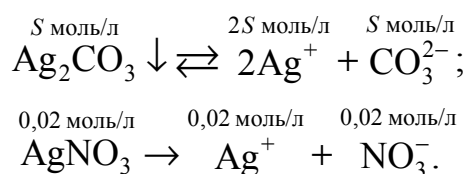
Рассчитаем значения  $pOH$  и  $pH$  раствора:

$$\begin{aligned} pOH &= -\lg(8,42 \cdot 10^{-9}) = 8,1; \\ pH &= 14 - pOH = 14 - 8,1 = 5,9. \end{aligned}$$

### **Влияние одноименных ионов на растворимость осадка**

**Пример 3.3.** Вычислить растворимость карбоната серебра  $Ag_2CO_3$  в 0,02 М растворе  $AgNO_3$ .

*Решение.* Запишем равновесия, которые имеют место в указанной системе, и укажем концентрации веществ:



Запишем выражение для константы растворимости  $Ag_2CO_3$ . Численное значение константы растворимости  $Ag_2CO_3$  равно  $1,2 \cdot 10^{-12}$ :

$$K_S(Ag_2CO_3) = [Ag^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-12}.$$

Подставим в это выражение концентрации ионов, учитывая, что ионы  $Ag^+$  поступают в раствор за счет растворимости  $Ag_2CO_3$  ( $2S$ ) и за счет полной диссоциации сильного электролита  $AgNO_3$  ( $0,02$  моль/л):

$$(2S + 0,02)^2 \cdot S = 1,2 \cdot 10^{-12}.$$

Поскольку  $2S \ll 0,02$  моль/л, то значением  $2S$  можно пренебречь. Тогда растворимость  $Ag_2CO_3$  в 0,02 М растворе  $AgNO_3$  составит

$$(0,02)^2 \cdot S = 1,2 \cdot 10^{-12};$$

$$4 \cdot 10^{-4} \cdot S = 1,2 \cdot 10^{-12};$$

$$S = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

**Влияние разноименных ионов  
на растворимость осадка**

**Пример 3.4.** Вычислить молярную растворимость арсената бария  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$  в 0,05 М растворе  $\text{KNO}_3$ .

*Решение.*

1. Рассчитаем ионную силу в 0,05 М растворе  $\text{KNO}_3$ :



$\text{KNO}_3$  – сильный электролит, поэтому

$$C(\text{K}^+) = C(\text{KNO}_3) = 0,05 \text{ моль/л;}$$

$$C(\text{NO}_3^-) = C(\text{KNO}_3) = 0,05 \text{ моль/л;}$$

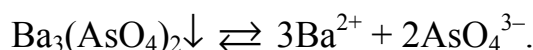
$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i z_i^2) = \frac{1}{2} \cdot (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,05 \text{ моль/л.}$$

2. При  $I = 0,05$  моль/л находим в справочнике коэффициенты активности ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$ :

$$\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0,50;$$

$$\gamma_{\text{AsO}_4^{3-}} = 0,21.$$

3. В насыщенном растворе  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$  устанавливается равновесие:



Значение термодинамической константы растворимости  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$  равно  $7,8 \cdot 10^{-51}$ .

Тогда

$$\begin{aligned} K_S^\circ(\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2) &= a_{\text{Ba}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{AsO}_4^{3-}}^2 = \\ &= (\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \cdot [\text{Ba}^{2+}])^3 \cdot (\gamma_{\text{AsO}_4^{3-}} \cdot [\text{AsO}_4^{3-}])^2 = \\ &= \gamma_{\text{Ba}^{2+}}^3 \cdot \gamma_{\text{AsO}_4^{3-}}^2 \cdot [\text{Ba}^{2+}]^3 \cdot [\text{AsO}_4^{3-}]^2 = 7,8 \cdot 10^{-51}. \end{aligned}$$

Обозначим концентрацию растворенной части  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$  через  $S$  моль/л.

Тогда

$$[\text{Ba}^{2+}] = 3S \text{ моль/л};$$

$$[\text{AsO}_4^{3-}] = 2S \text{ моль/л}.$$

Подставим эти значения в выражение для термодинамической константы растворимости  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ :

$$K_S^\circ(\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2) = \gamma_{\text{Ba}^{2+}}^3 \cdot \gamma_{\text{AsO}_4^{3-}}^2 \cdot [\text{Ba}^{2+}]^3 \cdot [\text{AsO}_4^{3-}]^2 =$$

$$= 0,50^3 \cdot 0,21^2 \cdot (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 7,8 \cdot 10^{-51}.$$

$$0,125 \cdot 0,0441 \cdot 27S^3 \cdot 4S^2 = 7,8 \cdot 10^{-51}.$$

$$S^5 = 1,31 \cdot 10^{-50};$$

$$S = \sqrt[5]{1,31 \cdot 10^{-50}} = \sqrt[5]{1,31} \cdot 10^{-10} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}.$$

Таким образом, молярная растворимость арсената бария  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$  в 0,05 М растворе  $\text{KNO}_3$  равна  $1,1 \cdot 10^{-10}$  моль/л.

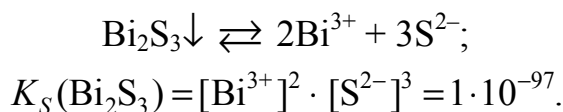
### **Расчет условий количественного осаждения ионов**

Осаждение является *количественным*, если  $C_{\text{ост}} \leq 10^{-6}$  моль/л.

**Пример 3.5.** При какой концентрации сульфид-ионов  $\text{S}^{2-}$  (осадитель) осаждение ионов висмута  $\text{Bi}^{3+}$  в виде сульфида висмута  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  будет практически полным?

*Решение.* Запишем равновесие, которое устанавливается в насыщенном растворе  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , и выражение для константы растворимости  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Численное значение константы растворимости  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  равно  $1 \cdot 10^{-97}$ .

Тогда



По условию практически полного осаждения

$$[\text{Bi}^{3+}] \leq 10^{-6} \text{ моль/л}.$$

Тогда

$$[\text{Bi}^{3+}]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^3 = (10^{-6})^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^3 = 1 \cdot 10^{-97}.$$

Отсюда рассчитаем концентрацию осадителя, необходимую для практически полного осаждения ионов висмута  $\text{Bi}^{3+}$  в виде сульфида висмута  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ :



$$\begin{aligned}
 [S^{2-}] &= \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-97}}{10^{-12}}} = \sqrt[3]{10^{-85}} = \sqrt[3]{100 \cdot 10^{-87}} = \\
 &= \sqrt[3]{100} \cdot 10^{-29} = 4,6 \cdot 10^{-29} \text{ моль/л.}
 \end{aligned}$$

### **Расчет условий количественного разделения ионов**

**Пример 3.6.** При какой концентрации сульфид-ионов  $S^{2-}$  (осадитель) возможно количественное разделение ионов  $Cd^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ , концентрация которых составляет  $10^{-2}$  моль/л?

*Решение.* Для количественного разделения ионов необходимо создать такие условия, при которых в осадок выпадает соединение только одного из разделяемых ионов. Другие ионы в этих условиях должны остаться в растворе.

Численные значения констант растворимости составляют

$$K_S(CdS) = 1,6 \cdot 10^{-28};$$

$$K_S(ZnS) = 2,5 \cdot 10^{-22}.$$

Критерием полноты осаждения ионов  $Cd^{2+}$  является величина остаточной концентрации этих ионов  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Найдем концентрацию сульфид-ионов, отвечающую этому условию:

$$[S^{2-}] = \frac{K_S(CdS)}{[Cd^{2+}]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-28}}{1,0 \cdot 10^{-6}} = 1,6 \cdot 10^{-22} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, условием полного осаждения CdS будет

$$[S^{2-}] \geq 1,6 \cdot 10^{-22} \text{ моль/л.}$$

Для того чтобы ионы  $Zn^{2+}$  оставались в растворе, произведение концентраций  $[Zn^{2+}] \cdot [S^{2-}]$  не должно превышать  $K_S(ZnS) = 2,5 \cdot 10^{-22}$ .

Отсюда

$$[S^{2-}] = \frac{K_S(ZnS)}{[Zn^{2+}]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-22}}{10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, для количественного разделения ионов  $Cd^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  в виде сульфидов необходимо поддерживать концентрацию сульфид-ионов в пределах

$$1,6 \cdot 10^{-22} \leq [S^{2-}] \leq 2,5 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л.}$$

Аналогичный подход используется при расчете условий количественного разделения ионов, образующих гидроксиды. Регулируя

значения рН раствора, можно создавать условия для количественного разделения гидроксидов различных металлов.

## 3.2

### ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

#### 3.2.1. Общая характеристика

*Гравиметрия* – это метод количественного анализа, основанный на точном измерении массы определяемого компонента или его составных частей, выделенных в виде соединений точно известного, постоянного состава. Например, при определении содержания соли  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  осаждают ион  $\text{Fe}^{3+}$  в виде гидроксида железа, затем прокалывают его и взвешивают полученный оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . По массе продукта реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  рассчитывают результат анализа.

Гравиметрический метод анализа является одним из наиболее старых и точных классических методов. Он получил свое название от латинского слова «*gravis*» – «тяжелый». До середины XX в. гравиметрический метод анализа называли весовым анализом, поскольку метод основан на взвешивании.

*Аналитическим сигналом* является масса вещества, как правило, продукта химической реакции.

Основоположителем метода является шведский ученый Бергман У. Т. В 1780 г. он опубликовал четыре книги, в которых были впервые систематизированы основы качественного и количественного анализа и заложены основы гравиметрического анализа в растворах.

В истории химии гравиметрический анализ сыграл выдающуюся роль. С его помощью были установлены все основные химические законы и состав химических соединений. Именно гравиметрическим методом химики получали экспериментальные данные, на основании которых на рубеже XVIII и XIX в. были созданы основные законы химии. В частности, закон сохранения суммарной массы веществ в ходе химических реакций (А. Лавуазье), закон эквивалентов (И. Рихтер), закон постоянства состава (Ж. Пруст) и др. Результаты огромного множества анализов, выполненных гравиметрическим методом, позволили установить количественный состав и химические формулы всевозможных ве-

ществ, а также определить атомные массы большинства элементов (Й. Я. Берцелиус). Гравиметрию использовали и в качестве способа аналитического контроля в промышленности, хотя такому ее применению всегда мешала длительность и трудоемкость соответствующих методик анализа.

### 3.2.2. Классификация гравиметрических методов

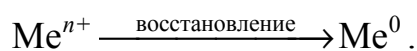
Р. Бойль в конце XVII в. стал разделять исследуемые вещества до составных частей, далее не разложимых (он называл их элементами), а затем взвешивал их. По результатам взвешивания можно было рассчитать относительное содержание элемента в исходной пробе. Например, содержание золота или воды, которую Бойль тоже считал элементом. Но такой вариант весового анализа (метод выделения) возможен далеко не всегда. В конце XVIII в. были разработаны другие варианты – метод осаждения (его создал шведский ученый Бергман Т. для анализа минералов) и метод отгонки, предложенный знаменитым французским химиком Лавуазье А. для анализа органических веществ. В обоих случаях искомый элемент выделяли и взвешивали не в свободном виде, а в виде некоторого соединения точно известного состава.

В настоящее время в зависимости от способа выделения определяемого компонента различают 3 группы гравиметрических методов:

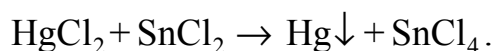
- методы выделения;
- методы отгонки;
- методы осаждения.

**Методы выделения** основаны на выделении определяемого компонента из пробы в свободном состоянии (в виде элемента). Затем его точно взвешивают.

Например, при определении катионов металлов их восстанавливают до свободного металла, который взвешивают:



По такой схеме проводят, в частности, определение ртути в солях, используя в качестве восстановителя соли олова (II):



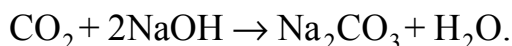
**Методы отгонки** основаны на том, что определяемый компонент отгоняют в виде летучего соединения. Содержание аналита рассчитывают по изменению массы пробы в результате реакции.

В *прямом* методе отгонки взвешивают отогнанное вещество: газ, полученный при проведении реакции, пропускают через поглотитель, который взвешивают до и после опыта.

Например, при определении карбонатов сначала выделяют диоксид углерода, действуя на пробу кислотой:

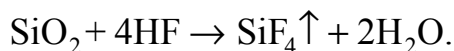
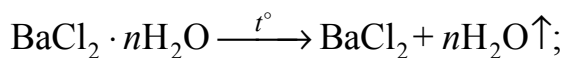


Полученный газ пропускают через сосуд с поглотителем – щелочью:



В результате поглощения диоксида углерода масса поглотителя увеличивается и по ее приросту можно рассчитать содержание  $\text{CaCO}_3$  в пробе.

В *косвенном* методе отгонки пробу взвешивают после удаления летучего компонента. О количестве аналита судят по убыли массы пробы. Косвенный метод отгонки часто используют для определения кристаллизационной воды в кристаллогидратах, диоксида кремния в образцах:



Наиболее распространенным гравиметрическим методом является *метод осаждения*, заключающийся в том, что определяемый компонент осаждают в виде малорастворимого соединения, которое после отделения и термообработки взвешивают.

### 3.3

## МЕТОД ОСАЖДЕНИЯ

### 3.3.1. Основные понятия

Схема анализа по методу осаждения имеет следующий вид:



где  $X$  – определяемое вещество;  $R$  – осадитель; ОФ – осаждаемая форма; ГФ – гравиметрическая форма.

**Осаждаемая форма** – это малорастворимое соединение, которое образуется при действии реагента (осадителя) на определяемое вещество.

*Требования к осаждаемой форме*

1. Осадок должен быть практически нерастворим.

Необходимо, чтобы определяемый компонент выделялся в осадок количественно, т. е. его остаточная концентрация в растворе не должна превышать  $10^{-6}$  моль/л. В этом случае масса растворенного осаждаемого соединения лежит за пределами точности взвешивания ( $\pm 10^{-4}$  г). Данное правило соблюдается для следующих значений произведения растворимости в зависимости от состава осадка (табл. 3.1).

Таблица 3.1

**Критерии применимости реакций осаждения  
для проведения количественного анализа**

$n^*$	Примеры осадков	Значение ПР
2	AgBr, BaSO <sub>4</sub> , AlAsO <sub>4</sub> , NiCO <sub>3</sub>	$< 10^{-8}$
3	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Ba(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Be(OH) <sub>2</sub> , Cd <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	$< 10^{-12}$
4	BiI <sub>3</sub> , Ca(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ], Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	$< 10^{-16}$
5	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Pb(OH) <sub>4</sub> , Ag <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ], Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$< 10^{-20}$

\*  $n$  – количество ионов, на которое распадается молекула осадка при диссоциации растворенной части.

2. Осадок должен быть чистым, т. е. не загрязненным посторонними ионами за счет соосаждения.

3. Осадок должен выделяться в форме, удобной для фильтрования и промывания. Если осаждаемая форма имеет кристаллическую структуру, то желательно получить крупнокристаллический осадок. В случае образования аморфного осадка он должен быть хорошо скоагулированным.

4. Осаждаемая форма должна легко и полностью превращаться в гравиметрическую форму.

**Гравиметрическая форма** – это соединение точно известного состава, которое после соответствующей обработки взвешивают и по его массе рассчитывают массу аналита.

Для перевода осаждаемой формы в гравиметрическую используют высушивание или прокаливание.

Осаждаемая и гравиметрическая формы могут совпадать или не совпадать по химической формуле. Так, при определении сульфатов

осаждаемой и гравиметрической формой является одно и то же вещество –  $\text{BaSO}_4$ , а при определении железа (III) в роли ОФ выступает  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , а в роли ГФ –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

*Требования к гравиметрической форме*

1. Гравиметрическая форма должна иметь строго постоянный и точно известный состав. Так, гидроксид железа не может быть гравиметрической формой, поскольку его состав описывается формулой  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где число молекул воды  $n$  является непостоянным и зависит от условий осаждения.

2. Гравиметрическая форма должна быть химически устойчива на воздухе, т. е. не должна быть гигроскопичной и не должна реагировать с компонентами воздуха ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Этому требованию, например, соответствуют  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaSO}_4$  и не соответствует  $\text{CaO}$ .

3. Гравиметрическая форма должна быть устойчивой при высоких температурах.

4. Гравиметрическая форма должна иметь как можно большую молярную массу (меньше погрешность взвешивания). При этом увеличивается точность и чувствительность методики анализа.

**Осадитель** – это реагент, который переводит определяемый компонент в малорастворимое соединение.

*Требования к осадителю:*

1. Осадитель должен образовывать с определяемым компонентом как можно менее растворимое соединение.

2. Осадитель должен селективно реагировать с определяемым компонентом.

3. Желательно, чтобы осадитель был летучим, тогда ионы, разноименные с ионами осадка, удаляются при прокаливании. Так, для осаждения иона  $\text{Fe}^{3+}$  в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  лучше брать  $\text{NH}_4\text{OH}$ , а не  $\text{NaOH}$ , для осаждения иона  $\text{Ba}^{2+}$  в виде  $\text{BaSO}_4$  –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вместо  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Различают два вида осадителей:

1) *неорганические осадители* образуют с определяемыми ионами малорастворимые соли или гидроксиды (табл. 3.2).

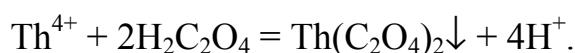
Главный недостаток неорганических осадителей – малая селективность. Например, при осаждении  $\text{Fe}^{3+}$  раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  в присутствии  $\text{Al}^{3+}$  образуются два гидроксида –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , поэтому надо разделять эти ионы до осаждения;

Таблица 3.2

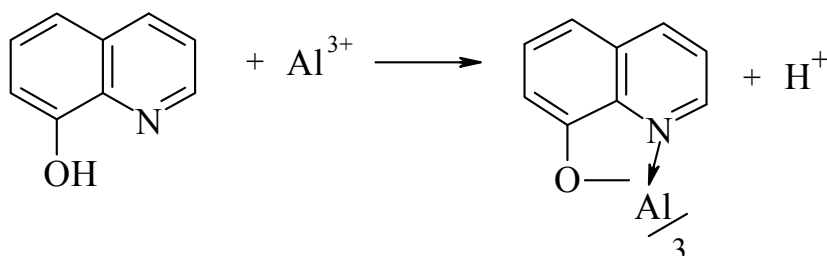
**Примеры малорастворимых осадков,  
образуемых неорганическими осадителями**

Осадитель	Определяемые ионы	Осаждаемая форма
NH <sub>4</sub> OH	Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Al(OH) <sub>3</sub> , Fe(OH) <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> S	Zn <sup>2+</sup>	ZnS
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	BaSO <sub>4</sub> , SrSO <sub>4</sub> , PbSO <sub>4</sub>
HCl	Ag <sup>+</sup>	AgCl
BaCl <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	BaSO <sub>4</sub>

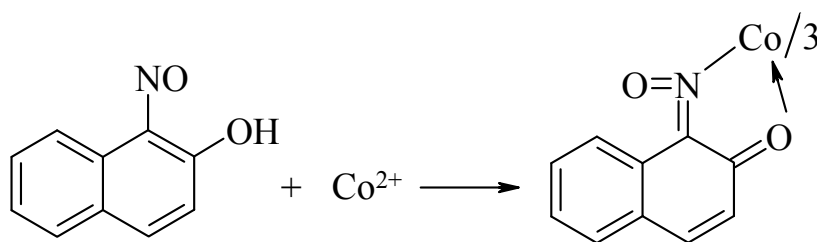
2) *органические осадители* образуют с определяемыми ионами малорастворимые соли или комплексные соединения. Например, щавелевая кислота осаждает ион тория в виде малорастворимого оксалата тория:



Оксихинолин образует малорастворимые комплексы с ионами магния и алюминия:



1-Нитрозо-2-нафтол образует малорастворимые комплексы с ионами кобальта:

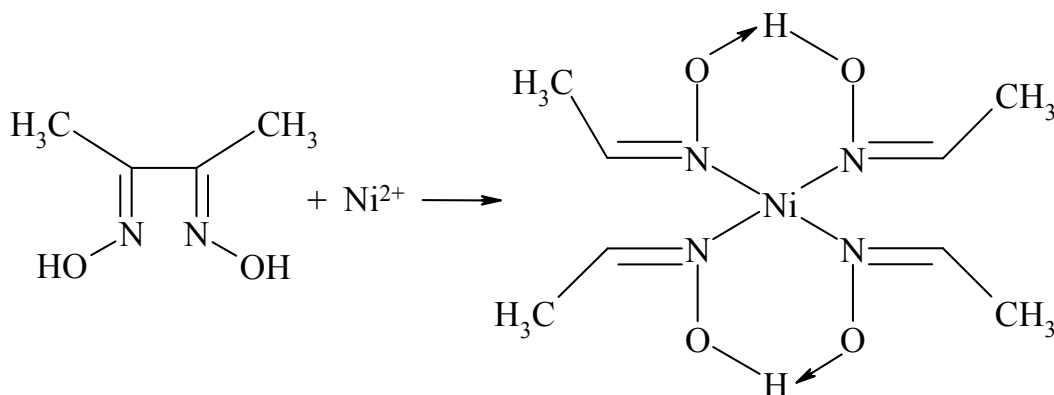


Диметилглиоксим образует малорастворимые комплексы с ионами никеля и железа (II).

Органические осадители имеют ряд существенных преимуществ по сравнению с неорганическими:

- высокая селективность;
- малая растворимость и чистота осадков, полученных с использованием органических осадителей;

– большая молярная масса осадков, что повышает точность анализа за счет малого значения гравиметрического фактора  $F$ :



Выбор осадителя проводят с учетом из требований к нему. Если удастся подобрать несколько осадителей, удовлетворяющих этим требованиям, то отдают предпочтение органическим осадителям либо осадителям, образующим кристаллический осадок или осадок с большей молярной массой.

Расчет количества осадителя проводят по уравнению реакции с учетом навески анализируемого вещества. Полученное стехиометрическое количество увеличивают в 1,5 раза. Если используют летучие осадители, то рассчитанное значение увеличивают в 2–3 раза.

Небольшой избыток осадителя необходим для понижения растворимости осадка, т. е. для более полного осаждения. Большой избыток осадителя нежелателен, так как он вызывает загрязнение осадка и увеличивает его растворимость за счет повышения ионной силы раствора.

При неизвестном содержании определяемого компонента в пробе расчет количества осадителя не проводят. Осадитель добавляют к анализируемому раствору небольшими порциями и после выпадения осадка проверяют полноту осаждения.

### 3.3.2. Механизм образования осадков и условия осаждения

Процесс образования осадков протекает в несколько стадий. При этом различают три параллельно протекающих процесса:

- образование центров кристаллизации (первичных кристаллов);
- рост кристаллов;
- агрегация кристаллов.



Число и размер частиц осадка зависят от соотношения скорости образования центров кристаллизации и скорости роста кристаллов. Скорости обоих процессов определяются величиной относительного пересыщения  $Q$ :

$$Q = \frac{C - S}{S},$$

где  $C$  – концентрация осаждаемого вещества в растворе в момент внесения осадителя;  $S$  – растворимость.

При небольшом значении  $Q$  преимущественно происходит рост кристаллов и образуются *крупнокристаллические осадки*. Поэтому для получения крупнокристаллических осадков увеличивают растворимость  $S$  (повышение температуры растворов) или уменьшают концентрацию  $C$  (разбавление растворов, медленное добавление осадителя, перемешивание растворов). С увеличением относительного пересыщения процесс образования центров кристаллизации подавляет рост кристаллов, в результате чего образуется мелкодисперсный осадок. При выдерживании кристаллического осадка в контакте с маточным раствором происходит процесс старения (созревания) осадка, заключающийся в растворении мелких кристаллов и упорядочении роста крупных кристаллов.

С учетом механизма образования необходимо соблюдать ***оптимальные условия осаждения кристаллических осадков:***

- осаждать из разбавленных растворов;
- осадитель добавлять медленно, по каплям при интенсивном перемешивании;
- осаждать из горячих растворов горячим раствором осадителя;
- фильтровать после охлаждения;
- оставлять на «старение» (созревание). При этом мелкие кристаллы растворяются, а крупные растут за счет мелких.

Образование *аморфных осадков* происходит при очень маленькой их растворимости (низкие значения ПР). При добавлении небольших количеств осадителя в системе образуются коллоидные растворы – диспергированные в растворе твердые частицы осаждаемого вещества размером  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  см. После образования твердой частицы осадка на ее поверхности адсорбируются ионы, входящие в состав малорастворимого соединения (первичный адсорбционный слой). В результате коллоидная частица приобретает положительный или отрицательный заряд. Под действием

электростатических сил вокруг такой заряженной частицы образуется слой противоионов, часть которых прочно связана с первичным адсорбционным слоем, а часть находится в диффузном слое. Благодаря наличию двойного электрического слоя (первичного адсорбционного и противоионов) коллоидные частицы отталкиваются друг от друга. Другим фактором устойчивости коллоидных систем является *сольватация*, т. е. адсорбция молекул растворителя на поверхности коллоидных частиц.

Наличие двойного электрического слоя и сольватных оболочек препятствует процессу *коагуляции* – соединению коллоидных частиц в более крупные агрегаты и выпадению осадка. Коагуляции способствуют:

- добавление сильных электролитов;
- механическое воздействие (перемешивание, ультразвук);
- воздействие электрического поля;
- нагревание.

Роль перечисленных факторов заключается в разрушении сольватных оболочек и двойного электрического слоя вокруг частиц осадка. С учетом вышесказанного определены *оптимальные условия осаждения аморфных осадков*:

- осаждать из концентрированных растворов концентрированным раствором осадителя;
- осаждать из горячих растворов;
- осаждать в присутствии электролита-коагулянта (лучше использовать летучие соли аммония);
- осадитель добавлять быстро;
- не оставлять на «старение» (во избежание загрязнения посторонними ионами за счет высокой удельной поверхности).

### 3.3.3. Соосаждение

Точность анализа зависит от чистоты осаждаемой формы, однако абсолютно чистый осадок получить невозможно. Основной причиной загрязнения осадков является соосаждение (сопряженное осаждение).

*Соосаждение* – это захват примесей осадком в момент его образования. При этом для примесей значение произведения растворимости еще не достигнуто ( $PC < PR$ ) и в отсутствие основного осадка они не осаждаются. Иногда в осадок переходят даже хорошо растворимые вещества. Например, если осаждать  $BaSO_4$  из

раствора, содержащего  $\text{KMnO}_4$ , то получится осадок бледно-розового цвета за счет соосаждения  $\text{KMnO}_4$ .

Следует отличать соосаждение от других видов загрязнения осадка – *совместного осаждения* и *последующего осаждения* (последующего осаждения).

В случае *совместного осаждения* осаждаемый и примесный ионы осаждаются одновременно под действием осадителя, так как одновременно превышено значение ПР для обоих осадков.

При *последующем осаждении* примесное малорастворимое соединение осаждается на поверхности основного осадка спустя некоторое время после его образования. Например, осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , осажженный в присутствии ионов  $\text{Mg}^{2+}$ , через некоторое время загрязняется оксалатом магния  $\text{MgC}_2\text{O}_4$ , поэтому  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  рекомендуется фильтровать сразу после осаждения.

Природа соосаждения может быть различной, поэтому виды соосаждения разнообразны. Первые классификации явлений соосаждения появились в 30-х гг. XX в., когда был накоплен материал по изучению поведения микрокомпонента, меченного радиоактивным индикатором.

К основным типам соосаждения относятся адсорбция, окклюзия и изоморфизм.

**Адсорбция** – загрязнение поверхности осадка примесными ионами. Является обратимым процессом. Причина адсорбции заключается в том, что заряды на поверхности осадка не уравновешены, поэтому из раствора к его поверхности притягиваются противоположно заряженные ионы.

*Закономерности адсорбции:*

- чем больше заряд иона, тем больше адсорбция;
- чем больше площадь поверхности осадка, тем больше адсорбция. Именно по этой причине адсорбция больше характерна для аморфных осадков, которые, в отличие от кристаллических, имеют большую площадь поверхности;
- чем больше температура раствора, тем меньше адсорбция, так как она является экзотермическим процессом;
- чем больше концентрация примесных ионов, тем больше адсорбция, но это происходит до определенного предела (наступает насыщение).

Для предсказания того, какие ионы из раствора будут преимущественно сорбироваться в качестве противоионов, полезно

руководствоваться *правилами преимущественной адсорбции* (правилами Панета – Фаянса – Гана), которые были установлены в 1913 г.:

1. Из двух одинаково заряженных ионов равной концентрации преимущественно адсорбируется тот, который сильнее притягивается решеткой кристалла. Сила ионного притяжения тем больше, чем меньше растворимость соединения этого иона с ионом решетки. Сильнее всего притягиваются собственные ионы осадка.

2. При прочих равных условиях преимущественно адсорбируются ионы, концентрация которых больше.

3. Многозарядные ионы адсорбируются сильнее однозарядных.

4. Преимущественно адсорбируются ионы с размером, близким к размеру ионов решетки.

Для уменьшения адсорбции при проведении гравиметрического определения принимают следующие меры:

– создают условия для получения осадков с наименьшей поверхностью;

– ведут осаждение из горячих растворов.

Для очистки осадка от адсорбированных примесей применяют промывание.

**Окклюзия** – захват примесных ионов внутрь частиц основного осадка. Окклюзия характерна для кристаллических осадков.

Причинами окклюзии являются:

– адсорбция примесных ионов на поверхности растущего кристалла;

– механический захват примесей внутрь кристалла за счет трещин и дефектов решетки. Так, по этой причине при осаждении  $\text{BaSO}_4$  из раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ионы  $\text{Na}^+$  оказываются внутри кристалла.

*Закономерность окклюзии*: чем больше скорость образования осадка, тем больше окклюзия.

Для уменьшения окклюзии при проведении гравиметрического определения принимают следующие меры:

– создают условия для максимальной растворимости осадка (чаще всего ведут осаждение из горячих растворов);

– осаждают осадок медленно, при интенсивном перемешивании;

– оставляют осадок в маточном растворе на несколько часов или суток для старения (созревания).

В процессе старения происходит растворение мелких и рост крупных кристаллов. Поскольку растворимость кристаллов с умень-

шением их размера увеличивается, крупные кристаллы растут за счет мелких. При этом совершенствуется структура осадка, исправляются дефекты кристаллов, осадок очищается от примесей.

Для очистки осадка от окклюдированных примесей проводят *пересаживание*, в ходе которого осадок растворяют и снова осаждают. Количество примесей в повторно осажденном осадке будет меньше.

**Изоморфизм** – вхождение примесных ионов в узлы кристаллической решетки основного осадка. Образование изоморфного соединения возможно, если осаждаемый и примесный ионы имеют одинаковый заряд, близкие радиусы ( $\Delta r \leq 10\text{--}15\%$ ) и образуют соединения с одинаковым типом кристаллической решетки.

Благодаря изоморфному соосаждению радия с  $\text{BaSO}_4$  французские ученые супруги Мария и Пьер Кюри в 1898 г. открыли новый элемент – радий. Исследователи обнаружили, что отходы, остающиеся после выделения урана из урановой руды, более радиоактивны, чем чистый уран. В апреле 1898 г. они сообщили Парижской академии наук о своем объяснении этой аномалии: в подобных минералах содержатся очень небольшие количества особого элемента высокой радиоактивности. Повышенную радиоактивность проявили фракции, содержащие соли бария. Причина заключалась в том, что сульфаты бария и радия легко образуют изоморфные соединения, поскольку их ионные радиусы равны соответственно 0,143 и 0,152 нм.

Впоследствии за открытие радия и полония супруги Кюри получили Нобелевскую премию

Сопоставляя радиусы осаждаемого и примесного ионов, можно предположить, будет ли происходить загрязнение осаждаемой формы за счет изоморфизма.

**Пример 3.7.** Требуется провести гравиметрическое определение  $\text{Ba}^{2+}$  в виде  $\text{BaSO}_4$  в присутствии микроколичеств  $\text{Pb}^{2+}$ . Можно ли предполагать загрязнение осаждаемой формы за счет изоморфизма?

**Решение.** Сульфаты Ba (II) и Pb (II) кристаллизуются в одном и том же типе кристаллической решетки. Ионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  имеют близкие радиусы (0,143 и 0,132 нм соответственно). На основании расчета

$$\Delta r = [(0,143 - 0,132) / 0,143] \cdot 100\% = 7,7\%$$

можно предположить загрязнение  $\text{BaSO}_4$  ионами  $\text{Pb}^{2+}$  за счет образования изоморфного соединения.

В отличие от адсорбции количество посторонних ионов, соосажденных за счет образования изоморфного соединения, пропорционально их концентрации в растворе, т. е. в случае изоморфизма не происходит насыщения.

Изоморфное соосаждение подчиняется закону Хлопина: если два вещества являются изоморфными и концентрация одного из них очень мала, распределение микрокомпонента между кристаллической фазой и раствором при постоянной температуре характеризуется постоянной величиной и не зависит от количественного соотношения фаз:

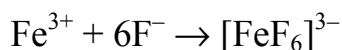
$$\frac{x}{y} = D \frac{a-x}{b-y} \text{ или } \frac{x}{a-x} = D \frac{y}{b-y},$$

где  $D$  – коэффициент кристаллизации, не зависящий от концентрации;  $x$  – доля микрокомпонента, перешедшая в осадок;  $y$  – доля макрокомпонента, перешедшая в осадок;  $a$  и  $b$  – начальные концентрации микро- и макрокомпонентов в растворе.

Закон распределения микрокомпонента между твердой и жидкой фазами открыт в 1924 г. советским радиохимиком Хлопиным В. Г.

От изоморфных примесей освободиться путем переосаждения или промывания осадка невозможно, поэтому на практике для уменьшения изоморфизма используют следующие приемы:

1) изменяют заряд или размер примесного иона. Например, за счет проведения реакции комплексообразования



размер примесного иона  $\text{Fe}^{3+}$  значительно увеличился, поэтому он не сможет изоморфно заместить определяемый ион в кристаллической решетке осадка;

2) удаляют мешающие ионы до осаждения.

### 3.3.4. Роль соосаждения в химическом анализе

Соосаждение играет отрицательную роль в химическом анализе, поскольку является основной причиной загрязнения осадков, что приводит к большим погрешностям определения. Соосаждение вызывает ошибки в ходе качественного и количественного анализа, особенно при разделении смесей ионов металлов в растворе методом селективного осаждения.

Однако соосаждение можно использовать в качестве эффективного метода концентрирования микроколичеств веществ из сильно разбавленных растворов. Этот метод получил название *осаждение с коллектором*.

**Коллектор** (носитель) – это постороннее малорастворимое соединение, которое специально осаждают в большом объеме разбавленного раствора, содержащего микрокомпонент. При осаждении коллектор захватывает следовые количества определяемого вещества из раствора. Затем осадок фильтруют, промывают и растворяют в минимальном объеме подходящего растворителя.

Концентрация микрокомпонента в исходном анализируемом растворе

$$C_{\text{исх}} = \frac{n}{V_{\text{исх}}}.$$

Концентрация микрокомпонента в растворе после концентрирования

$$C_{\text{конеч}} = \frac{n}{V_{\text{конеч}}}.$$

Поскольку количество вещества в обоих растворах одинаково

$$n = \text{const},$$

а конечный объем раствора гораздо меньше исходного

$$V_{\text{конеч}} \ll V_{\text{исх}},$$

то концентрация определяемого компонента в конечном растворе во много раз увеличивается:

$$C_{\text{конеч}} \gg C_{\text{исх}}.$$

С помощью этого метода микрокомпонент можно сконцентрировать на 2–3 порядка, иногда даже в 10–20 тыс. раз, а затем провести анализ.

Например, при определении следовых количеств  $\text{Pb}^{2+}$  в качестве коллектора применяют осадок  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Концентрирование проводят следующим образом: к разбавленному раствору, содержащему ионы микрокомпонента  $\text{Pb}^{2+}$ , добавляют ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и осаждают их фосфатом. Образуется осадок макрокомпонента  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , который захватывает  $\text{Pb}^{2+}$  в момент своего образования. Полученный осадок растворяют в небольшом количестве кислоты и проводят определение  $\text{Pb}^{2+}$  подходящим методом.

Осаждение с коллектором применяют для определения микрокомпонентов при их содержании в пробе на уровне  $\omega = 10^{-4}$ – $10^{-5}\%$ .

Существуют два вида коллекторов.

1. *Неорганические коллекторы* – аморфные осадки (гидроксиды, сульфиды, фосфаты, др.). Основными недостатками этих коллекторов являются малая избирательность и трудность отделения сконцентрированного компонента от носителя.

Неорганические соосадители приобрели широкое распространение в технологии при получении и анализе чистых веществ, в препаративных и аналитических целях, для разделения металлов. Широко используют их также при анализе различных природных объектов: руд и горных пород, природных и сточных вод, растительных и животных материалов и т. д. Концентрирование с неорганическими соосадителями – один из наиболее распространенных методов выделения.

2. *Органические коллекторы* – малорастворимые соединения различной природы. Они более селективны, чем неорганические, их можно легко удалить путем прокаливания, с ними удобнее работать (осадки получаются чистыми, легко оседают, быстро фильтруются).

Органические коллекторы позволяют определять микрокомпоненты при их концентрации в пробе на уровне  $10^{-10}$ – $10^{-12}$  моль/л.

Метод соосаждения с органическими коллекторами создан главным образом советскими химиками, в основном Кузнецовым В. И. с сотрудниками в 50-х гг. XX в.

Соосаждение с коллектором применяют также для *выделения* компонентов из сильно разбавленных растворов. Например, выделение радия из воды основано на его концентрировании путем соосаждения со смесью двух носителей – сульфатов бария и свинца.

### 3.3.5. Этапы гравиметрии по методу осаждения

При проведении гравиметрического анализа с использованием метода осаждения необходимо выполнить следующие операции.

1. Взятие навески пробы на аналитических весах. Оптимальную массу навески рассчитывают по уравнению реакции так, чтобы масса гравиметрической формы для кристаллических осадков составила  $\sim 0,5$  г; а для аморфных –  $\sim 0,1$  г.

2. Растворение навески.

3. Осаждение определяемого компонента в виде малорастворимого соединения (получение осаждаемой формы).



4. Фильтрация. Осадок от раствора отделяют, используя различные фильтрующие материалы и изделия (бумажные беззольные фильтры, фарфоровые или стеклянные фильтрующие тигли), которые подбирают в зависимости от способа дальнейшей термической обработки осаждаемой формы. В том случае, если для получения гравиметрической формы осадок необходимо прокалить, то для фильтрации используют бумажные беззольные фильтры либо фарфоровые фильтрующие тигли. Если же предполагается высушивать осадок, то берут стеклянные фильтрующие тигли.

Для фильтрации мелкокристаллических осадков применяют более плотные фильтры («синяя лента»), чем для крупнокристаллических и аморфных («черная лента», «белая лента»).

5. Промывание используют для удаления из осадка примесных ионов. Для промывания осадков обычно берут *промывные жидкости*. Состав промывных жидкостей зависит от природы полученного осадка.

Для промывания *кристаллических осадков* применяют промывные жидкости, содержащие одноименные с осадком ионы, что уменьшает потери при промывании осадка за счет растворимости.

*Аморфные осадки* промывают раствором, содержащим электролит-коагулятор, в качестве которого чаще всего используют летучие соли аммония.

Нельзя применять большие объемы промывной жидкости, поскольку в этом случае потери осадка за счет растворимости могут превысить точность взвешивания. Многократные промывки небольшими порциями более эффективны при одном и том же объеме промывной жидкости.

Расчет количества промывок осадка можно провести по формуле

$$C_n = C_0 \left( \frac{V_0}{V_0 + V} \right)^n,$$

где  $C_n$  – концентрация примесей, оставшихся в осадке после  $n$ -го промывания;  $C_0$  – концентрация примесей в исходном растворе;  $V_0$  – объем жидкости, удерживаемой осадком;  $V$  – объем одной порции промывной жидкости;  $n$  – количество промывок.

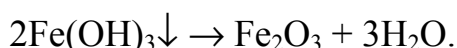
Для фильтрации и промывания аморфных и мелкокристаллических осадков обычно используют *метод декантации*: раствор сливают через фильтр, а осадок многократно промывают в стакане

новыми порциями промывной жидкости. По окончании промывания осадок количественно переносят на фильтр.

6. Высушивание или прокаливание осадка до постоянной массы (получение гравиметрической формы).

Высушивание применяют, если для осаждения использовали органический осадитель, эту операцию проводят в сушильных шкафах.

Прокаливание осуществляют в электропечах при температурах до 1100°C. Например, при температуре 900°C осаждаемая форма  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  переходит в гравиметрическую форму  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :



7. Взвешивание на аналитических весах.

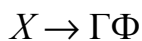
8. Расчет результатов анализа с точностью:  $m$ , г – 0,0001 г;  $\omega$ , % – 0,01%;  $\omega$ , доли ед. – 0,0001.

### 3.3.6. Расчет результатов гравиметрического определения

Массу определяемого компонента ( $X$ ) в анализируемом образце рассчитывают по уравнению реакции, исходя из массы гравиметрической формы (ГФ). Часто в таких расчетах используют *гравиметрический фактор* ( $F$ ), представляющий собой отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$F = \frac{aM(X)}{bM(\text{ГФ})}. \quad (3.2)$$

Для определения гравиметрического фактора следует составить схему



и расставить стехиометрические коэффициенты так, чтобы число атомов определяемого компонента в правой и левой частях было одинаковым.

Вычисление результатов гравиметрического анализа проводят по следующей формуле:

$$m(X) = m(\text{ГФ}) \cdot F,$$

где  $F$  – фактор пересчета (аналитический или стехиометрический множитель, гравиметрический фактор).

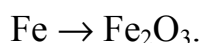
При расчетах необходимо использовать точные значения молярных масс веществ, приведенные в справочниках.

Гравиметрический фактор является справочной величиной.

### 3.3.7. Примеры расчетов в гравиметрии

**Пример 3.8.** Вычислить гравиметрический фактор для определения Fe (III), если его переводят в Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*Решение.* Составим схему определения:



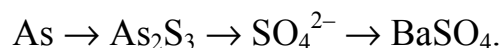
Расставим стехиометрические коэффициенты в схеме. Число атомов Fe в левой и правой частях схемы должно быть одинаково:



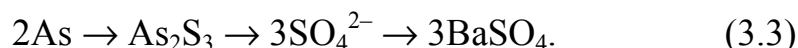
Тогда значение гравиметрического фактора равно

$$F = \frac{2 \cdot 55,847}{159,69} = 0,6994.$$

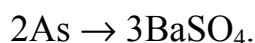
**Пример 3.9.** Рассчитать гравиметрический фактор мышьяка при определении его по следующей схеме анализа:



*Решение.* В приведенной схеме анализа As выступает в роли аналита, а BaSO<sub>4</sub> – гравиметрической формы. Расставим стехиометрические коэффициенты по интересующим нас элементам (As и S):



Для упрощения схемы отбросим промежуточные соединения:



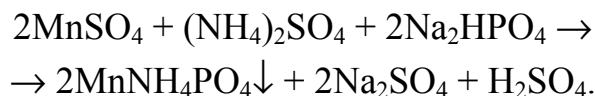
Следовательно, значение гравиметрического фактора равно

$$F = \frac{2M(\text{As})}{3M(\text{BaSO}_4)} = \frac{2 \cdot 74,9216}{3 \cdot 233,39} = 0,2140.$$

Таким образом, использование гравиметрических факторов значительно ускоряет и облегчает расчет результатов анализа в гравиметрии.

**Пример 3.10.** Какой объем 4%-ного раствора Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> необходим для практически полного осаждения Mn<sup>2+</sup> из раствора, содержащего 0,6452 г MnSO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O?

*Решение.* Запишем реакцию осаждения:



В соответствии со стехиометрией реакции рассчитаем необходимую массу  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{m(\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{M(\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})};$$

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{0,6452 \cdot 141,96}{223,06} = 0,4106 \text{ г.}$$

Рассчитаем массу 4%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :

$$m_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{0,4106 \cdot 100}{4} = 10,27 \text{ г.}$$

Принимая плотность раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  за единицу, так как  $\omega < 5\%$ , находим необходимый объем осадителя:

$$V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 10,3 \text{ мл.}$$

Поскольку осадитель нелетучий, то для практически полного осаждения  $\text{Mn}^{2+}$  нужно взять 1,5-кратный избыток, т. е.

$$10,3 \cdot 1,5 = 15,4 \text{ мл.}$$

**Пример 3.11.** Рассчитать массовую долю (%) серебра в сплаве, если для анализа взята навеска  $m_1 = 0,4368$  г, которая переведена в раствор ( $V_1 = 300,0$  мл), а из аликвоты ( $V_2 = 125,0$  мл) получено  $m_2 = 0,0958$  г  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

*Решение.* Массовая доля серебра рассчитывается по формуле

$$\omega = \frac{m(\text{Ag})}{m_1} \cdot 100\%.$$

Для определения  $m(\text{Ag})$  запишем стехиометрическую схему анализа:



Рассчитаем гравиметрический фактор  $F$  по формуле (3.2):

$$F = \frac{2M(\text{Ag})}{M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = \frac{2 \cdot 107,868}{331,730} = 0,6503.$$

Массу серебра определим следующим образом:

$$m'(\text{Ag}) = m(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \cdot F = 0,0958 \cdot 0,6503 = 0,0623 \text{ г};$$

0,0623 г Ag содержится в 125,0 мл раствора;

x г Ag содержится в 300,0 мл раствора.

Тогда полное содержание Ag рассчитаем по формуле

$$m(\text{Ag}) = \frac{m'(\text{Ag}) \cdot V_1}{V_2} = \frac{0,0623 \cdot 300,0}{125,0} = 0,1495 \text{ г}.$$

Отсюда массовая доля серебра в сплаве

$$\omega = \frac{0,1495}{0,4368} \cdot 100\% = 34,23\%.$$

### 3.3.8. Достоинства и недостатки гравиметрического метода анализа

Гравиметрия – один из наиболее старых и наиболее точных химических методов анализа. Точность определения составляет в среднем 0,1–0,2% и намного превышает точность титриметрических и инструментальных методов анализа. Нижний предел определения в гравиметрии ограничивается растворимостью осадка и чувствительностью аналитических весов.

Еще в первой половине XIX в. развитие теоретических основ и техники гравиметрического анализа привело к значительному повышению его точности. Этому также способствовало совершенствование аналитических весов. Абсолютная погрешность взвешивания снизилась до 0,0001 г, а в отдельных случаях – еще на 1–2 порядка. В настоящее время гравиметрия является одним из самых точных (правильных и воспроизводимых) методов количественного анализа. Предотвратить систематические погрешности помогает хорошо развитая теория метода.

Кроме того, метод отличается надежностью полученных результатов. Благодаря этим достоинствам его используют при выполнении наиболее ответственных и требующих точности аналитических работ:

- арбитражных анализов, которые проводят в случае возникновения разногласий между поставщиком и потребителем;
- для определения драгоценных металлов;

- определения состава стандартных образцов химического состава;
- для нахождения концентрации стандартных растворов различных элементов;
- установления состава веществ и материалов, в том числе новых минералов, синтезированных соединений и т. п.

К числу достоинств гравиметрии относится также отсутствие каких-либо стандартизаций или градуировок по стандартным образцам, необходимых почти в любом другом методе анализа. За счет всех этих преимуществ практическое применение гравиметрии остается очень широким.

Однако гравиметрический метод имеет ряд *недостатков*:

1) длительность проведения анализа. На анализ затрачивается обычно несколько часов, чаще всего результат может быть получен только на второй день. Из-за большой продолжительности гравиметрические определения не могут использоваться для экспрессного определения каких-либо показателей качества сырья или готовой продукции, а также параметров технологического процесса;

2) трудоемкость;

3) невысокая чувствительность. Метод используют для анализа основного компонента при его массовой доле 30–90% и практически не применяют для анализа проб с массовой долей определяемого компонента ниже 0,1%;

4) малая селективность. Большинство осадителей не являются селективными реагентами, поэтому необходимо предварительное разделение компонентов с целью выделения аналита. Это приводит к увеличению времени, затрачиваемого на проведение анализа, а также снижает точность определения. Избирательность может быть повышена при использовании органических осадителей, приемов маскирования, регулирования рН и т. д.

### 3.3.9. Погрешности гравиметрии

Гравиметрия относится к методам, дающим наиболее правильные результаты. Поэтому, несмотря на длительность проведения анализа, этот метод применяется как проверочный в арбитражных анализах. Высокая правильность гравиметрии обусловлена малой систематической ошибкой измерения, связанной с точностью взвешивания на аналитических весах. Так, для весов с точностью взвешивания 0,0001 г систематическая ошибка измерения составляет

$$\frac{s_x}{x} = \sqrt{\left(\frac{0,0001}{a}\right)^2 + \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{0,0001}{m}\right)^2},$$

где  $a$  – навеска анализируемого вещества;  $n$  – число прокаливаний или высушиваний для получения постоянной массы;  $m$  – масса гравиметрической формы.

Например, при  $a = 0,2598$  г,  $n = 3$  и  $m = 0,1754$  г получим

$$\frac{s_x}{x} = \sqrt{\left(\frac{0,0001}{0,2598}\right)^2 + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{0,0001}{0,1754}\right)^2} = 0,0005 = 0,05\%.$$

Систематические методические ошибки в гравиметрии могут быть учтены и уменьшены в ходе выполнения соответствующих операций. Основными источниками систематических ошибок являются:

- загрязнение осаждаемой формы посторонними примесями, не удаленными при промывании и прокаливании;
- растворимость осадков;
- потери, связанные с превращением осаждаемой формы в гравиметрическую форму.

Для уменьшения погрешностей анализа желательно, чтобы значение гравиметрического фактора было наименьшим (гравиметрическая форма имела возможно бóльшую молярную массу при небольшом содержании определяемого компонента в ней). Эти требования могут быть выполнены путем правильного выбора реагента-осадителя, условий осаждения, фильтрования, промывания и термообработки осадка.

### **3.3.10. Аналитические возможности гравиметрических методов**

Гравиметрия – один из наиболее универсальных методов анализа и применяется для определения практически любого элемента в самых разных объектах. Он пригоден для проведения элементного, молекулярного и фазового анализов.

**Метод выделения** используют для определения аналитов, которые устойчивы в свободном состоянии, например металлов, стоящих в электрохимическом ряду напряжений после водорода (Au, Ag, Cu, Hg, Pt и др.). Так, при определении золота в сплавах навеску сплава растворяют в царской водке и добавляют к полученному

раствору пероксид водорода, который восстанавливает ионы золота до элементарного золота:



Выделившееся золото отфильтровывают, промывают, высушивают и взвешивают.

Вместо проведения химической реакции можно использовать действие электрического тока в процессе электролиза на одном из электродов. Такой метод анализа называется *электрогравиметрическим*. При этом определяемый компонент выделяют на электроде, затем электрод с выделившимся аналитом промывают, высушивают и взвешивают. По увеличению массы электрода находят массу определяемого вещества. Так анализируют, например, сплавы золота и меди.

*Метод отгонки* используют при анализе веществ, которые образуют при нагревании или в ходе какой-либо химической реакции летучие продукты, например карбонатов, нитратов и т. д. Кроме того, этим методом удобно определять влажность материалов, кристаллизационную воду в кристаллогидратах и потери при прокаливании (п. п. п.).

*Прямой метод* отгонки широко применяется для определения  $\text{CO}_2$ . После обработки образца, например карбонатной породы, кислотой выделившийся  $\text{CO}_2$  отгоняют в предварительно взвешенный сосуд, содержащий поглотитель (натронная известь – смесь  $\text{NaOH}$  и  $\text{CaO}$ ; аскарит – асбест, пропитанный  $\text{NaOH}$ ). По увеличению массы сосуда судят о содержании  $\text{CO}_2$  в образце.

Можно применять прямой метод отгонки и для определения адсорбированной или кристаллизационной воды. В этом случае для поглощения паров воды в качестве адсорбента используют вещества, способные поглощать воду, например безводные соли перхлорат магния  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , хлорид кальция  $\text{CaCl}_2$  и др.

*Косвенный метод* отгонки часто используют для определения влажности. Для этого навеску образца высушивают при определенной температуре и по убыли массы судят о содержании воды. Конкретные условия (температура, продолжительность высушивания) определяются природой анализируемого объекта.

Методы отгонки можно применять в сочетании с экстракцией. Аналит извлекают из водного раствора органическим растворителем (например, хлороформом) в органическую фазу, которую за-



тем отделяют от водной фазы. Органический растворитель отгоняют и взвешивают полученный сухой остаток.

**Метод осаждения** – один из самых распространенных и основательно разработанных в гравиметрическом анализе. На его основе разработаны методики определения большинства катионов металлов, анионов, а также ряда органических веществ с использованием неорганических и органических осадителей.

### **3.3.11. Использование гравиметрии в анализе органических веществ**

Принципиальных различий между гравиметрическим анализом органических и неорганических соединений нет. В аналитической химии органических веществ метод осаждения можно применить при получении пригодного для гравиметрического определения осадка, действуя на органическое вещество подходящим осадителем. Так определяют салициловую кислоту по реакции с иодом, взвешивая желтый осадок тетраиодфениленхинона; ацетилсалициловую кислоту (аспирин) после ее гидролиза до салициловой кислоты; никотин, осаждая его с кремневольфрамовой кислотой и т. д.

В гравиметрическом анализе органических соединений используется способность некоторых реагентов вступать во взаимодействие с функциональными группами (карбонильной, азо-, сульфо- и др.). Таким образом, становится возможным анализировать целый класс веществ, имеющих данную группу. Например, карбонильную группу можно определить, проведя реакцию с 2,4-динитрофенилгидразином и взвесив полученный продукт  $RR'C=N-NHC_6H_3(NO_2)_2$ . Сульфогруппы определяют после осаждения в виде  $BaSO_4$ . Органические соединения, содержащие фосфатную группу, можно определить осаждением в виде их солей с ионами бария.

Гравиметрический метод анализа органических соединений имеет ограниченное применение, однако в последнее время гравиметрический анализ органических веществ успешно развивается.

### **3.3.12. Применение гравиметрии в фармацевтическом анализе**

Задачей фармацевтического анализа является определение качества лекарств и лекарственных средств. Он включает в себя анализ

лекарственных препаратов, лекарственного сырья, контроль производства лекарств и т. д. Для контроля качества лекарственных средств используют *фармакопейные методы анализа*, т. е. методы, включенные в *Государственную фармакопею* – сборник обязательных общегосударственных стандартов и положений, нормирующих качество лекарственных средств.

Гравиметрия – фармакопейный метод анализа. Гравиметрические методы используют при контроле качества лекарственных препаратов и растительного сырья для определения таких показателей, как содержание общей золы – зольного остатка после сжигания и прокаливания анализируемого образца, сульфатной золы, а также золы, нерастворимой в хлороводородной кислоте.

Известны методики гравиметрического определения органических лекарственных веществ с использованием различных химических реакций (кислотно-основного взаимодействия, реакций осаждения и т. д.).

*Методом выделения* определяют содержание экстрактивных веществ в лекарственном растительном сырье.

*Прямой метод отгонки* применяют для определения содержания воды в лечебных препаратах (фармакопейный метод). Для этого в колбу, соединенную с обратным холодильником и градуированным приемником для сбора конденсата, вносят навеску пробы, прибавляют толуол или ксилол и кипятят содержимое колбы. Вода медленно испаряется и конденсируется в обратном холодильнике, стекая по каплям в приемник. Далее измеряют объем собранной в приемнике воды и, учитывая ее плотность, рассчитывают массу отогнанной воды.

*Косвенные методы отгонки* широко используются для определения содержания летучих веществ (включая слабосвязанную воду) в лекарственных препаратах, а также сухого остатка в настойках и экстрактах.

Гравиметрическое определение потери массы при высушивании лекарственных препаратов – это универсальный фармакопейный метод, применяемый при контроле качества многих лечебных средств. Он является одним из наиболее распространенных методов контроля качества лечебных средств, прост по выполнению, универсален и систематически используется при анализе многих десятков и сотен лекарственных препаратов в контрольно-аналитических лабораториях. Так, определение потери массы при вы-

сушивании косвенным методом отгонки является одним из обязательных фармакопейных тестов для многих лекарственных препаратов, в основном субстанций, например анальгина, витаминов В<sub>2</sub>, В<sub>6</sub>, В<sub>12</sub>, глюкозы, дибазола, димедрола, желатина медицинского, кодеина, кофеина, метилтестостерона, нафтизина, никотиновой кислоты, парацетамола, тетрациклина гидрохлорида, фенаcetина, фталазола, фтивазида и др.

Методы отгонки *в сочетании с экстракцией* применяют в количественном анализе органических лекарственных препаратов. Так анализируют хинина гидрохлорид, натриевые соли барбитуратов и др. Например, определение хинина гидрохлорида в лекарственных препаратах проводят следующим образом. Препарат растворяют в воде, добавляют щелочь. Гидрохлорид хинина переходит в хинин. Полученный хинин экстрагируют хлороформом. Отделяют хлороформный слой и отгоняют хлороформ. Остаток, состоящий из чистого хинина, высушивают и взвешивают.

*Метод осаждения* используется, в частности, для определения сульфата натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, который входит в состав некоторых лекарственных средств. При этом осаждаемой и гравиметрической формой является BaSO<sub>4</sub>.

### 3.3.13. Современное весовое оборудование

Одной из основных операций гравиметрического метода анализа является взвешивание. В зависимости от точности взвешивания различают следующие типы весов:

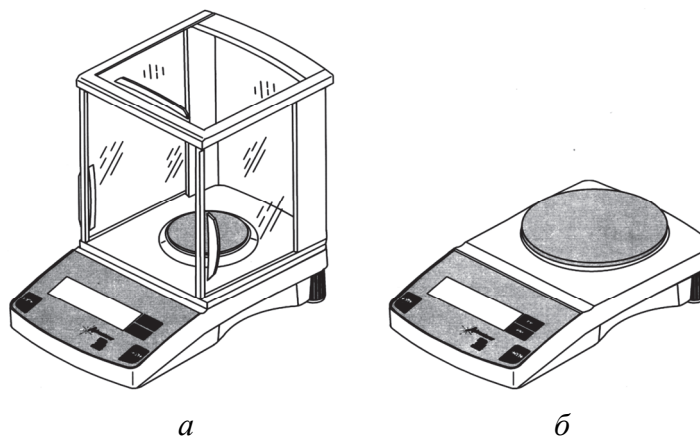
- *технические (прецизионные)* весы позволяют проводить взвешивание с погрешностью  $\pm 0,01$  г (рисунок);
- *аналитические* весы (погрешность взвешивания  $\pm 0,0001$  г) (рисунок);
- *полумикроаналитические* весы (погрешность взвешивания  $\pm 0,01$  мг, т. е.  $\pm 0,00001$  г).

Взвешивание гравиметрической формы и взятие навески производятся на аналитических весах.

*Аналитические весы* – это точный измерительный прибор, позволяющий проводить определение массы с точностью не менее 0,0001 г.

В настоящее время взвешивание проводят на *электронных весах*, основными элементами которых являются взвешивающий модуль и терминал. Принцип действия *взвешивающего модуля*

(измерительной ячейки) основан на компенсации веса груза электромагнитной силой, которая создается системой автоматического уравновешивания. Терминал весов представляет собой сенсорный дисплей со встроенными программами и меню. К нему можно подключить компьютер и внешний принтер для записи и передачи результатов.



Весы:  
*a* – аналитические; *б* – технические

При подключении внешнего принтера или компьютера весы обеспечивают запись и передачу результатов измерений и калибровочных данных в полном соответствии с требованиями общепринятых международных стандартов качества ISO и GLP (англ. **Good Laboratory Practice**, нем. **Gute Laborpraxis** – «Хорошая лабораторная практика»; система нормативов, главной задачей которой является обеспечение возможности полного прослеживания и восстановления всего хода исследования).

Весы являются важным средством измерения, от точности которого зависит достоверность результатов анализа в целом. В системах качества GMP/GLP/ISO взвешиванию уделено значительное внимание. Иногда точное взвешивание является частью технологического процесса. С помощью современных электронных весов можно расфасовывать мелкие детали или взвешивать дорогостоящие материалы с высокой точностью. На многих производствах стоит задача точного воспроизведения весовых композиций: при изготовлении краски заданного цвета, отработке рецептур в фармацевтическом производстве, разработке новой продукции в пищевой промышленности и т. д. Современные весы автоматически контролируют соблюдение пропорций компонентов и сигнализируют в случае ошибки.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие .....</b>	<b>3</b>
<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
<b>1. Общие вопросы аналитической химии .....</b>	<b>9</b>
1.1. Общая схема аналитического процесса.....	9
1.2. Качественный и количественный химический анализ.....	10
1.3. Разделение и маскирование в химическом анализе .....	12
1.4. Использование реакций различного типа в аналитической химии .....	14
1.4.1. Кислотно-основные реакции .....	14
1.4.2. Окислительно-восстановительные реакции .....	16
1.4.3. Реакции комплексообразования.....	17
1.4.4. Реакции осаждения .....	20
1.4.5. Коллоидообразование и его роль в химическом анализе .....	20
1.5. Органические аналитические реагенты.....	23
1.5.1. Применение органических аналитических реагентов в методах разделения и обнаружения .....	25
1.5.2. Применение органических аналитических реагентов в количественном анализе.....	26
1.6. Общая характеристика реакций в растворах.....	27
1.6.1. Раствор как среда для проведения аналитических реакций.....	28
1.6.2. Основы теории сильных электролитов.....	29
1.6.3. Константы равновесий в растворах .....	35
1.6.4. Примеры выполнения расчетов.....	34
<b>2. Методы разделения и обнаружения (качественный анализ) .....</b>	<b>39</b>
2.1. Общие вопросы качественного анализа .....	39
2.1.1. Аналитические признаки веществ и аналитические химические реакции.....	39
2.1.2. Характеристики аналитических химических реакций .....	41
2.1.3. Условия проведения аналитических химических реакций.....	43
2.1.4. Систематический и дробный качественный анализ .....	45
2.1.5. Аналитические классификации катионов .....	46

2.1.6. Аналитические классификации анионов.....	48
2.1.7. Аналитические группы ионов и периодический закон Д. И. Менделеева.....	49
2.1.8. Техника эксперимента в качественном анализе.....	51
2.2. Методы разделения и обнаружения некоторых ионов.....	54
2.2.1. Катионы I аналитической группы.....	54
2.2.2. Катионы II аналитической группы.....	62
2.2.3. Катионы III аналитической группы.....	67
2.2.4. Анионы I группы.....	82
2.2.5. Анионы II группы.....	85
2.2.6. Анионы III группы.....	87
2.3. Анализ неизвестного вещества.....	91
<b>3. Гравиметрический метод анализа.....</b>	<b>95</b>
3.1. Теоретические основы метода.....	95
3.1.1. Равновесие в системе осадок – раствор.....	95
3.1.2. Факторы, влияющие на растворимость.....	96
3.1.3. Смещение равновесия в системе осадок – раствор.....	98
3.1.4. Примеры выполнения расчетов.....	100
3.2. Гравиметрические методы анализа.....	106
3.2.1. Общая характеристика.....	106
3.2.2. Классификация гравиметрических методов.....	107
3.3. Метод осаждения.....	108
3.3.1. Основные понятия.....	108
3.3.2. Механизм образования осадков и условия осаждения.....	112
3.3.3. Соосаждение.....	114
3.3.4. Роль соосаждения в химическом анализе.....	118
3.3.5. Этапы гравиметрии по методу осаждения.....	120
3.3.6. Расчет результатов гравиметрического определения.....	122
3.3.7. Примеры расчетов в гравиметрии.....	123
3.3.8. Достоинства и недостатки гравиметрического метода анализа.....	125
3.3.9. Погрешности гравиметрии.....	126
3.3.10. Аналитические возможности гравиметрических методов.....	127
3.3.11. Использование гравиметрии в анализе органических веществ.....	129
3.3.12. Применение гравиметрии в фармацевтическом анализе.....	129
3.3.13. Современное весовое оборудование.....	131

Учебное издание

**Радион** Елена Вадимовна  
**Коваленко** Наталья Александровна

## **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**В 2-х частях**  
**Часть 1**

Учебное пособие

Редактор *Е. И. Гоман*  
Компьютерная верстка *О. Ю. Шантарович*  
Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 11.05.2018. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.  
Усл. печ. л. 7,8. Уч.-изд. л. 8,0.  
Тираж 300 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/227 от 20.03.2014.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.