

К. А. СЕЛЕЗНЕВ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. А. Селезнев

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**КАЧЕСТВЕННЫЙ ПОЛУМИКРОАНАЛИЗ
И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ**

Издание второе

*Допущено отделом медицинских учебных заведений и кадров
Министерства здравоохранения СССР
в качестве учебника
для студентов медицинских институтов*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ВЫСШАЯ ШКОЛА»
Москва—1966

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий учебник рассчитан на студентов медицинских и стоматологических вузов, в которых на изучение аналитической химии отводится ограниченное время. Тем не менее в деле подготовки научно мыслящего врача, владеющего современной техникой лабораторного исследования, аналитическая химия занимает немаловажное место. Поэтому научить студента-медика в сравнительно небольшой отрезок времени практическим приемам анализа и изложить важнейшие теоретические основы аналитической химии — сложная задача.

Составляя настоящий учебник, автор ограничился описанием важнейших методов исследования неорганических соединений. Анализ органических соединений составляет специальный раздел аналитической химии, поэтому он опущен.

Раздел, посвященный качественному анализу, изложен в расчете на практические упражнения полумикрометодом. В описании хода анализа, наряду с разъяснением химизма происходящих процессов, даны указания, как следует выполнять отдельные операции. Должное внимание уделено составлению уравнений реакций, особенно таких сложных, как окислительно-восстановительные реакции.

В разделе, посвященном количественному анализу, практические примеры анализа подобраны такие, которые представляют для студентов-медиков наибольший интерес.

Ход каждого анализа описан так, что студент может вполне самостоятельно разобраться в работе и выполнить ее без посторонней помощи.

Чтобы привить студентам навыки пользования лабораторной аппаратурой и посудой и помочь овладеть приемами количественных определений, автор отвел достаточное место описанию химической посуды, предметов лабораторного оборудования и техники выполняемых операций количественного анализа.

Учитывая отсутствие навыка в расчетах у начинающих изучать количественный анализ, автор уделил достаточное внимание различного рода вычислениям. Почти каждое определение сопровождается примерами расчетов.

мальном и патологическом состоянии. В медицине на основании химического анализа мочи, желудочного содержимого, крови и т. д. получают данные, облегчающие распознавание заболеваний и дающие возможность следить за течением болезни. Химический анализ позволяет решать вопросы пригодности различных препаратов для лечебных целей.

Роль методов химического анализа в диагностике, клинике и профилактике заболеваний непрерывно возрастает. Но особенно велико значение химического анализа в санитарном деле. Подавляющее большинство санитарно-гигиенических методов анализа воздуха, питьевой и сточных вод, пищевых продуктов, почвы в основе своей являются химическими. Большое значение методы аналитической химии имеют в деятельности санитарного врача для разработки мероприятий по оздоровлению условий труда в различных отраслях промышленности.

Из всего сказанного становится ясным, насколько велика роль аналитической химии как в практической деятельности человека, так и в познании окружающей природы.

Выполнение лабораторных исследований невозможно без знания методов аналитической химии. Поэтому аналитическая химия имеет прямое и непосредственное отношение к подготовке научно мыслящего врача, владеющего современной техникой лабораторного исследования.

§ 2. Краткие сведения о развитии аналитической химии

Химическими превращениями человек пользовался еще в глубокой древности. Тысячелетия тому назад люди уже умели выплавлять металлы из руд, получать и применять различные сплавы, обрабатывать драгоценные металлы, варить стекло, извлекать из растений лекарства, краски и т. д. В связи с этим и возникла потребность в химическом анализе состава веществ. Качественный анализ первоначально заключался в определении состава некоторых видов сырья и готовой продукции только по их внешним, легко наблюдаемым свойствам. Количественный анализ сырья и готовой продукции возник несколько позже — в виде так называемого «пробирного искусства» и сводился главным образом к определению чистоты драгоценных металлов (золота и серебра).

Конечно, отдельные, разрозненные химические реакции, которыми пользовались для распознавания состава некоторых веществ, еще не составляли науки. Аналитическая химия как наука возникла в середине XVII в., когда развивающаяся химическая промышленность настолько переросла теорию, что нельзя уже было удовлетвориться приемами пробирного искусства — требовались новые методы химического анализа.

Основателем качественного анализа считают английского ученого Роберта Бойля (1647—1691). Он разработал общие понятия о химическом анализе, привел в систему все известные до него качественные химические реакции, предложил ряд новых реакций для обнаружения, например, хлора, аммиака, солей серной кислоты и таким образом заложил основы качественного анализа веществ в водных растворах. Ему же принадлежит и заслуга применения некоторых органических красителей (лакмуса и др.) в качестве индикаторов для обнаружения кислот и оснований.

Основоположник количественного анализа — гениальный русский ученый М. В. Ломоносов (1711—1765), впервые применивший весы и взвешивание для количественного контроля химических превращений. М. В. Ломоносовым были теоретически развиты молекулярно-атомистические представления и впервые сформулирован закон сохранения массы веществ. С открытием этого закона количественный анализ получил научное обоснование, появилась возможность точного исследования количественного состава химических соединений. Ломоносов разработал теоретические основы физической химии, оказавшей большое влияние на развитие аналитической химии. В 1748 г. он организовал первую в России химическую научно-ис-



Ломоносов Михаил Васильевич
(1711—1765)



Севергин Василий Михайлович
(1765—1826)

следовательскую лабораторию. В этой лаборатории гениальный ученый произвел большое количество опытов и исследований. Им написано первое на русском языке ценное руководство по металлургии, в котором были описаны разнообразные химические операции, применяемые в аналитической практике, а также методы анализа руд, металлов, солей и т. д. В 1744 г. М. В. Ломоносов впервые применил микроскоп для изучения химических процессов.

Русский академик Т. Е. Ловиц (1757—1804) продолжил и развил работы Ломоносова в области применения микроскопа для изучения веществ по форме кристаллов, образующихся в процессе химических реакций. Исследованиями М. В. Ломоносова и Ловица было положено начало развитию микрокристаллоскопического анализа.

Введенный Ломоносовым в практику химических исследований количественный метод анализа в дальнейшем широко использовал французский химик А. Л. Лавуазье (1743—1794) для определения состава воздуха, воды и некоторых других веществ. В 1789 г. он составил первый список химических элементов, открытых аналитическим путем.

Громадную роль в деле развития аналитической химии сыграл последователь Ломоносова академик В. М. Севергин (1765—1826). Он впервые предложил колориметрический метод количественного анализа, основанный на сравнении интенсивности окраски цветных растворов. Севергин составил и опубликовал ряд классических руководств по химическому анализу минералов, руд, минеральных вод и различных лекарственных веществ.

Большая заслуга в развитии химического анализа принадлежит шведскому химику Т. О. Бергману (1735—1784), предложившему систематический ход анализа катионов, основные положения которого применяются в аналитической практике и в настоящее время.

Над усовершенствованием систематического хода анализа много работали шведский химик И. Я. Берцелиус (1779—1848) и немецкий химик К. Р. Фрезениус (1818—1897). Берцелиус определил с большой точностью атомные веса 50 элементов и разработал метод элементарного анализа органических соединений. Фрезениус опубликовал фундаментальные руководства по качественному и количественному анализу.

Французский ученый Ж. Л. Гей-Люссак (1778—1850), впервые применив в 1824—1828 гг. для количественных определений метод титрования, создал так называемый объемный анализ. В середине XIX в. этот метод получил свое дальнейшее развитие в нодометрическом и перманганатометрическом методах анализа, а также в методах осаждения.

Огромное значение в развитии аналитической химии имело открытие в 1869 г. Д. И. Менделеевым (1834—1907) периодического закона

и создание периодической системы элементов, положивших начало новому этапу в развитии науки. Начиная с этого периода, аналитическая химия получила прочные теоретические основы и стала формироваться в самостоятельную научную дисциплину.

Ценный вклад в развитие аналитической химии внес Н. А. Меншуткин (1842—1907). Разработанная и научно обоснованная им классификация катионов по аналитическим группам полностью сохраняет свое значение и в наши дни. Его руководство по аналитической химии — классическое в качественном и количественном анализе.

Н. С. Курнаков (1860—1941) разработал метод физико-химического анализа. Этим методом определяют состав сложного вещества, не выделяя отдельных компонентов сложной анализируемой смеси. Физико-химический анализ является важнейшим для исследования сплавов, растворов, стекол и пр.

Очень важное значение для развития теории аналитической химии также имели: открытый в 1867 г. Гульдбергом и Вааге закон действующих масс; опубликованная в 1887 г. С. А. Аррениусом теория электролитической диссоциации; исследования В. Нернста, установившего правило произведения растворимости; созданная в 1914 г. Л. В. Писаржевским электронная теория окислительно-восстановительных реакций.



Менделеев Дмитрий Иванович
(1834—1907)



Меншуткин Николай Александрович
(1842—1907)

Больших успехов добились советские ученые в области практики химического анализа и теории аналитической химии. Исследования многих наших химиков-аналитиков внесли крупнейший вклад в мировую химическую науку. Так, Н. А. Тананаев разработал капельный, бесстружковый и дробный методы анализа, которые получили широкое применение в лабораторной практике не только в СССР, но и за границей. С. И. Дьячковский, используя различную скорость движения тех или иных ионов при электролизе, разработал электрокапиллярный анализ. И. П. Алимарин предложил ряд новых методов анализа минерального сырья. В. С. Сырокомский разработал ванадатометрический метод объемного анализа. В. И. Кузнецов, А. К. Бабко и др. внесли много нового в теорию и практику применения органических реактивов в анализе. И. М. Коренман впервые применил капельный метод для анализа органических соединений.

Советские химики-аналитики, продолжая славные традиции М. В. Ломоносова, Д. И. Менделеева, Л. В. Чугаева и Н. С. Курнакова, выдвинули ряд новых прогрессивных теорий и дали много ценных практических результатов народному хозяйству.

Часть первая

Теоретические основы аналитической

химии

Глава I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О РАСТВОРАХ

подавляющее большинство реакций, с которыми приходится иметь дело при анализе неорганических соединений, протекает в жидкой среде. В аналитической химии наиболее важное значение имеют водные растворы. В связи с этим изложение курса мы начнем с краткого описания процесса растворения и с некоторых общих свойств растворов.

§ 3. Растворы и растворимость

Раствором называется однородная система, состоящая из двух или нескольких компонентов. В отличие от химических соединений растворы не подчиняются закону постоянства состава.

Изучение растворения показывает, что определенное количество воды растворяет при данной температуре только определенное количество твердого вещества. Если, например, в 100 г воды при 20° С всыпать более 36 г хлористого натрия, то сколько бы времени ни взбалтывать воду с солью, вся соль не переходит в раствор: часть ее остается на дне сосуда.

Полученный таким способом раствор называется *насыщенным*. Насыщенный раствор — это раствор, в котором твердое вещество (осадок) существует в *динамическом* равновесии с тем же веществом, находящимся в растворенном состоянии. Следовательно, насыщенный раствор не меняет своей концентрации при данной температуре.

Концентрацией насыщенного раствора измеряется *растворимость* вещества при данных условиях. Обычно растворимость выражают количеством граммов безводного вещества, находящегося в 100 г, или в 100 мл, или в 1 л раствора; растворимость выражают также в молях на 1 л раствора.

Раствор, концентрация которого меньше насыщенного при той же температуре раствора, называется *ненасыщенным*. Раствор называется *пересыщенным*, если его концентрация больше, чем концентрация насыщенного при той же температуре раствора. Пересыщенный раствор может образоваться, например, в результате осторожного охлаждения раствора, насыщенного при более высокой температуре. Если внести в него кристаллик того вещества, которое в нем растворено, весь избыток последнего тотчас выкристаллизовывается. Вызвать кристаллизацию пересыщенного раствора можно также простым сотрясанием раствора или трением стеклянной палочки о стенки сосуда, в котором находится раствор. Из сказанного следует, что пересыщенные растворы в отличие от насыщенных — неустойчивые системы и способны существовать только в отсутствии соприкасающейся с ними твердой фазы растворенного вещества.

Растворы, содержащие очень много растворенного вещества, называют *концентрированными*, содержащие небольшое количество растворенного вещества — *разбавленными*. Концентрированный раствор может быть насыщенным и ненасыщенным и, наоборот, насыщенный раствор может быть очень разбавленным, если данное вещество плохо растворимо. Так, например, насыщенный раствор сернокислого кальция, содержащий при 20°C только $0,2\text{ г CaSO}_4$ в 100 г раствора, считается разбавленным, тогда как ненасыщенный раствор азотнокислого калия, содержащий 25 г KNO_3 в 100 г воды при 20°C , — концентрированный раствор.

Д. И. Менделеев считал, что растворение — процесс не только физический, но и химический. Тщательно изучив свойства водных растворов серной кислоты, этилового спирта и других веществ, он предложил *гидратную*, или *химическую теорию* *раствора*, согласно которой между молекулами растворенного вещества и растворителя происходит химическое взаимодействие. В результате такого взаимодействия в растворе образуются соединения, состоящие из растворенного вещества и растворителя. Такие соединения получили названия *сольватов* (от латинского *solvere* — растворять). В частном случае, когда растворитель — вода, то соединения, образующиеся в растворе, называются *гидратами*. Состав сольватов в растворе непостоянен: он меняется в зависимости от концентрации и температуры раствора. Наряду с сольватами (гидратами) в растворе несомненно имеются и свободные молекулы растворителя. Именно поэтому состав раствора в отличие от химических соединений может иногда изменяться в довольно широких пределах.

Растворимость твердых веществ в жидкостях зависит от природы растворяемого вещества, природы растворителя и температуры.

На вопрос, будет ли данное вещество заметно растворяться в данном растворителе и какова его растворимость, можно ответить

только в самой общей форме, руководствуясь старинным, найденным на опыте правилом: подобное растворяется в подобном. Сущность этого правила в свете современных взглядов на строение молекул сводится к тому, что растворитель, молекулы которого неполярны (например бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ, эфир), хорошо растворяет вещества с неполярными молекулами. При этом между молекулами растворенного вещества и растворителя не происходит химического взаимодействия, а получаются простые физические смеси. К таким растворам относятся: раствор иода в сероуглероде, раствор толуола в бензоле и т. п. В полярных жидкостях (вода, жидкий аммиак и т. д.), как правило, хорошо растворяются вещества, молекулы которых образованы по типу ионной или близкой к ней полярно-ионной связи. При этом растворимость таких веществ тем больше, чем больше дипольный момент молекулы растворителя. Например, в воде очень хорошо растворимы многие полярные и ионные вещества (соли, едкие щелочи, минеральные кислоты и т. п.).

Из этого правила есть и исключения. Так, известны случаи нерастворимости в полярном растворителе (воде) ионных веществ (BaSO_4 , BaCO_3 , CaCO_3 и др.) и в неполярном растворителе — веществ с ковалентной связью.

§ 4. Способы выражения концентраций растворов

Концентрацией раствора называется количество растворенного вещества, содержащегося в определенном весовом или объемном количестве раствора или растворителя. Концентрации растворов, применяемых в химических лабораториях, выражают различными способами.

1. *Весовые проценты* означают число граммов растворенного вещества в 100 г раствора. Например, в 100 г 20%-ного раствора NaCl содержится 20 г соли и 80 г воды.

2. *Молярность* означает число грамм-молекул (*моль*) растворенного вещества в 1 л раствора. Растворы с выраженной таким способом концентрацией называются *молярными*. Величина молярности обозначается буквой *М*. Так, раствор, содержащий 1 моль растворенного вещества в 1 л раствора, называется *одномолярным*, или просто *молярным* (1 М). Если раствор содержит 2 моль в 1 л, то он называется *двумолярным* (2 М), 0,1 моль в 1 л — *децимолярным* (0,1 М) и т. д.

Растворы одинаковой молярности реагируют между собой всегда *целыми* (но не обязательно *равными*) объемами. Например, молярные растворы HCl и NaOH реагируют равными объемами; молярные же растворы NaOH и H_2SO_4 реагируют в отношении 2 : 1, т. е. для полного взаимодействия между молярными их растворами нужно взять на 1 объем раствора H_2SO_4 2 объема раствора NaOH .

3. Н о р м а л ь н о с т ь означает число грамм-эквивалентов (г-экв) растворенного вещества в 1 л раствора. Такие растворы называются *нормальными*. Величина нормальности обозначается буквой *н* с точкой (*н.*). Раствор, в 1 л которого содержится 1 г-экв растворенного вещества, называется *нормальным раствором* (1 н.); 0,1 г-экв — *децинормальным* (0,1 н.); 0,01 г-экв — *сантинормальным* (0,01 н.).

Готовя нормальные растворы кислот, оснований и солей, следует иметь в виду, что грамм-эквивалент кислоты в реакции полной нейтрализации равен ее грамм-молекулярному весу, деленному на основность, например:

$$\mathcal{E}_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} = 36,46 \text{ г.}$$

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г.}$$

Как известно, 1 г-ион OH^- реагирует с 1 г-ион H^+ ; следовательно, оба иона эквивалентны друг другу. Поэтому грамм-эквивалент любого основания в реакции полной нейтрализации равен частному от деления грамм-молекулярного веса основания на число ионов OH^- в его молекуле. Например:

$$\mathcal{E}_{\text{KOH}} = M_{\text{KOH}} = 56,10 \text{ г.}$$

$$\mathcal{E}_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{2} = \frac{74}{2} = 37 \text{ г.}$$

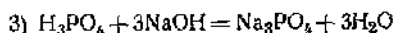
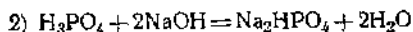
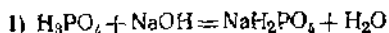
Грамм-эквивалент соли в реакции полного обмена равен ее грамм-молекулярному весу, деленному на сумму валентностей катионов, которые эта соль содержит. Например:

$$\mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{6} = \frac{342,16}{6} = 57,02 \text{ г.}$$

$$\mathcal{E}_{\text{BaCl}_2} = \frac{M_{\text{BaCl}_2}}{2} = \frac{208,27}{2} = 104,14 \text{ г.}$$

Необходимо твердо запомнить, что грамм-эквивалент — постоянная величина; в противоположность грамм-молекуле эта величина у одного и того же вещества в разных реакциях может быть различной. Поясним сказанное примерами.

1. Фосфорная кислота в зависимости от условий реагирует со щелочью по трем уравнениям:



В первой реакции у H_3PO_4 замещен 1 атом Н (одна валентность); следовательно, грамм-эквивалент здесь равен грамм-молекулярному весу:

$$\mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = M_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 98 \text{ г.}$$

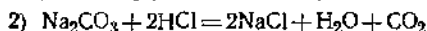
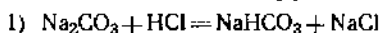
Во второй реакции у H_3PO_4 замещены 2 атома Н (две валентности); следовательно, ее грамм-эквивалент здесь равен грамм-молекулярному весу, деленному на 2:

$$\mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г.}$$

В третьей реакции у H_3PO_4 замещены все 3 атома Н (три валентности); следовательно, ее грамм-эквивалент здесь равен грамм-молекулярному весу, деленному на 3:

$$\mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{3} = \frac{98}{3} = 32,67 \text{ г.}$$

2. Na_2CO_3 с соляной кислотой реагирует по уравнениям:



В первой реакции у Na_2CO_3 замещен один атом Na (одна валентность); следовательно, грамм-эквивалент здесь равен грамм-молекулярному весу:

$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106 \text{ г.}$$

Во второй реакции у Na_2CO_3 замещено 2 атома Na (две валентности); следовательно, грамм-эквивалент здесь равен грамм-молекулярному весу, деленному на 2:

$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{2} = \frac{106}{2} = 53 \text{ г.}$$

Из этих примеров видно, что величина грамм-эквивалента для одного и того же вещества может быть разной. Поэтому при определении величины грамм-эквивалента какого-либо вещества необходимо учитывать конкретную реакцию, в которой участвует данное вещество.

В химическом анализе часто пользуются величиной, в 1000 раз меньшей грамм-эквивалента, называемой миллиграмм-эквивалентом. *Миллиграмм-эквивалент (мг-экв)* представляет собой эквивалентный вес данного вещества, выраженный в миллиграммах. Например, 1 *мг-экв* HCl равен 36,46 мг; 1 *мг-экв* NaOH равен 40,01 мг и т. д.

Все сказанное о грамм-эквиваленте не касается вопроса о том, как находить грамм-эквивалент окислителей и восстановителей. Этот вопрос будет рассмотрен нами в количественном анализе — в разделе оксидиметрии.

В аналитической практике часто приходится сталкиваться с необходимостью перевода одних концентраций раствора в другие. Переход от одних единиц измерения концентрации к другим весьма прост.

Для пересчета процентной концентрации $c\%$ в молярную c_M и наоборот пользуются уравнением:

$$c_M = \frac{c\% \cdot d \cdot 10}{M}, \quad (1)$$

где d — плотность приготовленного раствора, а M — молекулярный вес растворенного вещества.

Пример 1. Чему равна молярность 20%-ного раствора серной кислоты?

Решение. Плотность 20%-ного раствора серной кислоты равна 1,14, а молекулярный вес — 98. Подставляя эти данные в уравнение (1), получим:

$$c_M = \frac{c\% \cdot d \cdot 10}{M} = \frac{20 \cdot 1,14 \cdot 10}{98} \approx 2,32 \text{ М.}$$

Для пересчета процентной концентрации $c\%$ в нормальную c_N и наоборот пользуются формулой:

$$c_N = \frac{c\% \cdot d \cdot 10}{\mathcal{E}}, \quad (2)$$

где $\mathcal{E}$ — эквивалентный вес растворенного вещества.

Пример 2. Чему равна нормальность 20%-ного раствора серной кислоты?

Решение. Плотность 20%-ного раствора H_2SO_4 равна 1,14, а эквивалентный вес — 49. Пользуясь уравнением (2), находим:

$$c_N = \frac{c\% \cdot d \cdot 10}{\mathcal{E}} = \frac{20 \cdot 1,14 \cdot 10}{49} \approx 4,65 \text{ н.}$$

Пересчет нормальной концентрации c_N в молярную c_M и наоборот производят по формуле:

$$c_M = \frac{c_N}{n}, \quad (3)$$

где n — число, показывающее, во сколько раз молекулярный вес растворенного вещества больше его эквивалентного веса.

Пример 3. Чему равна молярность 0,3 н. раствора сернокислого алюминия?

Решение. Молекулярный вес $Al_2(SO_4)_3$ больше его эквивалентного веса в 6 раз. Таким образом,

$$c_M = \frac{c_N}{n} = \frac{0,3}{6} \approx 0,05 \text{ М,}$$

т. е. молярность данного раствора 0,05 М.

Так как растворы одинаковой нормальности реагируют между собой всегда равными объемами, то такими растворами чаще всего пользуются в лабораторной практике.

Глава II

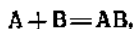
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

§ 5. Скорость химических реакций

Разные химические реакции протекают с различной скоростью. Скорость химической реакции измеряется изменением концентраций реагирующих веществ в единицу времени. При этом обычно концентрации выражают число молей веществ в 1 л, время — в секундах, минутах и т. д.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ и от условий, в которых реакция протекает. Важнейшие условия следующие: концентрация, температура, катализаторы. Впервые на зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ указал Н. Н. Бекетов.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ выражается законом действующих масс, сформулированным норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге (1867): *скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ*. Так, для реакции, протекающей по уравнению:



выражение скорости имеет вид:

$$v = k[A] \cdot [B],$$

где k — константа скорости реакции образования вещества АВ; $[A]$ и $[B]$ — молярные концентрации веществ А и В.

Константа k для каждой химической реакции есть величина постоянная, зависящая от температуры и не зависящая от концентрации реагирующих веществ. Если концентрации реагирующих веществ А и В равны единице, т. е. $[A] = [B] = 1$ моль/л,

то $k = v$. Следовательно, константа скорости k численно равна скорости реакции при условии, когда концентрация каждого из реагирующих веществ равна единице.

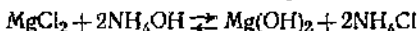
В общем случае, когда в реакцию вступает m молекул вещества А и n молекул вещества В, уравнение скорости реакции имеет вид:

$$v = k[A]^m \cdot [B]^n.$$

Следует отметить, что если в реакции наряду с газами и растворенными веществами участвуют также и твердые вещества, реагирующие, как известно, только с поверхности, то при определении скорости реакции учитываются концентрации только газообразных и растворенных веществ.

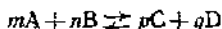
§ 6. Обратимые реакции и химическое равновесие

Многие химические реакции, с которыми имеют дело в аналитической химии, до конца не доходят. Причина этому — их *обратимость*, т. е. способность протекать в двух взаимно противоположных направлениях. Для обозначения обратимых реакций вместо знака равенства ставят две стрелки, концы которых обращены в противоположные стороны, например:



Из приведенного примера следует, что при действии NH_4OH на MgCl_2 реакция не может идти до конца, так как продукты реакции по мере их образования будут реагировать между собой и давать первоначальные вещества. Следовательно, при данных условиях протекают две прямо противоположные реакции: прямая (слева направо) и обратная (справа налево).

Представим обратимую реакцию в общем виде:



Основываясь на законе действующих масс, напомним выражения для скоростей прямой и обратной реакций:

$$v_1 = k_1[A]^m \cdot [B]^n,$$

$$v_2 = k_2[C]^p \cdot [D]^q.$$

В этих равенствах k_1 обозначает константу скорости прямой реакции, а k_2 — константу скорости обратной реакции.

Скорость прямой реакции по мере уменьшения концентрации исходных веществ А и В непрерывно уменьшается, а скорость обратной реакции вследствие увеличения концентрации веществ С и D постепенно возрастает. Наконец, наступит такой момент, когда скорость прямой реакции станет равна скорости обратной реакции. С этого времени концентрации всех четырех находящихся в растворе веществ перестанут изменяться — наступает *химическое равновесие*. Равновесие это не статическое, а *динамическое*. Это

означает, что в условиях равновесия вещества А и В продолжают реагировать друг с другом с образованием веществ С и D, а последние в свою очередь реагируют друг с другом, образуя вещества А и В; в каждый данный период исчезает столько же молекул А и В, сколько их появляется вновь вследствие обратной реакции. Другими словами, при достижении равновесия

$$v_1 = v_2.$$

Отсюда

$$k_1[A]^m \cdot [B]^n = k_2[C]^p \cdot [D]^q.$$

Это равенство можно преобразовать в следующую пропорцию:

$$\frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} = \frac{k_1}{k_2} = K.$$

Так как отношение двух постоянных k_1 и k_2 есть также величина постоянная, то оно заменено новой константой K . Полученное равенство является математическим выражением закона действующих масс применительно к обратимым реакциям. Смысл ее можно сформулировать так: *при химическом равновесии отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ для данной реакции при данной температуре есть величина постоянная.*

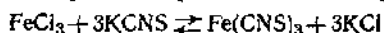
Постоянная K называется *константой равновесия*. Она не меняется с изменением концентраций реагирующих веществ, но изменяется с температурой. Следовательно, каждой температуре отвечает свое значение константы равновесия реакции.

Константа химического равновесия характеризует сдвиг равновесия обратимой реакции в ту или иную сторону. Это означает, что если константа равновесия мала, то и концентрация конечных продуктов реакции будет мала, т. е. обратная реакция идет быстрее прямой — равновесие сдвинуто влево; наоборот, большое значение константы равновесия указывает на сдвиг равновесия вправо, а следовательно, исходные вещества реагируют наиболее полно — образуется много продуктов реакции. Константа равновесия для каждой химической реакции определяется экспериментальным путем. Зная величину константы равновесия и концентрации исходных веществ, можно вычислить равновесные концентрации всех реагирующих веществ, а следовательно, определить выход продуктов реакции.

§ 7. Смещение химического равновесия и закон действующих масс

Как уже упоминалось, в каждой обратимой реакции наступает динамическое равновесие, которое сохраняется при неизменных условиях как угодно долго. Но стоит только изменить концентрацию хотя бы одного из участвующих в реакции веществ, как равновесие сейчас же нарушается и изменяются концентрации всех

остальных веществ. Смещение равновесия в зависимости от концентрации того или иного из реагирующих веществ легко заметить, если обратимая реакция протекает в растворе и один из продуктов ее окрашен. Тогда по изменению степени окраски можно судить о количестве образовавшегося окрашенного вещества. С этой целью смешаем равные объемы 0,01 н. растворов хлорного железа и роданистого калия. В результате реакции в растворе образуется растворимое в воде кроваво-красного цвета родановое железо:



Согласно закону действующих масс равновесие реакции подчиняется уравнению:

$$\frac{[\text{Fe}(\text{CNS})_3] \cdot [\text{KCl}]^3}{[\text{FeCl}_3] \cdot [\text{KCNS}]^3} = K.$$

Если после наступления равновесия к раствору, в котором происходит реакция, добавить несколько капель концентрированного раствора KCNS, то это увеличит знаменатель дроби приведенного выше выражения константы равновесия. Величина дроби станет меньше величины константы равновесия K . Постоянство значения величины константы равновесия для данного процесса может быть сохранено при этом только в том случае, если соответственно уменьшится концентрация FeCl_3 и увеличатся концентрации $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ и KCl . Следовательно, увеличение знаменателя дроби (концентрации KCNS) должно нарушить равновесие и ускорить ту реакцию, которая будет способствовать уменьшению знаменателя при одновременном увеличении числителя, т. е. ускорится реакция превращения FeCl_3 и KCNS в $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ и KCl . Когда в результате прямой реакции восстановится равенство между величиной вышеуказанной дроби и константой равновесия K , снова наступит равновесие, но уже при других концентрациях всех четырех веществ.

Очевидно, равновесие рассматриваемой реакции можно сместить слева направо и в том случае, если вместо KCNS добавить к смеси концентрированный раствор FeCl_3 . Наоборот, увеличение концентрации одного из образующихся при реакции веществ, например KCl , приведет к увеличению числителя дроби; следовательно, реакция пойдет в обратном направлении, т. е. в сторону образования новых количеств FeCl_3 и KCNS. В результате смещения равновесия справа налево числитель дроби снова уменьшится.

В подтверждение сказанного сделаем следующий опыт. В стакан нальем 20 мл 0,01 н. раствора FeCl_3 и равный объем 0,01 н. раствора KCNS. Полученный окрашенный раствор разольем поровну в четыре пробирки. Одну пробирку с раствором оставим для сравнения, в другую внесем несколько капель концентрированного раствора KCNS. Мы увидим, что окраска раствора станет гуще. Следовательно, количество $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ увеличивается. В третью

пробирку возьмем немного концентрированного раствора FeCl_3 ; и в этом случае окраска раствора усилится, т. е. образуется больше $\text{Fe}(\text{CNS})_3$. В четвертую пробирку добавим щепотку твердого KCl , хорошо взболтаем, чтобы KCl полностью растворился. Окраска раствора почти пропадает. Следовательно, прибавление KCl смещает равновесие в обратную сторону.

Из всего сказанного можно сделать вывод: чтобы достичь возможно более полного превращения одного из вступающих в обратимую реакцию веществ (например, FeCl_3), надо действовать на него некоторым избытком другого вещества (т. е. KCNS).

Глава III

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

§ 8. Теория электролитической диссоциации

Вещества, проводящие в водном растворе электрический ток, — соли, кислоты и основания — носят общее название *электролиты*. В противоположность им все другие вещества, водные растворы которых тока не проводят, например некоторые органические соединения (сахар, спирт, глицерин, мочеви́на), называются *неэлектролитами*.

Отличие электролитов от неэлектролитов, кроме того, заключается еще и в том, что растворы электролитов по сравнению с растворами неэлектролитов одинаковой молярной концентрации замерзают при более низкой и кипят при более высокой температуре. Их осмотическое давление оказывается значительно больше, чем это соответствует их молярной концентрации. Эти особенности указывают на то, что в растворах кислот, солей и оснований как будто бы содержится больше молей, чем в действительности было растворено.

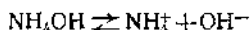
Шведский ученый Сванте Аррениус, изучая свойства растворов, пришел к заключению, что повышение осмотического давления, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения водных растворов электролитов и их способность проводить электрический ток обусловлены одной и той же причиной. Согласно предложенной им в 1887 г. теории *электролитической диссоциации* все указанные явления связаны с распадом (*диссоциацией*) молекул кислот, оснований и солей в растворах на самостоятельные, заряженные электричеством частицы, называемые *ионами*. Каждый электролит образует при диссоциации два рода ионов: одни — заряженные положительно, другие — отрицательно. Положительно заряженные ионы называют *катионами*, отрицательно заряженные — *анионами*. Величина зарядов ионов определяется их валентностью: одновалентные ионы несут по одному заряду, двухвалентные — по два и т. д.

Наличие в растворах электролитов ионов, находящихся в непрерывном беспорядочном движении, и обуславливает электропроводность этих растворов. Если в раствор электролита опустить электроды, соединенные с источником электрического тока, то ионы начинают перемещаться в нем по двум противоположным направлениям: все катионы будут направляться к катоду, а все анионы — к аноду. Войдя в соприкосновение с противоположно заряженными электродами, ионы теряют свои заряды и превращаются в электронейтральные атомы или группы атомов, которые или выделяются на электродах, или подвергаются дальнейшим изменениям, образуя новые вещества. Следовательно, при прохождении тока через раствор электролита происходит *электролиз*, т. е. разложение вещества под влиянием электрического тока.

Существенно отметить, что согласно теории Аррениуса диссоциация на ионы происходит не под влиянием тока, а при растворении электролита в воде. Электрический ток лишь направляет движение уже имеющихся в растворе свободных ионов к электродам, где они и разряжаются.

Из изложенного следует, что диссоциация электролитов приводит к увеличению общего числа частиц в растворе, так как при распаде электролита на ионы из одной молекулы получается два и более ионов. Поэтому, если учитывать как самостоятельные частицы не только молекулы, но и ионы, то становится понятным, почему повышение осмотического давления, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора электролита оказывается значительно больше, чем у раствора неэлектролита такой же молярности.

Электролитическая диссоциация, т. е. распад электролитов на ионы под действием растворителя, изображается обычными химическими уравнениями, например:



Теория С. Аррениуса, являясь физической теорией растворов, страдала односторонностью и механистичностью. Она совершенно не учитывала взаимодействия растворенного вещества с растворителем, поэтому оставалась без объяснения и основная сущность явления. Этот недостаток был устранен И. А. Каблуковым, который, основываясь в значительной степени на гидратной теории Д. И. Менделеева, утверждал, что ионы могут вступать во взаимодействие с водой, образуя гидраты переменного состава. Гидратация ионов, т. е. их взаимодействие с сильно полярными молекулами воды, и является основной причиной диссоциации электролита на ионы. Дальнейшее развитие науки полностью подтвердило правильность этого вывода Каблукова.

Процесс диссоциации электролитов на ионы происходит, по-видимому, следующим образом. Как известно, в кристаллах соединений с ионной связью содержатся не нейтральные атомы элемен-

тов, а их ионы, закономерно расположенные в узлах кристаллической решетки и удерживаемые в таком положении силами электростатического притяжения. Когда кристалл такого соединения, например хлористого натрия, попадает в воду, то переход ионов в раствор происходит в результате взаимодействия их с молекулами воды. Под действием электрических полей, создаваемых ионами электролита, полярные молекулы воды притягиваются своими отрицательными полюсами к ионам натрия, а положительными

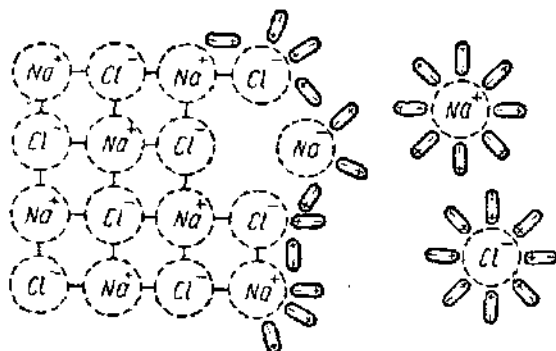


Рис. 1. Схема процесса распада кристалла NaCl на ионы

полюсами — к ионам хлора. Молекулы воды, притягивая ионы к себе, ослабляют связь между ними. Непрерывное движение молекул воды содействует отрыву ионов натрия и хлора от поверхности кристалла и переходу их в раствор. Перешедшие в раствор ионы остаются связанными с молекулами воды, т. е. представляют собой гидратированные ионы (рис. 1). К каждому из них присоединены молекулы воды благодаря действию сил электростатического притяжения. Прочность связи гидратированных молекул воды с ионами тем больше, чем меньше радиус иона и чем больше его заряд. Гидратация ионов препятствует обратному соединению их в молекулы.

Как не существует в растворах изолированных ионов металлов, не существует в них и изолированных ионов водорода (т. е. протонов). Ион водорода в водных растворах всегда связан с одной молекулой воды, образуя сложный ион гидроксония H_3O^+ .

Образование гидратированных ионов при растворении и диссоциации электролитов есть явление всеобщее. Однако в уравнениях реакций (в целях простоты) принято писать формулы ионов, а не их гидратов, тем более что количество гидратной воды точно не установлено и может меняться с изменением условий.

Распаду на ионы подвергаются также и вещества, состоящие из молекул с ковалентно-полярной связью. На рис. 2 изображена схема диссоциации полярных молекул. Под действием полярных

молекул воды происходит ослабление и поляризация связи между противоположно заряженными частями молекулы, приводящее к образованию ионов. При этом, если положительно заряженным ионом является протон, то он с молекулой воды связывается в ион

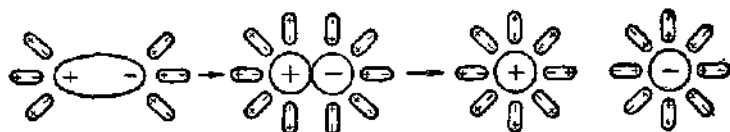
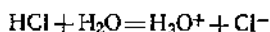


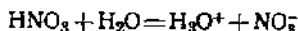
Рис. 2. Схема диссоциации полярной молекулы HCl на ионы

гидроксония H_3O^+ . Так, диссоциация молекулы кислоты связана с распадом ее на ионы и одновременным взаимодействием протона с молекулой воды, например:



В этой реакции ковалентно-полярная связь между атомами водорода и хлора нарушается; общая пара электронов полностью переходит к атому хлора, который превращается в ион Cl^- . Таким образом, полярная связь превращается в ионную, и молекула HCl диссоциирует на два гидратированных иона.

Аналогичным образом происходит диссоциация в воде и других кислот, например азотной:



Диссоциация электролитов на ионы происходит также и в других растворителях, молекулы которых полярны, например в муравьиной кислоте, этиловом спирте, ацетоне. В неполярных или мало-полярных растворителях, например в бензоле, эфире, сероуглероде, электролиты не диссоциируют на ионы. В неводных растворах ионы электролита тоже могут связывать молекулы растворителя. В этих случаях вместо гидраты принято говорить *сольваты*.

§ 9. Степень электролитической диссоциации

Согласно теории С. Аррениуса в растворах не все молекулы электролита распадаются на ионы, часть их остается недиссоциированными. Отношение числа диссоциированных молекул электролита к общему числу растворенных молекул называется *степенью электролитической диссоциации* и обозначается греческой буквой α (альфа):

$$\alpha = \frac{C_1}{C},$$

где C_1 — число молекул, распавшихся на ионы; C — общее число растворенных молекул.

Например, если в 1 л раствора содержалось 0,05 моль сернистой кислоты и из них 0,01 моль диссоциирована на ионы, то степень диссоциации будет:

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

Следовательно, в указанном растворе диссоциировано на ионы только 0,2 части всех растворенных молекул сернистой кислоты, а 0,8 части остались недиссоциированными.

Чтобы выразить степень диссоциации в процентах, надо α умножить на 100. Для 0,05 М раствора сернистой кислоты

$$\alpha = \frac{0,01}{0,05} \cdot 100 = 20\%.$$

Степень электролитической диссоциации электролита в растворе может быть определена различными методами: по электропроводности раствора, по понижению температуры замерзания раствора и т. д. При одинаковых условиях (одни и те же растворитель, концентрация раствора, температура, присутствие или отсутствие электролита с одноименным ионом) разные электролиты имеют различную степень диссоциации, зависящую от природы самого электролита. Например, в нормальном растворе уксусная кислота диссоциирует на 0,4%, синильная кислота — на 0,003% и т. д.

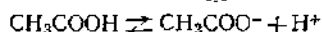
По способности к диссоциации все электролиты делятся на *слабые* и *сильные*. Слабые электролиты в растворах содержатся как в виде ионов, так и в виде недиссоциированных молекул. К слабым электролитам принадлежат: многие кислоты, например уксусная, синильная, хлорноватистая, угольная, сероводородная, борная; все труднорастворимые основания и гидрат окиси аммония; некоторые соли, например HgCl_2 и CdCl_2 . Сильные электролиты в растворах диссоциируют практически полностью и состоят только из ионов. К ним относятся: кислоты — соляная, бромистоводородная, иодистоводородная, азотная, серная и некоторые другие; основания — едкий натр, едкое кали, едкий барий, едкий кальций; почти все соли.

Степень диссоциации электролита — число отвлеченное; у сильных электролитов оно равно единице, у слабых — меньше единицы. С разбавлением раствора степень электролитической диссоциации увеличивается, приближаясь к единице, наоборот, при повышении концентрации — уменьшается.

Степень диссоциации электролита зависит и от температуры: с повышением температуры она увеличивается у тех электролитов, у которых диссоциация сопровождается поглощением теплоты, и уменьшается у тех электролитов, у которых процесс диссоциации сопровождается выделением теплоты.

На степень диссоциации электролита заметное влияние оказывает и прибавление к его раствору сильного электролита с одно-

именным ионом. Допустим, что к раствору уксусной кислоты, в незначительной степени диссоциирующей по уравнению

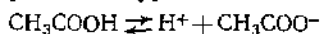


прильем соляную кислоту HCl . Концентрация ионов водорода, являющихся одним из продуктов диссоциации CH_3COOH , сильно увеличится. Вследствие этого равновесие обратимого процесса диссоциации уксусной кислоты смещается в сторону образования недиссоциированных молекул CH_3COOH ; следовательно, степень диссоциации ее при этом понижается. Подобным же образом будут действовать и растворимые в воде соли уксусной кислоты. При добавлении последних в растворе значительно возрастает концентрация анионов CH_3COO^- , что также уменьшает степень диссоциации CH_3COOH .

Таким образом, степень электролитической диссоциации слабого электролита значительно понижается при добавлении к его раствору сильного электролита с одноименным ионом.

§ 10. Константа электролитической диссоциации

Диссоциация молекул слабых электролитов в растворах на ионы есть процесс обратимый. Например, процесс диссоциации уксусной кислоты выражается уравнением:



Как и во всяком обратимом процессе, здесь устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами кислоты CH_3COOH и ионами H^+ и CH_3COO^- . Применив закон действующих масс к этому случаю химического равновесия, получим:

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

K здесь называется *константой электролитической диссоциации*.

Таким образом, константа диссоциации электролита есть отношение произведения равновесных концентраций ионов, на которые распадается электролит, к равновесной концентрации недиссоциированных молекул его. Величина константы характеризует силу кислот и оснований. Чем она больше, тем сильнее электролит. Например, азотистая кислота ($K = 4,5 \cdot 10^{-4}$) сильнее уксусной ($K = 1,82 \cdot 10^{-5}$) и т. д.

Основываясь на законе действующих масс, легко вывести уравнение, связывающее константу диссоциации электролита со степенью его диссоциации. Обозначим молярную концентрацию уксусной кислоты через c , а степень диссоциации ее при этой концентрации через α . Тогда концентрация каждого из ионов будет равна αc ,

а концентрация недиссоциированных молекул $(1 - \alpha)$ с. При этих условиях выражение для константы диссоциации будет иметь вид:

$$K = \frac{ac \cdot ac}{(1 - \alpha)c} = \frac{ca^2}{1 - \alpha}.$$

Выведенное уравнение выражает закон разбавления, являющийся частным случаем закона действующих масс в приложении к растворам слабых электролитов. Оно связывает между собой константу диссоциации электролита, степень диссоциации и концентрацию электролита. Закон разбавления дает возможность вычислять степень диссоциации при различных концентрациях, если известна константа диссоциации электролита. Наоборот, определив степень диссоциации при какой-нибудь концентрации, легко рассчитать константу диссоциации.

Константа диссоциации слабого электролита есть величина постоянная и практически не зависит от концентрации раствора; она зависит только от температуры. Напротив, степень диссоциации зависит от концентрации и от присутствия в растворе электролитов с одноименным ионом. Отсюда ясно, что константа электролитической диссоциации дает более общую характеристику электролита, чем степень диссоциации. Это верно, однако, лишь для слабых электролитов, растворы которых следуют закону действующих масс. Сильные электролиты не подчиняются этому закону; для них величина K с увеличением концентрации непрерывно возрастает.

§ 11. Сильные электролиты

Согласно теории сильных электролитов, предложенной Дебаем и Гюккелем (1923), эти электролиты независимо от концентраций их растворов практически диссоциированы на ионы полностью, т. е. на 100%, что подтверждается новейшими физическими и физико-химическими методами исследования. Например, рентгенографическое исследование кристаллов сильных электролитов типа KCl показывает, что такие вещества даже в твердом виде состоят не из молекул, а из отдельных положительно и отрицательно заряженных ионов, закономерно расположенных в узлах кристаллической решетки. Естественно предположить, что при растворении таких электролитов в воде в раствор должны переходить ионы, а не молекулы, поскольку молекул не было в твердом веществе. Постоянство теплоты нейтрализации сильных кислот сильными основаниями можно объяснить только наличием полной диссоциации последних. Кроме того, при исследовании даже очень концентрированных растворов сильных электролитов оптическими методами также не удается обнаружить молекул. Из сказанного следует, что сильные электролиты в растворах состоят только из ионов. В их растворах в отличие от растворов слабых электролитов не существует динамического

равновесия между ионами и недиссоциированными молекулами. Некоторые исследователи считают, что в концентрированных растворах сильных электролитов возможно образование ионных комплексов.

Однако найденные опытным путем величины электропроводности, осмотического давления, понижения температуры замерзания и повышение температуры кипения оказываются у растворов сильных электролитов несколько меньше, чем следовало бы ожидать при 100%-ной электролитической диссоциации молекул данного электролита. Следовательно, создается впечатление, что и в растворах сильных электролитов часть ионов соединяется в недиссоциированные молекулы.

Кажущееся противоречие положению о полной диссоциации сильных электролитов теория сильных электролитов в отличие от теории Аррениуса объясняет электростатическим взаимодействием между ионами. Одноименно заряженные ионы взаимно отталкиваются, а разноименно заряженные — взаимно притягиваются. В результате в растворе создается определенное распределение ионов так, что с приближением к данному положительному иону увеличивается концентрация отрицательно заряженных ионов и наоборот. Для расчета энергии взаимодействия ионов в таком растворе Дебай и Гюккель применили схему, описывающую раствор как сумму центральных ионов, каждый из которых в растворе окружается ближе к нему расположенными ионами противоположного знака; эти последние образуют вокруг него так называемую *ионную атмосферу*. Например, в растворе KCl ионы калия симметрично окружаются ионами хлора, а вокруг ионов хлора создается атмосфера из ионов калия. Ионная атмосфера замедляет движение ионов в растворе, что ведет к уменьшению электропроводности раствора и создает впечатление неполной диссоциации электролита. Чем больше концентрация раствора, тем сильнее электростатическое взаимодействие ионов, тем меньше скорость передвижения их в электрическом поле и тем меньше будет электропроводность раствора.

Аналогичным образом межионные силы влияют и на другие свойства раствора электролита, зависящие от концентрации ионов. Словом, повышение концентрации раствора даже при полной диссоциации электролита приводит к изменению свойств раствора в том же направлении, как действовало бы частичное соединение ионов в молекулы, т. е. как бы уменьшает степень диссоциации. Но в действительности степень диссоциации сильных электролитов при всех концентрациях равна единице. Поэтому, измеряя электропроводность, определяют лишь *кажущуюся* степень диссоциации. Так, например, степень диссоциации в 0,1 н. растворе HCl, вычисленная по электропроводности, составляет 84% от действительной, которая наблюдалась бы в этом растворе при отсутствии межионного взаимодействия.

Чтобы учесть влияние электростатического взаимодействия ионов на химические и физические свойства растворов сильных электролитов, вместо истинной концентрации ионов с введено понятие *активности* a . Активность выражает концентрацию ионов в растворе данного электролита с учетом влияния взаимодействия ионов, влияния гидратации ионов и другие эффекты. Между активностью и действительной концентрацией ионов имеется зависимость:

$$a = f \cdot c,$$

где f — коэффициент активности, характеризующий взаимодействие ионов в растворе электролита.

Коэффициент активности обычно меньше единицы. В очень разбавленных растворах сильных электролитов, где энергия взаимодействия ионов приближается к нулю, коэффициент активности становится равным единице. В этом случае

$$a = c.$$

Коэффициент активности данного иона в растворе, содержащем несколько электролитов, зависит от концентраций и зарядов всех находящихся в нем ионов. Мерой межйонного взаимодействия между всеми ионами в растворе является так называемая ионная сила. *Ионной силой* μ раствора называется величина, численно равная полусумме произведений концентрации каждого иона на квадрат его заряда:

$$\mu = \frac{1}{2} (z_1^2 \cdot c_1 + z_2^2 \cdot c_2 + z_3^2 \cdot c_3 + \dots),$$

где z — заряд иона.

Например, для раствора, содержащего в 1 л 0,01 моль CaCl_2 и 0,1 моль Na_2SO_4 , ионная сила равна:

$$\mu = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,33.$$

Коэффициент активности с увеличением ионной силы раствора уменьшается. В растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности равны между собой.

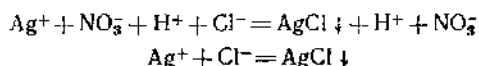
§ 12. Направление реакций обменного разложения

Более 100 лет назад французский ученый Бертолле сформулировал закон, согласно которому реакция обменного разложения идет до конца в том случае, если один из продуктов реакции получается в виде осадка или в виде газа и удаляется из сферы реакции. В настоящее время этот закон получил дальнейшее развитие и с точки зрения теории электролитической диссоциации может быть сформулирован так: *реакции в растворах электролитов идут до конца в том случае, если из находящихся в растворе ионов образуются сла-*

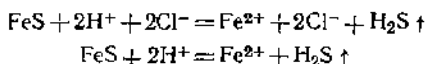
бодиссоциирующие вещества (молекулы или комплексные ионы) или практически нерастворимые вещества, выделяющиеся из раствора в виде осадка или газа.

Рассмотрим несколько примеров, поясняющих сказанное.

1. Реакция идет практически до конца в сторону образования труднорастворимого в воде соединения, выпадающего в осадок:

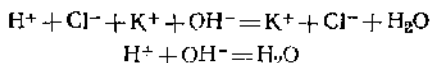


2. Реакция идет практически до конца в сторону образования труднорастворимого в воде газа:



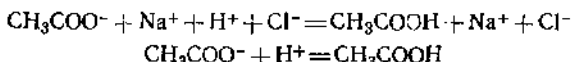
3. Примерами реакций образования слабодиссоциирующих веществ могут служить:

а) нейтрализация сильной кислоты сильным основанием—



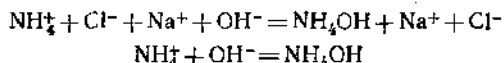
здесь направляет реакцию слабодиссоциирующее вещество — вода;

б) вытеснение слабых кислот из их солей сильными кислотами—



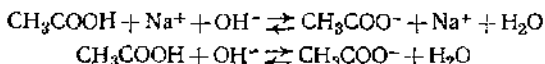
здесь реакцию направляет слабый электролит — уксусная кислота;

в) вытеснение слабых оснований из их солей сильными основаниями—



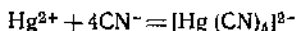
здесь реакцию направляет слабый электролит — гидрат окиси аммония;

г) нейтрализация сильным основанием слабой кислоты—



здесь два направляющих реакцию вещества — уксусная кислота (в левую сторону) и вода (в правую сторону);

д) если из находящихся в растворе ионов могут образоваться устойчивые комплексные ионы, то реакция практически пойдет в сторону образования этих комплексных ионов—



Из рассмотренных примеров видно, что реакции обмена в растворах электролитов протекают в направлении наибольшего связывания свободных ионов. Если ионы не связываются, т. е. не образуют ни осадков, ни слабодиссоциирующих веществ, ни газов, то практически не протекает и сама реакция. Например, при смешивании растворов сильных электролитов KCl и $NaNO_3$ как до смешивания, так и после него в растворе будут находиться все те же свободные ионы: Na^+ , K^+ , Cl^- и NO_3^- , которые никаких изменений не претерпевают. Иными словами, никакой химической реакции не происходит.

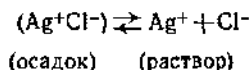
Глава IV

ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ ОСАДКОВ

§ 13. Произведение растворимости

В аналитической химии приходится постоянно иметь дело с труднорастворимыми соединениями, так как образование последних в виде осадков является основой почти любого химического анализа. Чтобы решить вопрос о наилучшем способе осаждения какого-либо иона в виде труднорастворимого осадка, необходимо детально познакомиться со свойствами осадков.

Согласно теории сильных электролитов при растворении веществ, кристаллы которых построены из ионов, в раствор переходят не молекулы, а отдельные ионы. Поэтому равновесие в насыщенном растворе устанавливается между перешедшими в раствор ионами и твердой фазой (осадком) растворяемого вещества. Следовательно, в насыщенном растворе труднорастворимого электролита протекают два взаимно противоположных процесса: растворение, т. е. переход ионов из осадка в раствор, и кристаллизация — переход ионов из раствора в осадок. Например, в насыщенном растворе труднорастворимой соли AgCl между осадком AgCl и находящимися в растворе ионами Ag^+ и Cl^- устанавливается подвижное равновесие:



Применяя к этому гетерогенному равновесию закон действующих масс и зная, что концентрация твердой фазы не входит в выражение константы равновесия, можно написать:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \text{const.}$$

Из этого уравнения следует: в насыщенном растворе труднорастворимого электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре. Эта величина называется *произведением растворимости* и обозначается ПР .

Заменяя в предыдущем уравнении обозначение const на ПР_{AgCl} , получим:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}.$$

Если труднорастворимый электролит диссоциирует с образованием нескольких одинаковых ионов, то концентрация каждого из ионов при вычислении произведения растворимости должна быть возведена в соответствующую степень. Например:

$$[\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = \text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 1,5 \cdot 10^{-32}.$$

Из всего сказанного вытекает, что если произведение концентраций ионов в растворе труднорастворимого электролита достигает величины произведения растворимости его при данной температуре, то раствор становится насыщенным относительно этого электролита. Наоборот, если произведение концентраций ионов в растворе электролита меньше произведения растворимости, раствор будет ненасыщенным и осадок переходит в раствор. Понятно, что если произведение концентраций ионов в растворе электролита по какой-либо причине окажется больше произведения растворимости, раствор станет пересыщенным и должен будет часть данного электролита выделить в виде осадка. Следовательно, в случае, например, AgCl имеем:

в ненасыщенном растворе —

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] < \text{ПР}_{\text{AgCl}};$$

в насыщенном растворе —

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

в пересыщенном растворе —

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

Поскольку произведение концентраций ионов в насыщенном растворе труднорастворимого электролита — величина постоянная, то при увеличении концентрации одного из ионов концентрация другого иона должна уменьшаться за счет выпадения части вещества из раствора в осадок. Образование осадка будет продолжаться до тех пор, пока произведение концентраций ионов в растворе не станет равным произведению растворимости. Так, если к насыщенному раствору AgCl добавить небольшое количество KCl , увеличив тем самым концентрацию ионов Cl^- , то произведение $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ превысит ПР_{AgCl} ; это приведет к увеличению осадка AgCl , или, что то же самое, к уменьшению растворимости.

Таким образом, введение в раствор одноименных ионов понижает растворимость труднорастворимого электролита, а следовательно, и повышает полноту его осаждения.

По величине произведения растворимости электролита можно вычислить его растворимость и, наоборот, зная растворимость вещества, можно подсчитать величину его произведения растворимости.

Пример 1. Растворимость AgCl при 25°C равна $1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислить PR_{AgCl} .

Решение. Так как AgCl диссоциирует на ионы полностью, то концентрации ионов Ag^+ и Cl^- будут численно равны растворимости AgCl ; следовательно:

$$[\text{Ag}^+] = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л.}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л.}$$

Искомое произведение растворимости равно:

$$\text{PR}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = (1,25 \cdot 10^{-5})^2 = 1,56 \cdot 10^{-10}.$$

Пример 2. Произведение растворимости BaSO_4 равно $1 \cdot 10^{-10}$. Вычислить растворимость этой соли в воде (в моль/л).

Решение. Так как $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$, то, обозначив растворимость BaSO_4 через S , получим:

$$S_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}].$$

* По условию задачи

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \text{PR}_{\text{BaSO}_4} = 1 \cdot 10^{-10}.$$

Следовательно, в литре насыщенного водного раствора BaSO_4 содержится $\sqrt{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5}$ г-ион Ba^{2+} и столько же SO_4^{2-} , т. е. $S_{\text{BaSO}_4} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Желая растворимость выразить в граммах на литр, умножим найденную величину на молекулярный вес BaSO_4 , равный 233,43. Тогда получим:

$$S_{\text{BaSO}_4} = 1 \cdot 10^{-5} \cdot 233,43 = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

§ 14. Образование и растворение осадков

Правило произведения растворимости имеет большое значение в аналитической химии, так как оно позволяет решать многочисленные вопросы, связанные с образованием или растворением осадков при химических реакциях. Для уяснения этого вопроса разберем несколько примеров.

Пример 1. Выяснить, получится ли осадок AgCl , если к 5 мл 0,1 М раствора AgNO_3 прибавить 5 мл 0,1 М раствора HCl .

Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо только подсчитать концентрации ионов Ag^+ и Cl^- в г-ион/л; если произведение $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ будет больше, чем PR_{AgCl} , осаждение произойдет.

Смешивая растворы, получаем удвоенный объем, поэтому концентрация каждого из ионов уменьшается до половины первоначальной величины, т. е. $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$ станут равными 0,05 г-ион/л. Следовательно,

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 0,05 \cdot 0,05 = 2,5 \cdot 10^{-3}.$$

тогда как $\text{PR}_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$. Поскольку произведение концентраций ионов оказалось больше произведения растворимости, то раствор будет пересыщенным в отношении этой соли, и часть ее выпадает в осадок.

Пример 2. Выяснить, образуется ли осадок AgCl , если 5 мл 0,00001 М раствора AgNO_3 смешать с 5 мл 0,00001 М раствора HCl .

В этом случае концентрации ионов Ag^+ и Cl^- после смешения растворов будут, очевидно, равны по 0,000005, или по $5 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л. Таким образом,

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-6} \cdot 5 \cdot 10^{-6} = 2,5 \cdot 10^{-11}.$$

Поскольку произведение концентраций ионов меньше ПР_{AgCl} , то раствор относительно AgCl ненасыщен, и потому осадок не образуется.

Из изложенного следует: осадок труднорастворимого электролита образуется при химических реакциях только тогда, когда произведение концентраций его ионов превысит величину произведения растворимости этого соединения.

Ввиду того, что абсолютно не растворимых в воде веществ нет, ни один из ионов никогда не может быть осажден из раствора полностью; часть осаждаемых ионов остается в растворе. Поэтому при осаждении того или иного иона надо подбирать такой реактив, который давал бы с осаждаемым ионом осадок с наименьшим произведением растворимости.

Следует, однако, иметь в виду, что иногда вследствие заметной растворимости осадка в воде осаждение нельзя считать практически полным. В таких случаях, руководствуясь величиной ПР , легко предвидеть те меры, которые должны быть приняты для достижения большей полноты осаждения.

Рассмотрим вопрос о влиянии избытка реактива на количество осаждающихся ионов. С этой целью к раствору CaCl_2 прильем эквивалентное количество K_2SO_4 . Часть ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} , соответствующая произведению растворимости

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = 6,1 \cdot 10^{-6}$$

останется в растворе. Прибавим к раствору еще небольшое количество K_2SO_4 . Концентрация SO_4^{2-} над осадком CaSO_4 увеличится. Но так как произведение концентрации ионов должно оставаться постоянным, то часть Ca^{2+} , соответствующая избытку SO_4^{2-} , из раствора вновь выпадет в осадок. Чем больше мы прибавим K_2SO_4 , тем больше станет концентрация SO_4^{2-} в растворе и тем меньше в нем останется неосажденных ионов Ca^{2+} .

Таким образом, для наиболее полного осаждения какого-либо иона необходимо действовать избытком осаждающего реактива.

Однако избыток осаждающего реактива иногда не только не уменьшает растворимость полученного осадка, а, наоборот, приводит к частичному его растворению. В подобных случаях вообще следует избегать какого бы то ни было избытка осаждающего реактива (см. значение комплексных соединений в анализе, стр. 53). В тех же случаях, когда полученный осадок не вступает в химическое взаимодействие с осаждающим реактивом, рекомендуется брать избыток последнего в количестве не более 50%.

Теперь рассмотрим другой не менее важный для анализа вопрос: как использовать произведение растворимости для разрешения задач, связанных с переводением в раствор труднорастворимых в воде соединений?

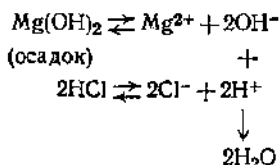
Допустим, требуется осадок $Mg(OH)_2$ перевести в раствор, чтобы открыть ион Mg^{2+} . Напомним, что жидкая фаза, находящаяся в соприкосновении с осадком, должна рассматриваться как насыщенный раствор. В таком растворе

$$[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = PR_{Mg(OH)_2} = 5 \cdot 10^{-12}.$$

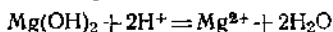
Прибавим теперь к раствору соляную кислоту. Образующиеся при диссоциации HCl ионы H^+ , встречаясь в растворе с ионами OH^- растворившейся части $Mg(OH)_2$, будут связывать их в недиссоциированные молекулы H_2O . Вследствие этого $[Mg^{2+}][OH^-]^2$ станет меньше $PR_{Mg(OH)_2}$, т. е. раствор окажется ненасыщенным относительно $Mg(OH)_2$. Система, стремясь восстановить нарушенное равновесие, часть осадка $Mg(OH)_2$ пошлет в раствор, и произведение $[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$ вновь станет равным $PR_{Mg(OH)_2}$. Но если прибавление кислоты продолжать, то равновесие между твердой фазой (осадком) и ионами в растворе будет все время нарушаться, и все новые и новые порции осадка будут переходить в раствор. Это продолжается до тех пор, пока весь осадок не растворится.

Таким образом, чтобы растворить осадок, нужно уменьшить концентрацию хотя бы одного из посылаемых им в раствор ионов. Этого можно достигнуть, связывая в слабодиссоциирующее соединение один вид ионов осадка, находящихся в насыщенном растворе, с ионом прибавляемого реактива.

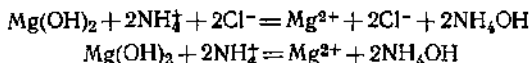
Реакцию, происходящую при действии соляной кислоты на $Mg(OH)_2$, можно представить следующей схемой:



Ионное уравнение этой реакции имеет вид:



Гидроксид магния растворяется также в растворах аммонийных солей. Объясняется это тем, что в результате реакции образуется сравнительно слабодиссоциирующее соединение NH_4OH :



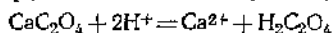
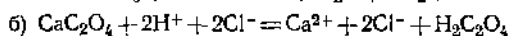
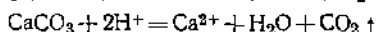
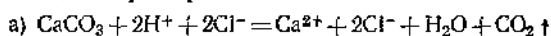
Растворяющее действие аммонийных солей на основания значительно слабее действия кислот. Это зависит от того, что NH_4OH

диссоциирован на ионы значительно больше, чем H_2O :

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}; K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Действительно, в кислотах растворяются все труднорастворимые в воде основания, а в растворах аммонийных солей — только те из них, которые имеют сравнительно большие величины ПР . В сильных кислотах растворяются не только все основания, но и многие труднорастворимые в воде соли слабых кислот, например CaCO_3 , CaC_2O_4 и др. Если в сильных кислотах растворяются соли слабых кислот, то образуются слабодиссоциированные молекулы соответствующих слабых кислот.

Реакция протекает между молекулами солей и ионами H^+ сильных кислот, например:



Некоторые труднорастворимые в воде соли слабых кислот не растворяются в сильных (даже если они концентрированы) кислотах. Таковы, например, CuS , HgS . Произведение растворимости этих солей ничтожно мало, а именно: $\text{ПР}_{\text{CuS}} = 8,5 \cdot 10^{-46}$; $\text{ПР}_{\text{HgS}} = 4 \cdot 10^{-53}$. Поэтому концентрация ионов S^{2-} , посылаемых в раствор этими осадками, настолько незначительна, что она остается всегда меньше концентрации тех же ионов, возникающих за счет диссоциации H_2S .

Таким образом, при действии сильной кислоты на CuS или HgS реакция не идет в сторону образования H_2S и, следовательно, никакого растворения осадка не происходит. Для растворения подобных осадков применяют различные окислители, способные окислять ионы серы до свободной серы или до ионов с другой величиной зарядности. Это вызывает нарушение равновесия и растворение осадка. (Конкретные примеры растворения подобных соединений будут рассмотрены позднее.)

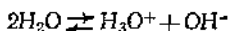
Практически не растворимые в воде соли сильных кислот, например AgCl , AgBr , AgI , BaSO_4 и др., не растворяются в кислотах, так как из нерастворимых солей сильных кислот не могут образоваться слабодиссоциированные соединения. Все же подобного рода соли удается иногда перевести в раствор, действуя на них таким реактивом, который связывает катион соли в комплексный ион. (С этими случаями растворения мы подробно познакомимся в главе «Комплексные соединения».).

Глава V

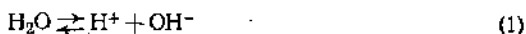
ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

§ 15. Диссоциация воды

Молекулы воды в незначительной степени диссоциируют на ионы гидроксония и ионы гидроксила:



Однако для простоты мы будем писать уравнение электролитической диссоциации так, как будто иона гидроксония не образуется, т. е. вода как будто диссоциирует по уравнению:



Как видно из уравнения (1), вода — амфотерное соединение: диссоциируя, она образует ионы H^+ , характерные для кислот, и ионы OH^- , характерные для оснований.

По величине электропроводности было установлено, что при 22°C концентрация водородных, а следовательно, и гидроксильных ионов в чистой воде равна 10^{-7} г-ион/л. Количество молей воды в 1 л составит:

$$\frac{1000}{18} = 55,5 \text{ моль/л,}$$

где 1000 — объем в мл, содержащий 1000 г воды (плотность воды равна единице); 18 — масса 1 моля воды (в г).

Применив закон действующих масс, напишем математическое выражение константы диссоциации воды:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (2)$$

Заменим буквенные выражения числовыми (величиной диссоциированных молекул воды пренебрегаем):

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-7}}{55,5} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Из приведенных данных видно, что в любом объеме количество недиссоциированных молекул воды превышает количество диссоциированных в $5,55 \cdot 10^8$ раз:

$$\frac{55,5}{10^{-7}} = 5,55 \cdot 10^8.$$

Следовательно, любые изменения степени диссоциации воды практически не вызывают изменения концентрации недиссоциированной ее части. Таким образом, величину $[H_2O]$ можно считать постоянной. Отсюда уравнение (2) примет следующий вид:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \cdot [H_2O] = K_w.$$

Константа K_w называется *ионным произведением воды*. Величина ее для данной температуры строго постоянна и при $22^\circ C$ равна:

$$K_w = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

С повышением температуры K_w быстро возрастает. Так, например, при $50^\circ C$ она равна $5,6 \cdot 10^{-14}$, а при $100^\circ C$ равна $74 \cdot 10^{-14}$.

Из уравнения ионного произведения воды следует, что во всяком водном растворе $[H^+]$ или $[OH^-]$ ни при каких условиях не могут быть равны нулю, так как произведение их всегда постоянно и не равно нулю. Следовательно, в растворах кислот присутствуют не только ионы H^+ , но и ионы OH^- , а в щелочной среде вместе с ионами OH^- содержатся и ионы H^+ .

Ионное произведение воды очень важная величина. Она позволяет для любого водного раствора найти концентрацию ионов H^+ при известной концентрации ионов OH^- , и наоборот.

Пример 1. Определить $[H^+]$ в 0,01 н. растворе КОН.

Решение. При полной диссоциации из каждой молекулы КОН образуется один ион OH^- . В 1 л из 0,01 моль возникает 0,01 г-ион OH^- . Следовательно,

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ г-ион/л.}$$

Пример 2. После добавления к воде кислоты концентрация ионов H^+ увеличилась в 1000 раз. Вычислить концентрацию ионов OH^- в растворе.

Решение. В нейтральной среде $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ г-ион/л. После прибавления к воде кислоты будет:

$$[H^+] = 10^{-7} \cdot 10^3 = 10^{-4} \text{ г-ион/л.}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ г-ион/л.}$$

Чтобы определить реакцию раствора, достаточно знать концентрацию одних каких-либо ионов — водородных или гидроксильных. Принято реакцию раствора характеризовать концентрацией ионов водорода. Раствор будет иметь нейтральную реакцию, если в нем

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ г-ион/л.}$$

Если в водном растворе $[H^+] > 10^{-7}$ г-ион/л (например 10^{-5} г-ион/л), то такой раствор имеет кислую реакцию. Кислотность раствора тем больше, чем больше концентрация ионов водорода. Раствор, в котором $[H^+] < 10^{-7}$ г-ион/л (например 10^{-9} г-ион/л), имеет щелочную реакцию. Щелочность раствора тем больше, чем меньше концентрация ионов водорода.

§ 16. Водородный показатель

В практике химического анализа кислотность и щелочность раствора, как правило, принято характеризовать не концентрацией ионов водорода в г-ион/л, а ее десятичным логарифмом с обратным знаком. Эту величину называют *водородным показателем* и обозначают рН. Таким образом,

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

Например, в 0,1 н. растворе хлористого водорода $[H^+] = 10^{-1}$ г-ион/л, а $pH = -\lg 10^{-1} = 1$.

Изменение рН на единицу соответствует изменению концентрации ионов водорода в десять раз. Так, в 0,01 н. растворе хлористого водорода $[H^+] = 0,01 = 10^{-2}$ г-ион/л, а $pH = -\lg 0,01 = -\lg 10^{-2} = 2$.

В чистой воде, а также в любом нейтральном растворе $[H^+] = 10^{-7}$ г-ион/л, а $pH = -\lg 10^{-7} = 7$. В ряде случаев, когда концентрация водородных ионов не выражается единицей с предшествующими нулями, рН не представляет собой целое число. Например, в 0,025 н. растворе хлористого водорода $[H^+] = 2,5 \times 10^{-2}$ г-ион/л, откуда $pH = -\lg 2,5 \cdot 10^{-2} = -(\lg 2,5 + \lg 10^{-2}) = -(0,40 - 2) = 1,6$.

Из приведенных рассуждений следует:

в нейтральной среде рН 7,

в кислой среде рН < 7,

в щелочной среде рН > 7.

Зависимость между величиной рН и реакцией среды можно наглядно изобразить следующей схемой:

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
реакция раствора } . . .	кислая ←							↓		→ щелочная					
								нейтральная							

Из схемы видно, что с увеличением кислотности раствора рН уменьшается, а с увеличением щелочности — возрастает. Так, например, при рН 5 раствор имеет менее кислую реакцию, чем при рН 3, потому что в первом случае концентрация ионов H^+ (10^{-5} г-ион/л) в 100 раз меньше, чем во втором (10^{-3} г-ион/л). Подобным образом легко установить, что при рН 11 раствор имеет более щелочную реакцию, чем при рН 8. Действительно, в первом

случае $[\text{OH}^-] = 10^{-14} : 10^{-11} = 10^{-3}$ г-ион/л, а во втором случае $[\text{OH}^-] = 10^{-14} : 10^{-8} = 10^{-6}$ г-ион/л, т. е. в 1000 раз меньше.

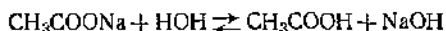
Определение pH имеет весьма большое практическое значение не только в химических исследованиях, но и в самых разнообразных производственных процессах, а также в изучении явлений, происходящих в живых организмах. Влияние pH на физиологические процессы настолько велико, что уже незначительное изменение pH изменяет скорость процесса или совсем приостанавливает его.

§ 17. Гидролиз солей

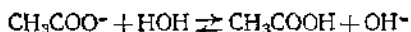
Гидролизом называется взаимодействие ионов растворенной в воде соли с ионами воды, вызывающее обычно изменение концентрации ионов H^+ и OH^- . Хотя $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ в воде очень незначительны (10^{-7} г-ион/л), но эти ионы находятся в динамическом равновесии с огромным числом недиссоциированных молекул воды. Связывание одного из них (H^+ или OH^-) ионами соли сопровождается нарушением равновесного состояния и вызывает диссоциацию новых молекул воды. В результате накапливаются в растворе значительные количества OH^- либо H^+ , вследствие чего раствор приобретает щелочную или кислую реакцию.

Гидролиз — реакция, обратная нейтрализации. Причиной его является образование малодиссоциированных молекул кислоты или основания, или того и другого вместе. Рассмотрим различные случаи гидролиза.

1. Гидролиз солей, образованных сильными основаниями и слабыми кислотами. Примером такой соли может служить уксуснокислый натрий CH_3COONa . При растворении в воде CH_3COONa полностью диссоциирует на ионы Na^+ и CH_3COO^- . Гидролиз ее протекает по уравнению:



или в ионной форме:

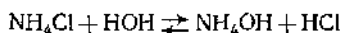


Из ионного уравнения видно, что ионы CH_3COO^- взаимодействуют с ионами H^+ воды, образуя молекулы слабодиссоциированной уксусной кислоты. Ионы же Na^+ не связываются ионами OH^- , так как NaOH — сильный электролит. Уменьшение в растворе количества ионов H^+ нарушает равновесие между молекулами воды и ее ионами, вызывая диссоциацию следующих молекул воды. Вновь образующиеся ионы H^+ в свою очередь связываются ионами CH_3COO^- в молекулы CH_3COOH , а свободные ионы OH^- накапливаются в растворе.

Однако гидролиз CH_3COONa не заходит далеко, так как произведение $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ есть величина постоянная. Поэтому

по мере накопления ионов OH^- концентрация ионов H^+ уменьшается настолько, что дальнейшее связывание их становится невозможным. Тогда установится новое, более сложное равновесие (между молекулами воды и ее ионами, между молекулами CH_3COOH и ионами CH_3COO^- и H^+), и накопление ионов OH^- прекращается. Избыток ионов гидроксила создает щелочную среду: $\text{pH} > 7$.

2. Гидролиз солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами. При растворении в воде таких солей, например хлористого аммония NH_4Cl , в растворе наступает равновесие:

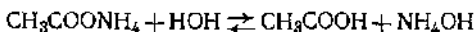


или в ионной форме:

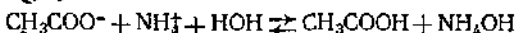


Как видно из уравнения, частично связываются ионы OH^- , тогда как ионы H^+ накапливаются. В результате в растворе ионов H^+ становится больше, чем ионов OH^- . Поэтому в растворе создается кислая среда: $\text{pH} < 7$.

3. Гидролиз солей, образованных слабыми основаниями и слабыми кислотами. Примером таких солей может служить уксуснокислый аммоний $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Ее гидролиз протекает по уравнению:



или в ионной форме:

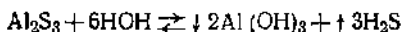


Как видно из уравнения, одновременно связываются ионы H^+ и OH^- , т. е. происходит образование двух слабых электролитов: уксусной кислоты и гидроксида аммония. Реакция раствора подобных солей зависит от относительной силы образующихся кислоты и основания. Если константа диссоциации основания равна константе диссоциации кислоты (как в данном случае:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ и } K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}),$$

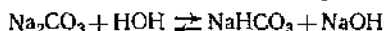
то реакция раствора соли будет нейтральной, так как в результате гидролиза концентрация ионов H^+ и OH^- не изменяется. Если константа диссоциации кислоты превышает константу диссоциации основания, то раствор соли имеет слабокислую реакцию и, наоборот, он будет иметь слабощелочную реакцию, если константа диссоциации основания больше константы диссоциации кислоты.

Если получающиеся кислота и основание очень слабые, к тому же летучие или труднорастворимые, то гидролиз идет до полного разложения соли. Например, взаимодействие Al_2S_3 с водой протекает по уравнению:

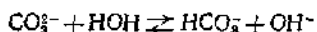


Соли, образованные слабыми многоосновными кислотами или слабыми многоатомными основаниями, гидролизуются. Рассмотрим следующие примеры.

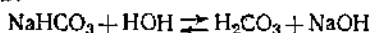
1. Гидролиз соли, образованной слабой многоосновной кислотой. Первая ступень:



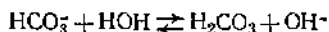
или в ионной форме:



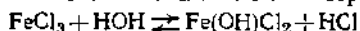
Вторая ступень:



или в ионной форме:



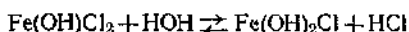
2. Гидролиз соли, образованной слабым многоатомным основанием. Первая ступень:



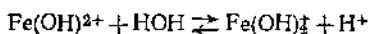
или в ионной форме:



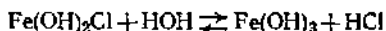
Вторая ступень:



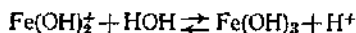
или в ионной форме:



Третья ступень:



или в ионной форме:



Во всех подобных случаях гидролиз протекает по первой ступени значительно больше, чем по второй и третьей. Это объясняется тем, что продукты гидролиза первой ступени являются более слабыми электролитами, чем продукты гидролиза второй и третьей ступени, а также вследствие накопления в растворе соответственно ионов OH^- или H^+ , способствующих протеканию процесса справа налево.

Соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами, гидролизу не подвергаются: водные растворы таких солей, например NaCl или KCl , имеют нейтральную реакцию. Во всех остальных случаях, если соль растворима в воде, гидролиз происходит.

Степень гидролиза. Отношение количества гидролизированных молекул соли к общему их количеству в растворе назы-

вается *степенью гидролиза*. Ее принято обозначать буквой *h*. Степень гидролиза зависит от следующих факторов: 1) от константы диссоциации кислоты или основания, образующихся в процессе гидролиза: чем она меньше, тем больше степень гидролиза соли; 2) от температуры: при нагревании раствора степень гидролиза возрастает, так как увеличивается степень диссоциации воды, т. е. концентрация ионов H^+ и OH^- ; 3) для солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, а также сильными основаниями и слабыми кислотами, степень гидролиза возрастает при разбавлении раствора; степень гидролиза солей слабых оснований и слабых кислот от концентрации соли практически не зависит.

Глава VI

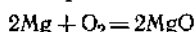
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Реакции окисления-восстановления широко применяются в аналитической химии. В качественном анализе с их помощью часто разделяют и открывают ионы. В количественном анализе на реакциях окисления-восстановления основано большое число объемно-аналитических методов.

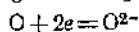
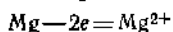
§ 18. Сущность реакций окисления-восстановления

Реакциями окисления-восстановления называются такие реакции, которые сопровождаются изменением валентности некоторых элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Согласно электронно-ионной теории С. В. Дайна и Л. В. Писаржевского *изменение валентности является результатом перехода электронов от одних атомов или ионов к другим*. Процесс отдачи электронов называется окислением, а процесс присоединения — восстановлением. Рассмотрим несколько примеров.

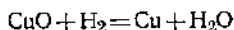
1. Горение магния в кислороде:



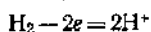
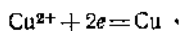
Здесь атомы магния, отдавая электроны, окисляются, а атомы кислорода, приобретая электроны, восстанавливаются. Схематически эти процессы можно изобразить так:



2. Восстановление окиси меди водородом:



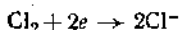
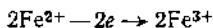
Здесь электроны переходят от атомов водорода к ионам меди. Ионы меди, приобретая электроны, восстанавливаются, в то время как атомы водорода, теряя электроны, окисляются:



3. Взаимодействие хлористого железа с хлором:



Здесь электроны переходят от ионов железа к атомам хлора. Ионы Fe^{2+} , теряя электроны, окисляются в ионы Fe^{3+} , а атомы хлора, получая эти электроны, восстанавливаются в ионы Cl^- :



Окисление и восстановление — две противоположные стороны единого процесса, так как окисление одного вещества всегда сопровождается восстановлением другого и наоборот.

§ 19. Окислители и восстановители

В окислении-восстановлении участвуют два вещества — окислитель и восстановитель. *Окислителем* называется вещество, атомы или ионы которого присоединяют электроны; *восстановителем* называется вещество, атомы или ионы которого отдают электроны. Количество электронов, присоединяемых окислителем, равно количеству электронов, отдаваемых восстановителем. Сильным окислителем будет тот, который легко принимает электроны, а сильным восстановителем тот, который легко теряет электроны.

Окислителями и восстановителями могут быть как нейтральные атомы, так ионы и молекулы. Из нейтральных атомов окислительными свойствами обладают неметаллы, восстановительными — металлы. Окислители: хлорная вода, бромная вода, H_2O_2 (в щелочной среде), Na_2O_2 , KClO_3 , KBrO_3 , KIO_3 , NaBrO_3 , NaBiO_3 , NaClO , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Na_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , Pb_3O_4 , PbO_2 , царская водка, ионы Fe^{3+} , Ag^+ и др. Восстановители: H_2S , H_2O_2 (в кислой среде), SnCl_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, металлические цинк, железо и алюминий, HI , ионы Fe^{2+} , Cr^{3+} и др.

§ 20. Уравнения окислительно-восстановительных реакций

Реакции окисления-восстановления нередко выражаются довольно сложными уравнениями с большими коэффициентами у формул. При составлении таких уравнений необходимо предварительно знать, во что превращаются окислитель и восстановитель в результате реакции.

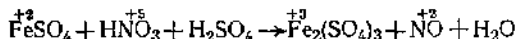
Продукты реакции обычно находят на основании данных опыта. В ряде случаев это можно заранее предвидеть, зная свойства обоих реагирующих веществ. Нужно также учитывать, что если реакция протекает в растворе, то в ней может принимать участие вода. Вопрос об участии воды обычно выясняется при составлении уравнения реакции. Эти данные позволяют составить схему уравнения окислительно-восстановительной реакции, в которой должны быть

указаны формулы исходных веществ и продуктов реакции, без коэффициентов.

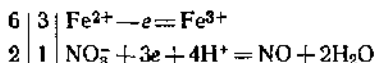
Подбирая коэффициенты для окислителя и восстановителя, а следовательно, и для продуктов реакции, руководствуются правилом электронного баланса, согласно которому число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, принятых окислителем. Приведем примеры.

Пр и м е р 1. Окисление двухвалентного железа азотной кислотой в сернокислой среде.

1. Записываем схему реакции и указываем в исходных и конечных продуктах валентность элементов, у которых она меняется:

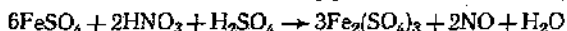


2. Составляем схему перемещения электронов:

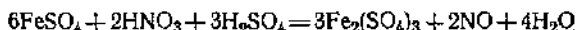


Для балансирования электронов обоих процессов в нашем примере вводим множители 6 для восстановителя и 2 для окислителя.

3. Подставляем найденные коэффициенты в схему реакции:



4. В приведенной схеме не сбалансированы коэффициенты перед формулами серной кислоты и воды. Находим их следующим образом. В получающихся при реакции трех молекулах $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ содержится 9 ионов SO_4^{2-} , тогда как во взятых шести молекулах FeSO_4 их имеется всего 6. Следовательно, в реакции должно участвовать три молекулы H_2SO_4 . После этого легко определить число молекул образовавшейся воды. Подсчитываем число атомов водорода в левой части уравнения. Получается 8. Следовательно, образуются 4 молекулы воды. Записываем уравнение реакции в окончательном виде:



Правильность составленного уравнения проверяется путем подсчета атомов кислорода в правой и левой частях уравнения. В левой части:

$$6 \cdot 4 + 2 \cdot 3 + 3 \cdot 4 = 42;$$

в правой части:

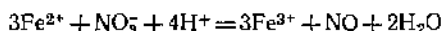
$$3 \cdot 12 + 2 + 4 = 42.$$

Следовательно, уравнение составлено правильно.

Составим то же уравнение в ионной форме.

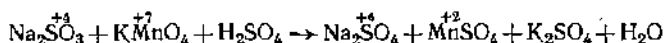
В уравнениях окислительно-восстановительных процессов вещества надо записывать в той форме, в какой они действительно участвуют в реакции. В растворах электролитов реакции протекают между ионами, поэтому для этих веществ правильнее писать урав-

нение окислительно-восстановительной реакции не в молекулярной, а в ионной форме, причем во внимание принимать только те ионы, которые принимают непосредственное участие в реакции. Ионное уравнение реакции окисления двухвалентного железа азотной кислотой в кислой среде будет иметь вид:

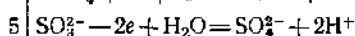
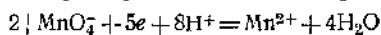


Пример 2. Окисление сернистоокислого натрия перманганатом калия в сернокислой среде.

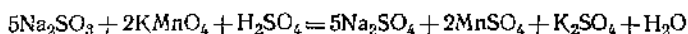
1. Записываем схему реакции, валентность окислителя и восстановителя до и после реакции:



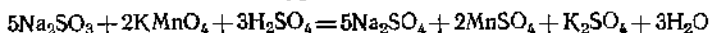
2. Составляем схему перемещения электронов:



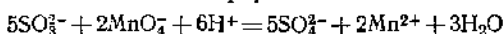
Множители 2 и 5 будут основными коэффициентами в уравнении реакции:



3. Так как для образования иона SO_3^{2-} к каждому иону SO_3^{2-} должно присоединиться по одному иону O^{2-} , то в рассматриваемой реакции, очевидно, должны участвовать три молекулы H_2SO_4 . Составляем окончательное уравнение:

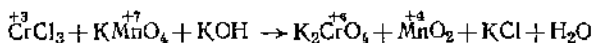


То же уравнение в ионной форме:

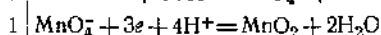
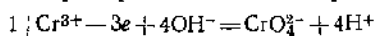


Пример 3. Окисление трехвалентного хрома перманганатом калия в щелочной среде.

1. Записываем схему реакции и валентность элементов, подвергшихся окислению и восстановлению:



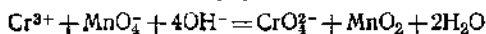
2. Составляем схему перемещения электронов:



Записываем окончательное уравнение:

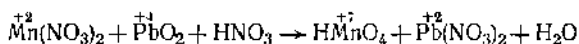


То же уравнение в ионной форме:

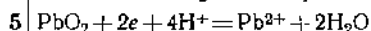
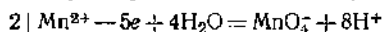


Пример 4. Окисление двухвалентного марганца двуокисью свинца в присутствии азотной кислоты.

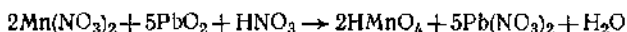
1. Записываем схему реакции и валентность элементов, подвергшихся окислению и восстановлению:



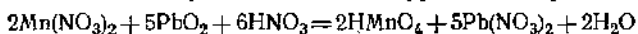
2. Составляем схему перемещения электронов:



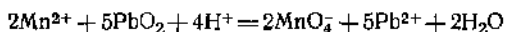
3. Подставляя множители 2 и 5 в качестве коэффициентов, получим:



4. Подберем теперь коэффициенты для HNO_3 и H_2O . В получающихся при реакции пяти молекулах $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ содержится 10 кислотных остатков NO_3^- , тогда как во взятых нами двух молекулах $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ их имеется всего 4. Следовательно, в реакции должно участвовать 6 молекул HNO_3 . Чтобы уравнять число атомов водорода, ставим в правой части уравнения перед формулой воды коэффициент 2. Таким образом, искомое уравнение реакции будет:



То же уравнение в ионной форме:



Итак, пользуясь правилом электронного баланса, целесообразно придерживаться следующего порядка составления уравнений окислительно-восстановительных реакций:

1) составить схему реакции, указав в ней формулы всех вступающих и всех образующихся при реакции веществ;

2) определить валентность всех элементов до и после реакции; написать сверху над соответствующими символами валентности тех элементов, которые ее изменили;

3) составить схему перемещения электронов, уравнивать число теряемых и получаемых электронов и найти коэффициенты для окислителя и восстановителя;

4) подобрать по найденным коэффициентам таковые для всех остальных участвующих в данной реакции веществ;

5) проверить правильность подобранных коэффициентов путем подсчета числа атомов кислорода (иногда другого элемента) в обеих частях уравнения.

Глава VII

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексными соединениями называют определенные молекулярные соединения, при сочетании компонентов которых образуются положительно или отрицательно заряженные сложные ионы, способные существовать как в кристалле, так и в растворах (А. А. Гринберг).

Следовательно, комплексные, или молекулярные, соединения представляют собой более высокую ступень развития материи, чем простые, или атомные, химические соединения. Состав и свойства их не могут быть удовлетворительно объяснены с точки зрения классической теории валентности, которой мы пользуемся при составлении формул соединений, состоящих только из двух атомов. Комплексных соединений имеется чрезвычайно много. Можно с полным основанием утверждать, что комплексообразование представляет собой широко распространенное явление природы. Среди комплексных соединений могут быть как электролиты, так и неэлектролиты. В аналитической химии чаще всего приходится иметь дело с комплексными солями.

§ 21. Строение комплексных соединений

Строение комплексных соединений получило свое объяснение в *координационной теории* А. Вернера (1893), сущность которой сводится к следующему. В молекуле каждого комплексного соединения положительно заряженный ион металла, присоединяющий к себе при образовании комплексного иона противоположно заряженные ионы или полярные молекулы, называется *комплексообразователем*. Ионы и молекулы, непосредственно примыкающие к иону-комплексообразователю, носят название *лигандов*, которые вместе с ним составляют *внутреннюю координационную сферу* комплексного соединения. Остальные ионы, несущие заряд, противоположный комплексному иону, располагаются на большем удалении от иона-комплексообразователя и образуют *внешнюю сферу* комплексного

соединения. Так, например, в комплексной соли $K[Fe(CN)_6]$ комплексообразователем является ион Fe^{2+} , лигандами — ионы CN^- , комплексный ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ составляет внутреннюю координационную сферу, а ионы K^+ — внешнюю сферу. В формулах комплексных соединений комплексный ион обычно заключают в квадратные скобки.

При образовании комплекса ион-комплексообразователь может присоединить различное число лигандов. Наибольшее число лигандов, которое комплексообразователь может связать в комплексе, называют *координационным числом* данного комплексообразователя. Наиболее часто встречаются координационные числа 6, 4 и 2. Один и тот же комплексообразователь в разных соединениях может иметь различные координационные числа. Эти числа зависят от природы и валентности комплексообразователя и от природы лигандов.

Образование комплексных ионов во многих случаях осуществляется за счет электростатического притяжения частиц и их взаимной поляризации. Например, образование комплексной соли $K_2[PtCl_6]$ из $PtCl_4$ и KCl происходит следующим образом. Ион Pt^{4+} , будучи положительно четырехзарядной частицей, создает вокруг себя мощное электрическое поле. Поэтому он может притянуть к себе не 4 иона Cl^- , а столько, сколько их может разместиться вокруг него (принимая во внимание и взаимное отталкивание ионов хлора). В данном случае вокруг комплексообразователя Pt^{4+} может разместиться $6Cl^-$; в результате образуется комплексный ион $[PtCl_6]^{2-}$ с двумя отрицательными зарядами. После притяжения во внешнюю сферу двух положительных ионов K^+ образуется электронейтральная молекула $K_2[PtCl_6]$.

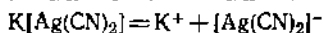
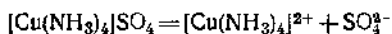
С точки зрения электростатической теории так же просто объясняется и присоединение к комплексообразователю полярных молекул, например H_2O , NH_3 и т. п. Под действием электрического поля комплексообразователя полярные молекулы сначала поворачиваются к нему своими противоположно заряженными полюсами и затем притягиваются, образуя комплексный ион.

Комплексными могут быть как отрицательно заряженные ионы, так и положительно заряженные.

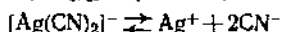
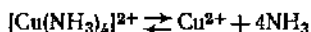
Заряд комплексного иона численно равен суммарному заряду ионов внешней сферы, но имеет противоположный знак. Например, в соединении $K_4[Fe(CN)_6]$ заряд комплексного иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$ равен 4—, так как во внешней сфере находятся четыре положительных однозарядных иона калия, а молекула в целом электронейтральна. В соединении $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ (сернокислый аммикат двухвалентной меди) комплексный ион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ положителен двухвалентен потому, что внешняя сфера состоит из одного отрицательно двухзарядного иона SO_4^{2-} . Если комплексное соединение не имеет внешней сферы, например $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, то оно не является электролитом.

§ 22. Устойчивость комплексных ионов

Комплексные соединения электролитов практически полностью диссоциируют в водных растворах на простой и комплексный ионы:



Следовательно, эти соединения относятся к сильным электролитам. Как показывает опыт, свободные комплексные ионы не являются абсолютно устойчивыми и в свою очередь подвергаются в большей или меньшей степени диссоциации на те частицы, из которых они были образованы:



Диссоциация комплексных ионов подобно диссоциации слабых электролитов представляет собой обратимый процесс, приводящий к равновесному состоянию между комплексными ионами и продуктами их диссоциации. Поэтому такой процесс может быть охарактеризован соответствующей константой равновесия, которая называется *константой нестойкости* комплексного иона ($K_{\text{н}}$). Например, константа нестойкости медно-аммиачного и серебряно-цианистого ионов имеет следующее выражение:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 4,6 \cdot 10^{-14},$$

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1 \cdot 10^{-21}.$$

Экспериментально константы нестойкости определяют различными химическими и физико-химическими методами, позволяющими, не нарушая установившегося равновесия, определять концентрации отдельных компонентов системы. $K_{\text{н}}$ может служить количественной характеристикой способности комплексного иона распасться на компоненты. Чем больше $K_{\text{н}}$, тем менее прочен данный комплексный ион. Наоборот, чем меньше $K_{\text{н}}$, тем более устойчив данный комплекс. По степени прочности различные комплексные ионы сильно отличаются один от другого.

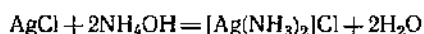
Зная константу нестойкости комплексного иона и произведение растворимости какой-либо малорастворимой соли его комплексообразователя, можно заранее подобрать такой реактив, который, разрушая комплекс, позволит обнаружить входящий в него комплексообразователь.

§ 23. Значение комплексных соединений в анализе

Комплексные соединения играют очень большую роль в качественном и количественном анализе. Так, для обнаружения ионов Fe^{3+} служит раствор комплексной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, реактив на

ионы Fe^{2+} — раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, реактив на ионы K^+ — раствор $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и т. д.

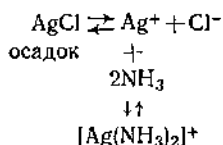
Очень часто образование комплексных соединений применяется с целью растворения осадков. Примером может служить растворение осадка AgCl в NH_4OH . При этом образуется комплексная соль:



Процесс растворения может быть объяснен следующим образом. AgCl несколько растворяется в воде и диссоциирует на ионы Ag^+ и Cl^- . В водном растворе аммиака вследствие обратимости процесса

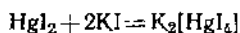


всегда содержатся свободные молекулы NH_3 , которые связывают ионы Ag^+ в слабодиссоциирующий комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Сказанное можно представить такой схемой:



В результате концентрация ионов Ag^+ в растворе понижается и произведение $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ становится меньше PR_{AgCl} . Это и является причиной растворения осадка.

Рассмотрим растворение осадка HgI_2 в растворе KI , сопровождающееся реакцией:



Если на раствор растворимой соли ртути действовать чрезмерным избытком раствора KI , то образующийся вначале осадок HgI_2 не увеличивается (действие одноименного иона, стр. 34), а уменьшается. Это связано, как мы только что убедились, с образованием легкорастворимой в воде комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

Таким образом, получая осадки, надо иметь в виду, что в некоторых случаях увеличение количества осадка возможно при добавлении избытка лишь определенного количества осаждающего реактива: превышение этого количества приводит к увеличению растворимости.

Явление комплексообразования часто используется в анализе, чтобы подавить влияние одних ионов, мешающих открытию других. Этот прием называют *маскировкой мешающих ионов*. Связывая какой-либо ион в прочный комплексный ион, мы тем самым понижаем его

концентрацию настолько сильно, что он не мешает открытию других ионов.

Пример. При открытии ионов Cd^{2+} в присутствии Cu^{2+} последние маскируют с помощью цианистого калия KCN, который с ионами Cu^{2+} дает прочный комплекс $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$.

В качестве маскирующих веществ применяют соли щелочных металлов и аммония следующих кислот: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HCN, HF, H_3PO_4 . Известны также и другие маскирующие комплексообразователи.

Глава VIII

КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

§ 24. Коллоидные растворы

В практике химического анализа нередки случаи, когда получающиеся в реакции труднорастворимые соединения переходят в коллоидное состояние и потому осаждаются не полностью. С таким явлением мы встречаемся, например, при осаждении катионов третьей аналитической группы в виде сернистых соединений и гидратов окислов металлов. Образование коллоидных растворов в процессе анализа в большинстве случаев играет отрицательную роль, так как затрудняет многие химические операции (осаждение, фильтрование, промывание осадков). Чтобы уметь предупредить возможность образования коллоидов, рассмотрим некоторые свойства коллоидных систем.

Системы, в которых одно вещество равномерно распределено в среде другого в виде очень мелких частиц, называются *дисперсными системами*. Распределенное вещество называется *дисперсной фазой*, а среда, в которой распределена дисперсная фаза, — *дисперсионной средой*. Дисперсные системы с размером частиц дисперсной фазы от 100 до 1 мкм называются *коллоидными растворами*, или *золями*. Из коллоидных систем наибольшее значение для химика-аналитика имеют *гидрозоли*, т. е. водные коллоидные растворы.

Частицы коллоидных растворов не могут быть обнаружены с помощью обычного микроскопа, но видимы в ультрамикроскоп, а также хорошо наблюдаются с помощью электронного микроскопа.

В отличие от грубодисперсных быстрооседающих суспензий частицы коллоидных растворов свободно проходят через поры бумажных, стеклянных и керамических фильтров, но задерживаются так называемыми *ультрафильтрами*, изготавливаемыми из коллодия, пергамента и других материалов. Следовательно, коллоидные растворы — микрогетерогенные системы.

Коллоидные частицы находятся в состоянии броуновского движения и вследствие этого под действием силы тяжести не осе-

дают. Они равномерно распределены по всему объему растворителя. Но так как общая поверхность коллоидных частиц очень велика, а свободная поверхностная энергия системы стремится к уменьшению, то коллоидные частицы при столкновениях должны слипаться. Однако коллоидные системы довольно устойчивы и процесс слипания коллоидных частиц сам по себе протекает очень медленно. Объясняется это наличием у всех коллоидных частиц одного зolia одноименных электрических зарядов, которые препятствуют столкновению и слипанию их в более крупные агрегаты. Заряды на поверхности коллоидных частиц возникают за счет адсорбции находящихся в растворе катионов или анионов; у одних коллоидных систем все частицы оказываются заряженными положительно, у других — отрицательно.

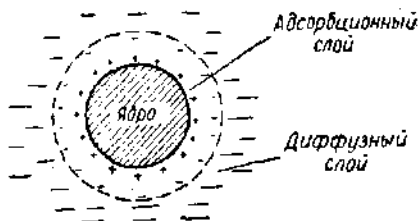


Рис. 3. Схема строения мицеллы

Строение коллоидных частиц, стабильность которых обусловлена наличием ионных слоев (так называемых *гидрофобных зольей*), представляется в настоящее время в следующем виде.

Коллоидная частица состоит из нерастворимого ядра, на поверхности которого адсорбированы стабилизирующие ионы. Эти ионы и сообщают ей заряд. Поэтому их называют *потенциалопределяющими ионами*. Второй слой ионов противоположного знака находится в растворе вокруг частицы и имеет диффузное строение. Эти ионы называются *противоионами*. Ядро вместе с окружающим его двойным электрическим слоем и составляет электронейтральную коллоидную частицу, называемую *мицеллой*. Образование двойного электрического слоя обеспечивает электростатическое взаимодействие коллоидных частиц с растворителем, что и стабилизирует коллоидный раствор. Строение мицеллы гидрофобного зolia схематически показано на рис. 3.

Среди неорганических коллоидных систем встречаются и такие, устойчивость зольей которых определяется главным образом не адсорбцией ионов, а поверхностной гидратацией, т. е. адсорбцией воды. Такие коллоиды называются *гидрофильными*. Гидрофильные золи образуют кремниевая кислота, гидрат окиси алюминия и др.

Гидрофобные золи, стабилизированные ионными слоями, можно превратить в более крупные частицы. Процесс укрупнения коллоидных частиц, завершающийся выпадением вещества в осадок, называется *коагуляцией*. Вызвать коагуляцию коллоидного раствора можно, прибавив к нему небольшое количество какого-либо электролита, причем коагулирующее действие преимущественно оказывают противоположно заряженные ионы (по отношению

к зарядам коллоидных частиц), особенно многовалентные. При коагуляции коллоидов электролитами происходит уменьшение заряда и сжатие двойного электрического слоя вокруг коллоидных частиц (Б. Дерягин). Вследствие этого коллоидные частицы имеют возможность сблизиться; при достаточно малых расстояниях энергия их взаимного притяжения, обусловленная вандерваальсовыми силами, становится больше энергии броуновского движения частиц. Этот момент и соответствует коагуляции коллоидных частиц.

Гидрофильные коллоиды коагулируют от добавления концентрированных растворов электролитов или какого-либо дегидратирующего растворителя, например спирта. Коагуляция гидрофильных коллоидов концентрированными растворами электролитов называется *высаливанием*.

В химическом анализе в качестве коагулянтов обычно пользуются аммонийными солями и кислотами, которые при прокаливании осадков улетучиваются. Во многих случаях осаждение ведут при нагревании, что также способствует коагуляции коллоидного раствора и более полному выделению из раствора осаждаемого вещества.

Коллоидные растворы образуются не только в момент получения осадков, но и во время их промывания. Обычно это происходит под конец промывания, когда в осадке остается лишь незначительное количество коагулирующих ионов. Вследствие этого происходит увеличение толщины двойного электрического слоя и переход частицы в золь. Такой переход коллоидных частиц из осадка в золь называется *пептизацией*. Для предупреждения пептизации некоторые осадки промывают не чистой водой, а растворами электролитов — обычно какой-либо соли аммония.

Часть вторая

Качественный анализ

Глава IX

МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

§ 25. Реакции сухим и мокрым путем

Качественный анализ веществ или их смесей можно проводить *сухим и мокрым путем*. При исследовании сухим путем анализируемое вещество берут в твердом виде и подвергают различным испытаниям: нагревают, сплавляют с другими веществами, прокаливают на угле и т. д. По результатам испытаний судят о наличии искоемых элементов. Например, если данное вещество окрашивает несветящееся пламя горелки в ярко-желтый цвет, то это указывает на присутствие натрия в исследуемом веществе. Если при сплавлении испытуемого вещества с бурой $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или кислой фосфорнокислой солью аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получаются стекловидные шарики, окрашенные в зеленый цвет, то это признак присутствия хрома.

Все же следует отметить, что реакции сухим путем в качественном анализе являются вспомогательными и применяются главным образом для предварительного испытания веществ. Главную роль играют реакции мокрым путем, происходящие между веществами в водных растворах. Поэтому исследуемое вещество должно быть предварительно растворено. В качестве растворителей употребляют чаще всего дистиллированную воду и кислоты (больше всего HCl и HNO_3) и реже другие жидкости, например царскую водку (смесь из 3 объемов концентрированной HCl и 1 объема концентрированной HNO_3), растворы щелочей и др. Одни вещества легко растворяются при обыкновенной температуре, другие приходится нагревать.

Так как подавляющее большинство неорганических веществ в растворах диссоциировано, то при анализе практически определяются не элементы вообще, а ионы. Поэтому качественный анализ

разделяется на анализ (открытие, обнаружение) катионов и анализ анионов.

Основой качественного анализа мокрым путем служат такие реакции, которые сопровождаются каким-либо характерным явлением, легко воспринимаемым органами чувств, а именно: образование осадка с характерной окраской или формой кристаллов; образование окрашенного растворимого соединения; выделение газа с характерным запахом или цветом. Если газ бесцветен и без запаха, то он может быть обнаружен реакцией взаимодействия с другим веществом, в результате которой образуется осадок или окрашивается раствор. Реактивы, вызывающие подобного рода легко наблюдаемые явления, называются *характерными реактивами*, а сами реакции — *характерными реакциями*.

Рассмотрим несколько характерных реакций.

1. Если в раствор соли Fe^{3+} (например FeCl_3) влить раствор роданистого калия KCNS , то жидкость окрасится в кроваво-красный цвет вследствие образования окрашенной растворимой соли $\text{Fe}(\text{CNS})_3$. По окраске заключают о присутствии в исследуемом растворе трехвалентного железа. Следовательно, KCNS — характерный реактив на ион Fe^{3+} ; описанная реакция — характерная реакция для обнаружения иона Fe^{3+} .

2. Если в раствор угольной соли (например K_2CO_3) влить соляную кислоту, то будут с шипением выделяться пузырьки газа CO_2 . По выделению этого газа заключают о присутствии в неизвестном веществе угольных солей. Поэтому действие кислоты на угольные соли — характерная реакция для их обнаружения.

В качественном анализе наиболее часто применяют реакции, сопровождающиеся образованием осадков. Как известно, осадок появляется в тех случаях, когда при химическом взаимодействии образуется труднорастворимое в воде вещество. Если, например, к раствору BaCl_2 прибавить разбавленную H_2SO_4 , то образуется белый кристаллический осадок BaSO_4 , не растворимый в едких щелочах и кислотах. Поэтому серная кислота — реактив на соли бария.

§ 26. Условия выполнения и чувствительность реакций

Каждая химическая реакция может протекать только в строго определенных условиях. В большинстве случаев, чтобы реакция протекала в нужном направлении, необходимо создать определенную реакцию среды — щелочную, кислую или нейтральную. Если не соблюсти требуемых условий, то реакция может или совсем не пойти, или пойти в нежелательном направлении.

Иногда приходится принимать во внимание различные свойства образующихся соединений. Например, если соединение трудно растворимо в холодной воде, но легко растворяется в горячей, то,

чтобы получить его в виде осадка, реакцию надо проводить без нагревания или, как говорят, *на холоду*.

Применяемые в анализе реакции должны быть достаточно чувствительными. Чем чувствительнее реакция, тем при меньшем содержании вещества оно может быть обнаружено. *Чувствительность реакции* характеризуется открываемым минимумом вещества и его минимальной концентрацией. Чувствительность выражают *предельной концентрацией* или *предельным разбавлением*.

Открываемым минимумом называется наименьшее количество вещества, которое еще может быть открыто данной реакцией. Количество это выражают не в граммах, а в микрограммах ($\mu\text{г}$), или гаммах (γ):

$$1 \text{ мкг} = 1\gamma = 10^{-6} \text{ г} = 10^{-3} \text{ мг}$$

Предельной концентрацией называется та наименьшая концентрация вещества в растворе, при которой данная реакция еще дает положительный результат. Предельная концентрация выражается отношением единицы веса определяемого вещества к весу или объему растворителя, например 1 : 1 000 000. Если концентрация определяемого элемента будет меньше минимальной, обнаруживаемой данным реактивом, то реакция не дает положительного результата.

Таким образом, *реакция тем чувствительнее, чем меньше открываемый минимум, т. е. чем меньше предельная концентрация вещества*.

Чувствительность реакции изменяется в присутствии посторонних веществ. Поэтому предварительное отделение или маскирование посторонних ионов повышает чувствительность реакции.

§ 27. Дробный и систематический ход анализа

Качественный анализ веществ или их смесей был бы прост, если бы на каждый ион имелась своя *специфическая реакция*, т. е. реакция, свойственная только данному иону. В таком случае, пользуясь специфическими реакциями, можно было бы открывать любой ион непосредственно в пробе исследуемой смеси, независимо от присутствия в ней других ионов. Открытие ионов специфическими реакциями в отдельных пробах всего исследуемого раствора в любой последовательности называется *дробным анализом*.

Однако подобного рода специфических реакций, позволяющих с полной уверенностью обнаружить интересующий нас ион в присутствии всех других, известно не так много. Поэтому при анализе смеси ионов большей частью пользуются так называемым *систематическим ходом анализа*.

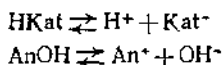
Систематический ход качественного анализа заключается в том, что смесь ионов с помощью особых групповых реактивов предварительно разделяют на отдельные группы. Из этих групп каждый

ион выделяют в определенной последовательности, а потом уже открывают характерной для него аналитической реакцией. Следовательно, в систематическом ходе анализа применяют не только реакции открытия отдельных ионов, но также и реакции отделения их друг от друга.

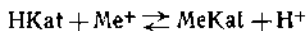
Реактивы, позволяющие в определенных условиях разделять ионы на аналитические группы, называются *групповыми*. Последовательное применение групповых реактивов представляет большие удобства для анализа, так как позволяет производить разделение сложных смесей катионов на ряд более простых. Кроме того, если какой-либо групповой реактив не дает осадка с исследуемым раствором, то это может служить указанием на отсутствие данной группы катионов и, таким образом, исключает необходимость испытаний на отдельные ионы этой группы.

Систематический ход анализа применяют главным образом для открытия катионов. Что же касается анионов, то для них еще нет достаточно удовлетворительной схемы систематического хода анализа; поэтому их определяют в основном дробным анализом. Однако не следует систематический ход анализа противопоставлять дробному. Оба эти метода взаимно дополняют друг друга; нередко при дробном анализе тот или иной ион открывают в анализируемом растворе после предварительного отделения всех мешающих ионов.

В настоящее время для разделения ионов успешно применяют *ионообменную хроматографию*, осуществляемую с помощью ионообменивающих сорбентов (*ионитов*). Иониты это высокомолекулярные соединения, изготовляемые на основе фенола или стирола. По своему характеру они кислоты или основания, которые при диссоциации образуют ионы высокомолекулярного радикала и водорода или гидроксила:

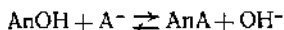


Иониты не растворимы в воде и обладают свойством обменивать свои ионы на ионы анализируемого раствора. Среди них различают *катиониты*, обменивающиеся с раствором катионами, и *аниониты*, способные к анионному обмену. Процесс катионного обмена схематически можно представить так:



где Me^+ — катион, присутствующий в растворе.

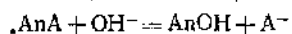
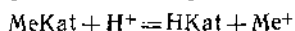
Подобно этому процесс анионного обмена протекает по схеме



где A^- — анион, находящийся в анализируемом растворе.

Ионный обмен происходит в эквивалентных количествах и подчиняется закону действующих масс.

Наша промышленность выпускает разнообразный ассортимент ионитов. Из них чаще всего применяют катиониты КУ-1, КУ-2, СБС и аниониты АН-2Ф, ЭДЭ-10П, АВ-16, АВ-17. Иониты после употребления легко регенерируются пропусканием кислоты через MeKat и пропускание раствора щелочи через AnA:



Метод ионообменной хроматографии весьма перспективен и находит применение в самых разнообразных областях науки, техники и химического анализа. Им пользуются для выделения примесей и получения химически чистых препаратов, для концентрирования веществ из очень разбавленных растворов, для извлечения следов различных металлов (например меди, хрома, молибдена, вольфрама) из промышленных вод, для смягчения и полной деминерализации воды и т. д. В медицине иониты нашли применение для определения общей концентрации электролитов в кровяной сыворотке, для получения ионитного молока, в качестве лекарственных препаратов при лечении различных желудочно-кишечных заболеваний и т. д.

Метод ионообменной хроматографии широко применяется в количественном анализе для разделения и количественного определения некоторых катионов при их совместном присутствии в растворе (как, например, ионов железа и алюминия), для определения содержания солей в растворе и др.

§ 28. Макро-, полумикро- и микроанализ

В зависимости от количества вещества, которое берут для анализа, различают: макроанализ, микроанализ и полумикроанализ. В макроанализе для исследования берут 0,5—1 г сухого вещества, содержащегося в 25—30 мл раствора. Все аналитические реакции выполняют в пробирках емкостью 15—20 мл с 2—5 мл исследуемого раствора. Поэтому этот метод анализа часто называют «пробирочным анализом».

В микроанализе для исследования берут 1—2 мг сухого вещества или несколько капель раствора. Используют высокочувствительные реакции и проводят их на фильтровальной бумаге, предметном стекле и фарфоровой пластинке с одной-двумя каплями анализируемого раствора. Этот прием называют *капельным методом*, предложенным Н. А. Тананаевым. Результат анализа устанавливают по цвету полученного на фильтровальной бумаге пятна и по характерному окрашиванию раствора или осадка, полученного на капельной пластинке. Часто о присутствии в исследуемом растворе какого-либо элемента судят по форме образующихся кристаллов. Кристаллы, полученные на предметном стекле, рассматривают под микро-

скопом. Эта разновидность микроанализа называется *микрористаллоскопическим методом*.

Полумикроанализ занимает промежуточное положение между макро- и микроанализом. Для выполнения анализа этим методом берут около 0,1 г исследуемого вещества. Используют те же реакции, что и в макроанализе, но проводят их в пробирках меньшего размера.

Несомненное преимущество полумикроанализа — быстрота получения результатов. Кроме того, методика и приемы полумикроанализа приучают студента к аккуратности в работе и к точной дозировке реактивов.

§ 29. Аналитическая классификация катионов

Как уже было сказано, при систематическом ходе анализа все катионы делятся на аналитические группы по отношению к групповым реактивам. Если на исследуемый раствор с большим количеством катионов последовательно действовать групповыми реактивами, то все катионы могут быть выделены из раствора в виде отдельных групп. Следовательно, *аналитической группой катионов называется такая их группа, которая при определенных условиях осаждается из общей их смеси групповым реактивом*. Отсюда следует, что аналитическая классификация катионов зависит от тех веществ, которые применяются в качестве групповых реактивов.

Принятое в настоящей книге деление катионов на аналитические группы основано на применении следующих групповых реактивов: сероводорода в кислой среде, сернистого аммония и углекислого аммония. Указанные реактивы позволяют разделить все катионы на пять аналитических групп:

первая группа: K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} ; группового реактива, осаждающего все катионы этой группы, нет;

вторая группа: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} (изучение катионов Sr^{2+} программой медицинских вузов не предусмотрено). Ни сероводород, ни сернистый аммоний осадка с этими ионами не дают; групповой реактив, осаждающий их, — углекислый аммоний; ~~или~~

третья группа: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} (изучение катионов Ni^{2+} и Co^{2+} программой медицинских вузов не предусмотрено). Сероводород в кислой среде не дает осадка с ними; групповой реактив, осаждающий их, — сернистый аммоний в нейтральной или слабощелочной среде; ~~или~~

четвертая группа: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} (изучение катионов Cd^{2+} программой медицинских вузов не предусмотрено); осаждаются они сероводородом в кислой среде. Четвертая группа подразделяется на две подгруппы в связи с различной растворимостью хлористых солей. *Первая подгруппа*: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , хлористые соли которых не растворимы в воде и осаж-

даются от HCl . *Вторая подгруппа:* Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , хлористые соли которых растворимы в воде и не осаждаются от HCl . Групповые реактивы: HCl — для первой подгруппы и H_2S в солянокислой среде — для второй подгруппы;

п я т а я г р у п п а: As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} . Все они осаждаются сероводородом в кислой среде. В отличие от сернистых соединений катионов четвертой группы, которые не растворяются в многосернистом аммонии, сернистые соединения катионов пятой аналитической группы в нем растворимы вследствие образования так называемых сульфосолей. Групповой реактив — многосернистый аммоний.

Приведенная классификация катионов получила название сероводородной, а систематический метод анализа по этой классификации называется сероводородным методом. Основные положения этой классификации были приняты еще основателем преподавания аналитической химии в России Н. А. Меншуткиным. Хотя классификация была установлена чисто эмпирически, однако, как теперь доказано, аналитические свойства ионов в растворе являются функцией положения соответствующих элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. Следовательно, зная положение элемента в периодической системе, можно заранее определить свойства образуемых им ионов, предсказать отношение этих ионов к реактивам и свойства образующихся соединений.

Мы ограничимся рассмотрением только наиболее характерных представителей катионов каждой аналитической группы. Это обстоятельство значительно упрощает систематический ход анализа катионов.

Глава X

АППАРАТУРА И ТЕХНИКА КАЧЕСТВЕННОГО ПОЛУМИКРОАНАЛИЗА

§ 30. Химическая посуда

Приводим описание применяемой в качественном полумикроанализе посуды и аппаратуры, а также техники выполнения отдельных операций.

Пробирки. Для выполнения реакций применяются цилиндрические или конические пробирки (рис. 4). Коническая пробирка очень удобна для отделения образующегося при реакции осадка от раствора центрифугированием. Она удобна еще и потому, что в суженном ее конце осадок собирается более толстым слоем, что представляет большое удобство для изучения его внешнего вида (формы кристаллов, цвета, вида и т. п.).

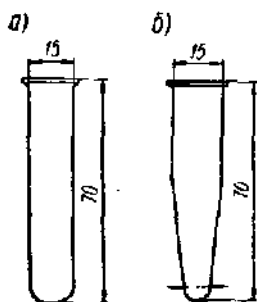


Рис. 4. Пробирки: а — цилиндрическая; б — коническая для центрифугирования (размеры в мм).

Пробирки держат в небольшом штативе, который может быть изготовлен из дерева или пластмассы (рис. 5).

Стаканы и колбы. Для выполнения реакций со сравнительно небольшими объемами растворов, а также для нагревания растворов до кипения применяют маленькие стаканы или колбы на 5—10 мл. Вместо указанных стаканов или колб для той же цели можно применять обычные пробирки емкостью 15—17 мл, а также обычные фарфоровые тигли.

Часовые стекла. Реакции можно выполнять и на часовом стекле. Им очень удобно пользоваться для обнаружения газообразных продуктов реакций, дающих с реактивами окрашенные соединения. Поступают так: смоченную реактивом полоску фильтровальной бумаги прикрепляют к вогнутой поверхности часового стекла. Затем этим стеклом накрывают другое часовое стекло, на котором

находится реакционная смесь, выделяющая обнаруживаемый газ (рис. 6).

Капельные пластинки (рис. 7). Реакции с одной каплей раствора очень хорошо выполнять на фарфоровой пластинке с углублениями.

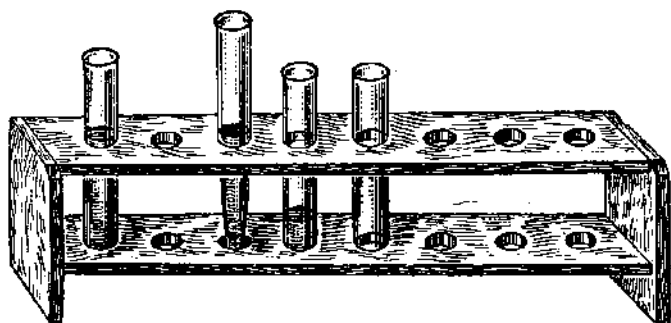


Рис. 5. Штатив для пробирок

Особенно такие пластинки удобны для получения окрашенных соединений. На белом фоне фарфора окраска получаемого соединения особенно заметна. При получении белых осадков обычно пользуются фарфоровыми пластинками, окрашенными в черный цвет, или стеклянными пластинками, помещенными на черную бумагу.

Капельные пипетки. Пипетки (рис. 8) применяются для отделения раствора от осадка после центрифугирования, для отбора и прибавления реактивов, для промывания осадков и т. д. Пипетка, применяемая для прибавления реакти-

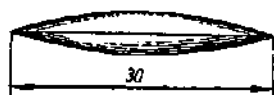


Рис. 6. Газовая камера

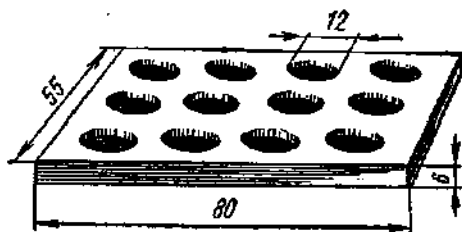


Рис. 7. Фарфоровая пластинка для капельных реакций

вов, представляет собой стеклянную трубку диаметром 4—5 мм и длиной 125—140 мм. Конец такой пипетки оттянут в виде капилляра диаметром 1,5 мм и длиной 25—40 мм. Кончик капилляра слегка оплавлен. Для каждого реактива применяется отдельная пипетка. Поэтому в распоряжении работающего должен находиться достаточный запас пипеток. Они должны содержаться в надлежащей чистоте.

Для перемешивания растворов необходимо иметь палочки диаметром 3 мм и длиной 60—70 мм. Конец палочки оттянут и оплавлен в виде небольшого шарика (рис. 9).

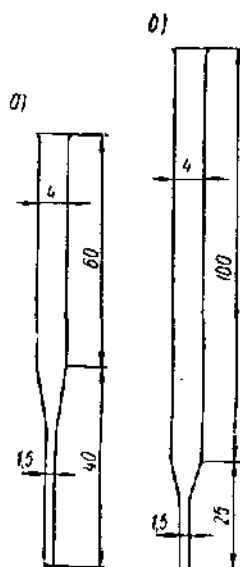


Рис. 8. Капельные пипетки: а — для отделения раствора от осадка в центрифужной пробирке; б — для прибавления реактива (размеры в мм)



Рис. 9. Стеклянная палочка для перемешивания (размеры в мм)



Рис. 10. Фарфоровая чашка

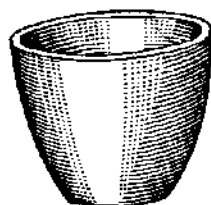


Рис. 11. Тигли

Фарфоровая посуда. Для нагревания и выпаривания растворов, растворения и прокаливания осадков и т. п. применяются фарфоровые чашки (рис. 10) и фарфоровые тигли (рис. 11). Фарфоровые чашки могут с успехом заменяться обычными фарфоровыми тиглями.

§ 31. Техника выполнения важнейших операций

Осаждение растворами реактивов. Для получения осадков с целью разделения или обнаружения элементов употребляются чаще всего центрифужные пробирки. Осаждение производят следующим способом. В пробирку помещают необходимое количество капель исследуемого раствора. Если требуется, раствор нагревают на водяной бане, после чего медленно, по каплям, прибавляют из капиллярной пипетки (см. рис. 8, б) необходимое количество реактива. После каждой капли реактива раствор рекомендуется тщательно перемешивать тонкой стеклянной палочкой.

В некоторых случаях образующийся осадок частично переходит в коллоидное состояние, в результате чего раствор над осадком остается мутным даже после центрифугирования. В таком случае, чтобы вызвать коагуляцию (стр. 57), содержимое пробирки рекомендуется еще несколько минут нагревать на водяной бане или добавить электролит-коагулятор.

Если осадок получают с целью разделения ионов, то обязательно надо сделать пробу на полноту осаждения. Для этого осадку дают отстояться или, что значительно быстрее, отцентрифугируют его (см. ниже). При центрифугировании осадок опускается на дно, а над ним остается прозрачная жидкость (центрифугат). Если прибавленная затем капля осаждающего реактива не вызывает помутнения прозрачного раствора над осадком, значит полнота осаждения достигнута. Полнота осаждения обычно достигается прибавлением некоторого избытка осаждающего реактива. Слишком большой избыток осадителя часто, наоборот, увеличивает растворимость осадка вследствие образования комплексных соединений (стр. 51).

Если осаждение производится на фарфоровой пластинке, то капля исследуемого вещества смешивается с каплей реактива в углублении пластинки.

Осаждение сероводородом. H_2S для работы полумикрометодом получают в приборе А. Н. Дементьева (рис. 12). Этот прибор представляет собой U-образную трубку с двумя шаровидными расширениями. В суженную часть правого колена вставляют кружок медной сетки (или медную пластинку с отверстиями), на него помещают кусочки сернистого железа FeS . Через левое колено в прибор наливают разбавленную (1 : 1) соляную кислоту до тех пор, пока

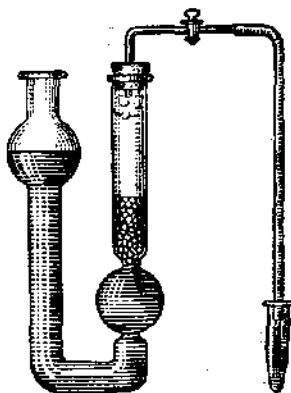
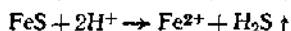
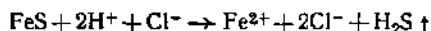


Рис. 12. Прибор для получения сероводорода

кусочки сернистого железа полностью покрываются ею. Между HCl и FeS происходит реакция:



Если кран газоотводной трубки закрыт, то в правом колене от выделяющегося H_2S развивается давление, которое вытесняет соляную кислоту в левое колено прибора. Таким образом, FeS перестает соприкасаться с кислотой — выделение H_2S прекращается.

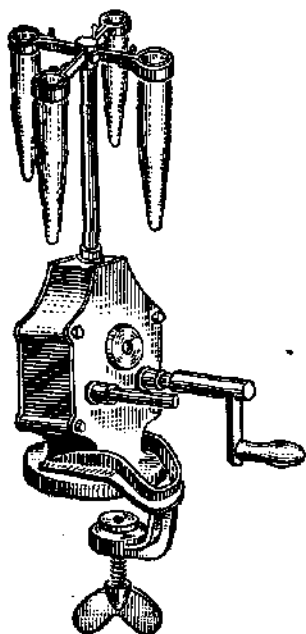


Рис. 13. Ручная центрифуга

Если открыть кран, кислота снова придет в соприкосновение с сернистым железом, и реакция возобновится. В верхнюю часть правого колена прибора вставляют тампон из ваты или марли для фильтрования выделяющегося сероводорода. Прибор Дементьева укрепляется в зажиме обыкновенного лабораторного штатива.

Осаждение сероводородом производят следующим образом. В пробирку наливают 1—2 мл исследуемого раствора и добавляют требуемое количество HCl . Полученный раствор нагревают на водяной бане до $70\text{--}80^\circ\text{C}$. В нагретый раствор вставляют (неглубоко) стеклянную трубку с капилляром длиной 30—40 мм, соединенную резиновой трубкой с прибором Дементьева, и начинают пропускать H_2S с такой скоростью, чтобы пузырьки газа можно было сосчитать. Пропускают H_2S 1—2 мин, после чего выделившемуся осадку дают осесть на дно пробирки. Затем капилляр опять погружают в прозрачную жидкость над осадком и снова пропускают H_2S около

30 сек. Если муть не появляется, осаждение можно считать полным. Если же снова наблюдается помутнение, значит полнота осаждения не достигнута — нужно пропускать H_2S еще 1 мин. После того как раствор отстоится и жидкость над осадком станет прозрачной, снова производят пробу на полноту осаждения.

Сероводород очень ядовит, поэтому работать с ним необходимо в вытяжном шкафу.

Центрифугирование. В полумикрометоде для отделения осадка от раствора чаще всего пользуются центрифугированием. Для этой цели применяют ручные (рис. 13) и электрические центрифуги. Последние более удобны.

Осадок под влиянием центробежной силы, развивающейся от быстрого вращения пробирки в центрифуге, отбрасывается на дно пробирки, а над ним остается прозрачный раствор (центрифугат). Коническую пробирку с мутным раствором помещают в одну из металлических гильз центрифуги. В противоположную гильзу вставляют для равновесия такую же пробирку с равным объемом воды. Необходимо следить, чтобы гильзы при вращении были нагружены равномерно, иначе центрифуга быстро изнашивается.

Во время работы электрическая центрифуга может развивать скорость до 2000 об/мин. Поэтому во избежание несчастных случаев она снабжена металлическим кожухом. Прибор этот дорогой, с ним следует обращаться умело и бережно. Центрифугирование обычно продолжается 1—2 мин. Слишком длительное центрифугирование бесполезно. Оно лишь удлиняет продолжительность анализа и быстро изнашивает центрифугу.

Как только центрифугирование закончено, отделяют прозрачный раствор (центрифугат) от осадка. Поступают так. Осторожно погружают в прозрачный раствор капилляр пипетки (см. рис. 8, а) и медленно переводят пробирку в наклонное положение; пипетка должна опираться о край пробирки (рис. 14).

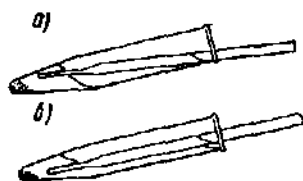


Рис. 14. Отделение центрифугата от осадка: а — правильно; б — неправильно

Под действием капиллярных сил пипетка заполняется раствором. По мере заполнения капилляр медленно приближают к осадку, причем кончик его должен все время находиться в растворе и не касаться осадка. Как только раствор перестанет поступать в пипетку, ее закрывают указательным пальцем правой руки, вынимают из пробирки и раствор переносят в другую чистую пробирку. При некотором навыке описанным способом можно почти полностью отделить раствор от осадка. При отборе раствора капилляром необходимо избегать взмучивания осадка с тем, чтобы он не попал в пипетку. Если это произойдет и полученный раствор окажется мутным, его надо повторно отцентрифугировать и снова отобрать прозрачный раствор.

Фильтрование. Иногда в полумикрометод для отделения жидкости от осадка пользуются фильтрованием (при макрометод применяют только фильтрование). Фильтровать можно различными способами.

1. Для фильтрования небольших количеств жидкости можно применять пипетку с надетым на нее резиновым колпачком, позволяющим путем сдавливания его между пальцами набирать жидкость в пипетку. Поступают так. В оттянутый конец пипетки плотно вставляют маленький тампон ваты (часть ваты должна выдаваться

наружу, чтобы было удобно вынуть ее). Затем пипетку погружают в жидкость и медленно засасывают в нее отделяемый от осадка раствор. После этого вынимают тампон из пипетки и выпускают раствор в специально предназначенную для него пробирку.

2. Отделить осадок от раствора можно фильтрованием через бумажный фильтр в приборе, изображенном на рис. 15. Фильтру-

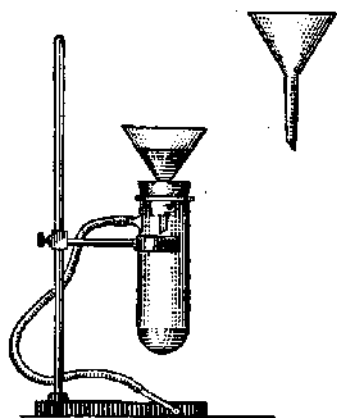


Рис. 15. Прибор для фильтрования

емую жидкость вместе с осадком переносят на фильтр. Для ускорения фильтрования создают в приборе разрежение, отсасывая воздух через резиновую трубку ртом или резиновой грушей. Фильтрат собирают непосредственно в прибор или во вставленную в него пробирку меньшего размера.

Фильтрованием через бумажный фильтр пользуются в тех случаях, когда осадок плохо центрифугируется. Фильтр необходимо выбрать подходящих размеров и правильно подогнать его к воронке. Величина фильтра определяется, с одной стороны, количеством осадка, с другой — размерами воронки. Рекомендуются такие раз-

меры фильтра, чтобы осадок занимал не больше половины его высоты. Для фильтра вырезают с таким расчетом, чтобы его сторона была примерно в два раза больше диаметра воронки. Квадрат складывают вчетверо, как

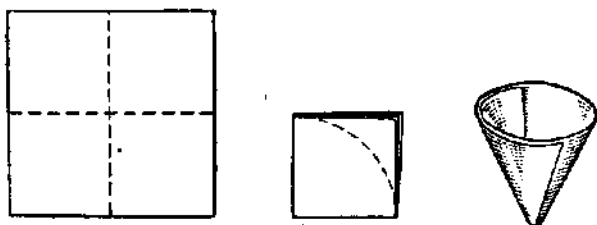


Рис. 16. Приготовление фильтра

показано на рис. 16. Сложенный квадрат обрезают по дуге окружности так, чтобы получился сектор. Отделив в полученном секторе один листок от трех остальных, превращают его в конусообразную бумажную воронку, которую вкладывают в стеклянную воронку.

Правильно подобранный фильтр плотно прилегает к стенкам воронки. Если он прилегает неплотно, его вынимают и переделывают складку так, чтобы, будучи снова вложен в воронку, фильтр

плотно прилегал к ней. Уложив фильтр в воронку, смачивают его верхнюю часть водой и прижимают пальцем бумагу к стенке так, чтобы между стеклом и фильтром не оставалось воздуха. Край фильтра должны быть приблизительно на 0,5 см ниже верхнего среза воронки. Стекло воронки выше фильтра должно быть всегда сухим, иначе при сливании жидкости и осадка на фильтр частички осадка вследствие капиллярности поднимутся выше и могут перейти через край. Во избежание разбрызгивания фильтруемую жидкость осторожно сливают на фильтр по стеклянной палочке.

Промывание осадков. После того как осадок отделен от раствора его обязательно нужно промыть. Непромытый осадок всегда загрязнен ионами других имевшихся в растворе веществ. Поэтому без промывания осадка нельзя достигнуть полного разделения соответствующих ионов, а следовательно, нельзя получить правильных результатов анализа.

Промывание осадка, полученного центрифугированием, обычно производится в той же пробирке, в которой производилось осаждение. Для этого к осадку прибавляют около 1,5 мл промывной жидкости и содержимое пробирки хорошо перемешивают стеклянной палочкой с шариком на конце. Смесь снова центрифугируют, прозрачный раствор как можно полнее удаляют капиллярной пипеткой и выбрасывают. В большинстве случаев достаточно повторить эту операцию 2—3 раза, чтобы промывание считать законченным.

Осадок на фильтре промывают после того, как фильтрат удален из прибора. Пользуются обычно горячей дистиллированной водой или разбавленным раствором аммонийной соли, например NH_4Cl . Дистиллированную воду или другую жидкость для промывания наливают в промывалку (рис. 17).

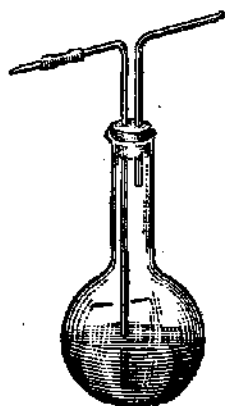


Рис. 17. Промывалка

Осадок на фильтре промывают следующим способом. Ртом выдувают воздух через короткую трубку промывалки и тонкую струю жидкости из оттянутого конца длинной трубки направляют на фильтр так, чтобы она попала не в середину воронки (в этом случае происходит разбрызгивание), а на часть фильтра, не занятую осадком. После этого обводят струей весь фильтр, стараясь смыть осадок с его стенок в вершину конуса.

Наполнив воронку промывной жидкостью до уровня на 0,5 см ниже края фильтра, дают стечь всей жидкости. После этого приливают новую порцию промывной жидкости. Каждую следующую порцию приливают на фильтр лишь после того, как предыдущая полностью стекла с него. При таком способе промывание значительно ускоряется. Обычно двух-трех промываний бывает

достаточно. Промывные воды по окончании промывания выбрасывают.

Растворение осадков. Промытый осадок растворяют далее в соответствующем реактиве. Растворение производят в фарфоровых чашках, тиглях и пробирках. Растворять следует медленно, для чего растворитель приливать не сразу, а понемногу. Смесь осадка и растворителя рекомендуется тщательно перемешивать стеклянной палочкой. Часто для ускорения растворения смесь осадка и растворителя нагревают на водяной бане.

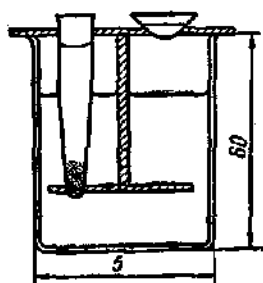


Рис. 18. Водяная баня (размеры в мм)

Если осадок находится на фильтре, то для перевода в раствор его можно смыть в пробирку или чашку струей воды из промывалки. Наконец, такие легко растворяющиеся осадки, как углекислые соли катионов второй аналитической группы, рекомендуется растворять прямо на фильтре.

Нагревание. Нагревают растворы на водяной бане (рис. 18). Делать это в маленьких пробирках непосредственно на голом огне нельзя, так как жидкость из них легко может быть выброшена образующимся паром. Поэтому жидкость, находящуюся в пробирке, нагревают на водяной бане, т. е. в сосуде с кипящей водой. На водяной бане можно нагревать также и растворы, помещенные в фарфоровые чашки и тигли.

Выпаривание. Выпаривать растворы удобнее всего в фарфоровых чашках или фарфоровых тиглях на водяной бане. Можно это делать и на асбестовой сетке, нагреваемой пламенем горелки. Вместо горелки можно пользоваться электрической плиткой.

Выпаривать надо очень осторожно, так как при перегреве, особенно в конце выпаривания, многие соли могут разлагаться, образуя труднорастворимые окислы; некоторые элементы (мышьяк, ртуть, сурьма) могут улетучиваться, может также разбрызгаться влажный остаток.

Прокаливание. Для удаления аммонийных солей анализируемое вещество прокалывают в небольших фарфоровых чашках или фарфоровых тиглях над пламенем горелки или на электрической плитке.

АНАЛИЗ КАТИОНОВ

Глава XI

ПЕРВАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

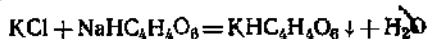
§ 32. Характеристика группы

В первую аналитическую группу катионов входят ионы калия K^+ , натрия Na^+ , аммония NH_4^+ и магния Mg^{2+} . В отличие от катионов других групп большинство солей калия, натрия и аммония легко растворимо в воде. Ион Mg^{2+} по свойствам несколько отличается от других катионов этой группы. Он образует труднорастворимые в воде гидрат окиси, фосфорнокислую и углекислую соли. Поскольку нерастворимость в воде углекислых солей — важнейший аналитический признак катионов второй группы, то Mg^{2+} иногда относят к ней. Но углекислый магний хорошо растворим в аммонийных солях. А так как отделение катионов второй группы от катионов первой группы раствором $(NH_4)_2CO_3$ проводят в присутствии NH_4Cl , то в ходе анализа Mg^{2+} оказывается не в осадке со второй группой, а в растворе с первой группой.

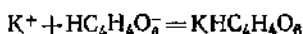
Общего реактива, осаждающего одновременно все катионы первой группы, нет.

§ 33. Реакции катионов калия

1. Реакция с гидротартратом натрия $NaHC_4H_4O_6$. Эта соль дает с растворами солей калия белый кристаллический осадок гидротартрата калия:



или в ионном виде:



Выполнение. В коническую пробирку поместить 4—5 капель раствора соли калия и столько же раствора реактива. Если

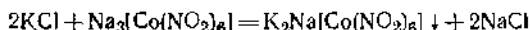
осадок не выпадает, потереть стеклянной палочкой внутренние стенки пробирки, охлаждая пробирку водой под краном. Трение ускоряет образование осадка, так как оторвавшиеся мелкие кусочки стекла служат центрами кристаллизации.

Осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ растворяется в горячей воде, в сильных кислотах и щелочах. Делать это надо так. Взболтать полученный осадок с раствором; мутную смесь разлить поровну в три пробирки. В одну добавить 2—3 капли соляной кислоты, в другую — 2—3 капли едкой щелочи (NaOH или KOH), в третью — 3—4 капли дистиллированной воды. Нагреть третью пробирку на водяной бане. Во всех трех случаях осадок растворяется. *Написать уравнения реакций растворения осадка в соляной кислоте и в гидрате окиси калия.*

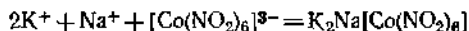
Из этих опытов видно, что, открывая ион K^+ с помощью гидротартрата натрия, необходимо соблюдать такие условия: 1) создать нейтральную реакцию среды; 2) создать достаточную концентрацию ионов калия; 3) реакцию вести на холоду.

Гидротартрат натрия дает осадок и с катионом аммония ($\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), который по всем свойствам аналогичен $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Следовательно, ион NH_4^+ мешает открытию иона K^+ указанным реактивом.

2. Реакция с кобальтинитритом натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Кобальтинитрит натрия в нейтральном или уксуснокислом растворе дает с ионами калия желтый кристаллический осадок кобальтинитрита калия и натрия:

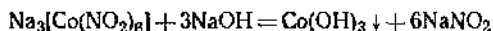


или в ионном виде:



Ион NH_4^+ дает аналогичный осадок.

В ы п о л н е н и е. Реакцию можно выполнять на капельной пластинке и в пробирке. К 3—4 каплям раствора KCl или KNO_3 прибавить 2—3 капли раствора реактива. Если осадок не выпадает, дать смеси постоять. В щелочной среде реакцию проводить нельзя, так как от щелочи реактив разлагается, образуя гидрат окиси кобальта:



Рассматриваемая реакция на ион K^+ более чувствительна, чем с гидротартратом натрия. Поэтому именно ею и пользуются для осаждения иона K^+ из сыворотки при перманганатометрическом определении калия в крови.

3. Окрашивание пламени. Соли калия или их растворы, внесенные на платиновой проволоке в бесцветное пламя горелки, окрашивают его в фиолетовый цвет. Присутствие даже ничтожных следов

натрия (окрашивающего пламя в желтый цвет) маскирует окраску. Рекомендуется рассматривать пламя через синее стекло, задерживающее желтые лучи натрия.

В ы п о л н е н и е. Тонкую платиновую проволоку, впаянную в стеклянную палочку (рис. 19), конец которой загнут в ушко, смочить концентрированной HCl. Внести ее в бесцветное

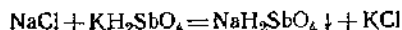


Рис. 19. Платиновая проволочка для реакций окрашивания пламени: 1 — ушко; 2 — стеклянная палочка

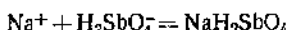
пламя горелки и прокалить до тех пор, пока окрашивание не исчезнет. Затем прикоснуться раскаленной проволокой к мелкому порошку или окунуть в раствор соли калия и снова внести в бесцветное пламя. Наблюдать за окраской через синее стекло или раствор индиго.

§ 34. Реакции катионов натрия

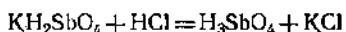
1. Реакция с дигидроантимонатом калия KH_2SbO_4 . Эта соль в нейтральном или слабощелочном растворе дает с ионами натрия белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия:



или в ионном виде:



В ы п о л н е н и е. В коническую пробирку взять 4—5 капель раствора соли натрия и столько же раствора реактива. Осадок образуется медленно. Для ускорения реакции вести ее на холоду и потереть стенки пробирки стеклянной палочкой. Исследуемый раствор не должен содержать свободных кислот, так как они разлагают реактив — выделяется белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты:



Соли аммония, имеющие в результате гидролиза кислую реакцию, также разлагают реактив с выделением метасурьмяной кислоты. Следовательно, ион NH_4^+ мешает открытию иона Na^+ . Выполняя эту реакцию необходимо: 1) создать нейтральную или слабощелочную реакцию среды; 2) реакцию проводить на холоду и потереть стенки пробирки стеклянной палочкой; 3) создать достаточно высокую концентрацию соли натрия; 4) иметь насыщенный раствор самого реактива (NaH_2SbO_4 значительно растворим в воде); 5) добиться отсутствия солей аммония в растворе.

Образование аморфного осадка не служит указанием на присутствие иона Na^+ .

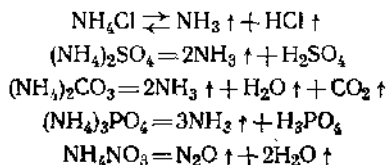
Рассмотренная реакция применяется для осаждения ионов натрия из сыворотки или плазмы при иодометрическом определении натрия в крови.

При очень малых количествах солей аммония вместо осадка получается желтый раствор. Реакция очень чувствительна. Она применяется в биохимическом анализе для определения общего и остаточного азота крови, мочевины, в санитарно-гигиенических лабораториях — при анализе воды, воздуха, пищевых продуктов (в частности мяса) и т. д.

Выполнение. а. К 1—2 каплям разбавленного раствора аммонийной соли на капельной пластинке прибавить 3—4 капли реактива Несслера. Наблюдать выпадение красновато-коричневого осадка. Реактив Несслера прибавлять в избытке, так как осадок растворим в большом количестве аммонийных солей.

б. Внести в коническую пробирку 1—2 капли аммонийной соли, долить до половины пробирки дистиллированную воду, прибавить 4—5 капель реактива Несслера. Раствор окрашивается в желтый цвет.

3. Отделение иона аммония. Аммонийные соли при прокаливании не плавясь разлагаются; продукты их разложения улетучиваются. Например:



Пользуясь этим свойством аммонийных солей, можно полностью удалить их из смесей.

Выполнение. Раствор, из которого нужно удалить аммонийные соли, налить в фарфоровую чашку (или тигель) и выпарить досуха. Под конец выпаривания нагревать не слишком сильно, все время помешивая содержимое чашки во избежание разбрызгивания. По окончании выпаривания сухой остаток прокалить в той же чашке до полного прекращения выделения белого дыма. (Как выпаривание раствора, так и прокалывание сухого остатка обязательно производить в вытяжном шкафу.)

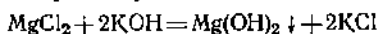
Когда перестанет выделяться дым, чашку охладить. Влить немного дистиллированной воды, вновь растворить остаток, раствор опять выпарить и прокалить сухой остаток. При таком двойном прокаливании аммонийные соли удаляются наиболее полно.

Проверить полноту удаления. Для этого немного сухого остатка поместить на часовое стекло и обработать щелочью при нагревании. Если проверка покажет, что соли аммония удалены не полностью, то прокалить еще раз.

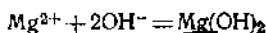
После полного удаления аммонийных солей дать чашке остыть, растворить сухой остаток в небольшом количестве воды. Раствор профильтровать, чтобы освободить его от различных посторонних примесей. Таким образом можно получить раствор, свободный от аммонийных солей.

§ 36. Реакции катионов магния

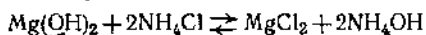
1. Реакция с сильными щелочами — NaOH или KOH. Сильные щелочи осаждают из растворов солей магния гидроокись магния:



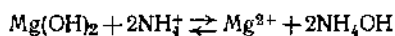
или в ионном виде:



Осадок Mg(OH)_2 растворим в кислотах и в аммонийных солях. Последняя реакция обратима:



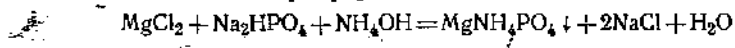
или в ионном виде:



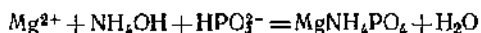
В ы п о л н е н и е. Влить в коническую пробирку 5—6 капель раствора соли магния и столько же раствора NaOH или KOH. *Отметить цвет осадка.*

В ходе анализа осаждают Mg^{2+} в виде Mg(OH)_2 приходится для отделения Mg^{2+} от K^+ и Na^+ , гидроокиси которых хорошо растворимы в воде. Ввиду растворимости Mg(OH)_2 в аммонийных солях отделение это может быть осуществлено только после предварительного удаления аммонийных солей прокаливанием.

2. Реакция с гидрофосфатом натрия. Na_2HPO_4 в присутствии NH_4OH и NH_4Cl осаждают из растворов солей магния белый кристаллический осадок фосфорнокислого магния-аммония:



или в ионном виде:



Присутствие в растворе NH_4Cl необходимо для того, чтобы при действии NH_4OH не образовался осадок Mg(OH)_2 .

Реакция образования MgNH_4PO_4 применяется в биохимическом анализе для определения магния в крови.

В ы п о л н е н и е. К 2—3 каплям раствора соли магния прилить 3—4 капли 2 н. раствора HCl и 2—3 капли раствора Na_2HPO_4 . К смеси прибавить по каплям разбавленный раствор аммиака, все время перемешивая содержимое пробирки стеклянной палочкой. Вначале аммиак нейтрализует HCl — образуется NH_4Cl . Когда нейтрализация кислоты закончится, из раствора начинает выпадать характерный кристаллический осадок MgNH_4PO_4 . Выпадение его можно ускорить трением стеклянной палочки о стенки пробирки. Из разбавленных растворов осадок выпадает медленно. В таких случаях рекомендуется выждать некоторое время.

В отсутствии гидрата окиси аммония ион Mg^{2+} дает с Na_2HPO_4 мало характерный белый аморфный осадок MgHPO_4 .

Реакцию с Na_2HPO_4 можно выполнить микрoкристаллоскопическим путем. На предметное стекло поместить каплю раствора соли магния и каплю 2 н. раствора NH_4Cl . Повернуть предметное стекло каплями вниз и подержать 1—2 мин над отверстием склянки с концентрированным раствором аммиака. Затем на стекло поместить каплю раствора Na_2HPO_4 или небольшой кристаллик этой соли и рассмотреть под микроскопом. При медленной кристаллизации получаются характерные кристаллы, показанные на рис. 21, а при быстрой они приобретают форму звездочек или дендритов (рис. 22).

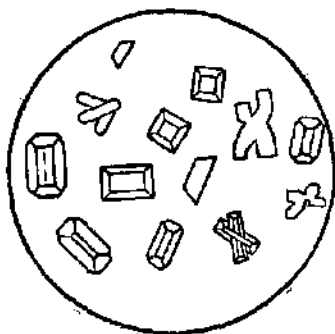


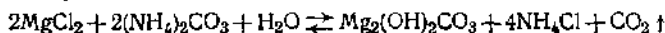
Рис. 21. Кристаллы $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, образующиеся при медленной кристаллизации



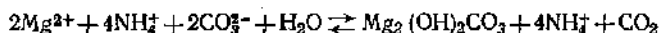
Рис. 22. Кристаллы $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, образующиеся при быстрой кристаллизации

Катионы второй группы — Ba^{2+} и Ca^{2+} — также образуют с Na_2HPO_4 аналогичные по виду и свойствам осадки. Следовательно, открытие Mg^{2+} этим реактивом возможно только после отделения катионов Ba^{2+} и Ca^{2+} групповым реактивом $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Катионы K^+ и Na^+ открытию Mg^{2+} не мешают.

3. Реакция с углекислым аммонием $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Этот реактив в отсутствии аммонийных солей дает с растворами солей магния белый аморфный осадок основной соли $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$:



или в ионном виде:



Осаждение Mg^{2+} раствором углекислого аммония неполное, так как наряду с образованием осадка происходит и его растворение в получающейся аммонийной соли. Если же к раствору соли магния предварительно прибавить какую-либо соль аммония и затем уже осаждающий реактив $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, то осадок $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ совсем не образуется (отличие от катионов Ba^{2+} и Ca^{2+}).

Выполнение. В две конические пробирки налить по 5—6 капель раствора соли магния. В одну из них прилить равный

объем NH_4Cl . Затем в обе пробирки добавить 5—6 капель раствора реактива. Смеси нагреть почти до кипения. Убедиться, что углекислый аммоний в присутствии NH_4Cl не осаждает ионов Mg^{2+} .

§ 37. Задача: анализ смеси катионов первой группы

В смеси могут находиться все катионы первой группы. Смесь может быть дана в виде раствора или в виде перемешанных сухих солей, растворимых в воде. Сухую смесь перед анализом нужно растворить в дистиллированной воде в объеме половины пробирки.

Анализ проводить в следующем порядке.

1. **Открытие NH_4^+ .** Анализ смеси начинать с открытия NH_4^+ , который мешает обнаружению ионов K^+ и Na^+ . Ион аммония обнаруживают по запаху аммиака, выделяющегося от действия щелочью при нагревании.

4—5 капель исследуемого раствора обработать в газовой камере (см. рис. 6) 5—6 каплями едкой щелочи в присутствии влажной красной лакмусовой (или фенолфталеиновой) бумаги. Камеру слегка нагреть на водяной бане. Посинение лакмусовой (или покраснение фенолфталеиновой) бумаги укажет на присутствие иона NH_4^+ . На часовое стекло можно поместить и фильтровальную бумагу, смоченную раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, которая от аммиака чернеет.

Обнаружение NH_4^+ можно провести и в пробирке с теми же количествами исследуемого раствора и реактива. Выделяющийся аммиак узнают по тем же признакам. В этом случае лакмусовую бумагу, фенолфталеиновую или бумагу, смоченную раствором азотнокислой закиси ртути, держать около отверстия пробирки, не касаясь стекла. Следить за тем, чтобы на бумагу не попадали брызги из пробирки, в которой имеется щелочь.

✓ 2. **Открытие Mg^{2+} .** К 3—4 каплям исследуемого раствора прибавить NH_4OH (до запаха аммиака) и 2—3 капли раствора NH_4Cl , а затем 2—3 капли раствора Na_2HPO_4 . Потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки. Если нужно, дать смеси постоять. Выпадение белого кристаллического осадка MgNH_4PO_4 — признак присутствия иона Mg^{2+} .

✓ 3. **Удаление NH_4^+ .** Если окажется, что аммония в растворе нет, можно приступать к открытию иона K^+ ; если же реакция на ион NH_4^+ положительна, то сначала полностью удалить его. Для этого 15—17 капель исследуемого раствора влить в микротигель, выпарить досуха и прокалить до полного прекращения выделения белого дыма аммонийных солей.

Для проверки полноты удаления аммонийных солей растворить содержимое тигля (после охлаждения) в 10—12 каплях дистиллированной воды. К одной капле этого раствора прилить реактив Несслера. Если ион NH_4^+ присутствует, операцию выпаривания и прокаливании повторить. Убедившись в полноте удаления NH_4^+ ,

сухой остаток солей растворить в 10—12 каплях горячей дистиллированной воды.

Поместить раствор в коническую пробирку. Если раствор содержит муть или осадок $Mg(OH)Cl$, отцентрифугировать его; нерастворившуюся часть отбросить, а центрифугат исследовать, как описано ниже.

4. Открытие иона K^+ . Поместить на капельную пластинку 1—2 капли центрифугата, прибавить к нему 2—3 капли раствора $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Если осадок не выпадет, дать раствору постоять. Выпадение желтого кристаллического осадка $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ указывает на присутствие иона K^+ .

Реакцию можно проделать и с раствором $NaHC_4H_4O_6$.

5. Открытие иона Na^+ . В зависимости от того, присутствует или отсутствует ион Mg^{2+} в исследуемом растворе, открытие иона натрия ведут различно.

а. Ион Mg^{2+} отсутствует. Ион Na^+ открывать кислым сурьмянокислым калием KH_2SbO_4 (стр. 77, п. 1). Образование кристаллического осадка NaH_2SbO_4 указывает на присутствие Na^+ .

б. Ион Mg^{2+} присутствует. К исследуемому раствору прибавить раствор КОН до сильнощелочной реакции. Смесь нагреть. Осадок $Mg(OH)_2$ отделить от раствора центрифугированием и отбросить. Центрифугат перенести в микротитгель, нейтрализовать его 2 н. HCl , довести до слабокислой реакции и выпарить досуха. Сухой остаток слегка прокалить для удаления избытка HCl .

После охлаждения остаток от прокаливания растворить в 4—6 каплях дистиллированной воды, перенести в коническую пробирку. Если он не вполне прозрачен, отцентрифугировать. В прозрачном растворе открывать ион Na^+ с помощью кислого сурьмянокислого калия KH_2SbO_4 .

6. Окрашивание пламени. Поверочной реакцией на присутствие катионов калия и натрия служит окрашивание бесцветного пламени. Яркая желтая окраска пламени, не исчезающая 25—30 сек, указывает на присутствие иона натрия. Характерная фиолетовая окраска пламени, наблюдаемая через раствор индиго- или синее стекло, — признак присутствия иона калия.

§ 38. Значение соединений катионов первой группы в медицине

В организме человека, а также в пищевых продуктах наряду с различными органическими веществами всегда содержатся и вещества неорганические, или минеральные. Минеральных веществ в теле человека значительно меньше, чем органических, но они играют очень важную роль во всех физико-химических процессах организма. Так, минеральные соли, растворенные в воде, создают определенное осмотическое давление крови и тканей, участвуют в процессе диффузии, в транспорте газов крови, способствуют со-

хранению коллоидного состояния живой протоплазмы и т. д. Недостаток в организме минеральных солей влечет за собой тяжелые нарушения.

Соли натрия и калия содержатся во всех клетках организма. Содержание натрия в среднем составляет 0,26%, калия 0,22% от общего веса организма. Многие соединения катионов первой группы имеют лечебное значение.

Хлористый натрий (*натрий хлоратум*) NaCl принимает участие в регулировании осмоса и диффузии в организме человека. 0,9%-ный раствор его представляет физиологический раствор, изотоничный для организма, который применяется для внутривенных вливаний при больших кровопотерях. Кроме того, NaCl употребляется в виде ингаляций и клизм, для ванн и душей, а также при лечении катаральных состояний некоторых слизистых оболочек.

Бромистый натрий (*натрий броматум*) NaBr и бромистый калий (*калий броматум*) KBr применяются в качестве успокоительных средств при эпилепсии, нервных расстройствах, истерии, мигрени и т. д.

Иодистый натрий (*натрий иодатум*) NaI и иодистый калий (*калий иодатум*) KI применяются при лечении многих заболеваний (зоба, золотухи, подагры, ревматизма и т. д.).

Кислый углекислый натрий, или двууглекислая сода (*натрий бикарбоникум*), NaHCO_3 применяется как в виде сухой соли, так и в минеральных водах при хронических болезнях желудка, изжоге, подагре, диабете, катарах верхних дыхательных путей, а также для ингаляций и полосканий.

Сернокислый натрий (глауберова соль, *натрий сульфурикум*) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ применяется как слабительное средство и как противоядие при отравлении солями бария и свинца, с которыми дает нерастворимые осадки сернокислого бария и сернокислого свинца.

Кислый виннокислый калий (*калий битартарикум purum*) $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ применяется в микстурах и порошках как легкое слабительное.

Водный раствор аммиака (так называемый нашатырный спирт) NH_4OH широко применяется в медицинской практике как средство для возбуждения дыхательного центра (первая помощь при утаре, опьянении и т. п.), а также для мытья рук перед операцией. Нахождение солей аммония и свободного аммиака в воде источников указывает на загрязнение их. В санитарно-химическом анализе для обнаружения аммиака и солей аммония в воде пользуются реактивом Несслера.

Соединения магния содержатся в органах и тканях человека и животных главным образом во внутриклеточном веществе. Содержание магния в организме в среднем составляет около 0,04% по весу.

Сернокислый магний (горькая соль, *magnesium sulfuricum*) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ применяется внутрь как слабительное; как наркоти-

ческое — под кожу, в мышцу или вену. При гипертонии его вводят в вену. Как желчегонное горькую соль вводят в двенадцатиперстную кишку. Применяется также наружно в гипертонических растворах при инфицированных ранах, язвах и абсцессах.

Оксид магния (жженая магнезия, *magnesia usta*) применяется как легкое слабительное и для нейтрализации соляной кислоты при повышенной кислотности. Употребляется также (аналогично животному углю) как поглотитель различных газообразных веществ.

Силикат магния (тальк, *talcum*) $3\text{MgSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SiO}_3$ применяется как хорошая адсорбирующая присыпка, часто в смеси с другими веществами.

Глава XII

ВТОРАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

§ 39. Характеристика группы

Ко второй аналитической группе катионов относятся ионы Ba^{2+} , Ca^{2+} , (Sr^{2+}) .

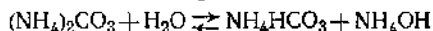
Кальций, стронций и барий называются щелочноземельными металлами. По своей активности они лишь немного уступают щелочным металлам. Образуемые ими гидраты окислов являются сильными основаниями; их растворимость растет с увеличением порядкового номера металла.

Щелочноземельные металлы образуют большое количество солей; из них растворимы галогидные, азотнокислые, уксуснокислые и кислые углекислые.

Групповой реактив этой группы катионов — углекислый аммоний $(NH_4)_2CO_3$, образующий с ионами Ba^{2+} и Ca^{2+} не растворимые в воде средние соли $BaCO_3$ и $CaCO_3$.

§ 40. Характеристика группового реактива

Углекислый аммоний $(NH_4)_2CO_3$ в водных растворах сильно гидролизует, образуя ион HCO_3^- :



или в ионном виде:



Ионы HCO_3^- препятствуют осаждению ионов Ba^{2+} и Ca^{2+} , так как их кислые соли $Ba(HCO_3)_2$ и $Ca(HCO_3)_2$ растворимы в воде. Влияние ионов HCO_3^- можно устранить, прибавляя в раствор NH_4OH ; при этом гидролиз подавляется и равновесие смещается в сторону образования средней соли $(NH_4)_2CO_3$.

Кроме ионов HCO_3^- , групповой реактив в растворе может содержать еще и другую примесь, не осаждающую катионы второй груп-

пы, именно аммонийную соль карбаминовой кислоты, которая образуется в результате реакции:

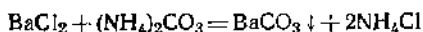


Нагревание раствора до 60—70° С смещает равновесие в сторону образования углекислого аммония.

Таким образом, принимая во внимание все сказанное, отделять катионы второй аналитической группы от катионов первой группы углекислым аммонием следует в присутствии NH_4OH при слабом нагревании (60—70° С). Однако в этих условиях частично может осесть также ион Mg^{2+} в виде основной соли $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Поэтому, чтобы ионы магния остались в растворе вместе с остальными ионами первой группы, надо добавить к исследуемому раствору немного NH_4Cl , в котором $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ растворяется. Большого количества NH_4Cl прибавлять не следует, так как углекислые соли бария и кальция заметно растворимы в аммонийных солях сильных кислот. В осадке должны находиться BaCO_3 и CaCO_3 , а в растворе катионы первой группы.

§ 41. Реакции катионов бария

1. Реакция с углекислым аммонием $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При взаимодействии $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (и других растворимых в воде солей угольной кислоты) с солями бария выпадает аморфный белый осадок BaCO_3 , который постепенно переходит в кристаллический:



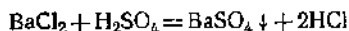
или в ионном виде:



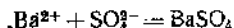
Выполнение. К 5—6 каплям раствора хлористого бария добавить 6—7 капель раствора реактива и слегка нагреть. *Наблюдать появление осадка.*

Осадок углекислого бария BaCO_3 легко растворяется в соляной, азотной и уксусной кислотах. Чтобы убедиться в этом, к полученному осадку надо добавить по каплям раствор уксусной кислоты. *Наблюдать растворение осадка. Написать уравнение реакции.*

2. Реакция с серной кислотой или ее солями. При взаимодействии разбавленной серной кислоты или ее растворимых солей с солями бария выпадает белый кристаллический осадок сернокислого бария:



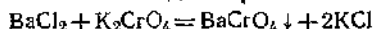
или в ионном виде:



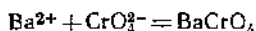
Выполнение. К 5—6 каплям раствора хлористого бария прибавить равный объем разбавленной H_2SO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. *Наблюдать появление осадка.*

Сернокислый барий BaSO_4 не растворяется в соляной, азотной и уксусной кислотах. Проверить это. Полученный осадок BaSO_4 взболтать с раствором и смесь разлить в три пробирки. В одну влить соляную кислоту, в другую — азотную, в третью — уксусную. Во всех трех пробирках осадок не должен растворяться.

3. Реакция с хромовокислым калием K_2CrO_4 . Этот реактив с солями бария образует желтый осадок хромовокислого бария BaCrO_4 :

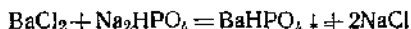


или в ионном виде:

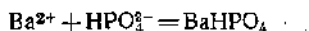


Выполнение. К 5—6 каплям раствора BaCl_2 прилить равный объем раствора K_2CrO_4 . *Наблюдать выпадение осадка.* Осадок BaCrO_4 растворим в соляной и азотной кислотах (но не в серной) и не растворим в уксусной кислоте (и с п ы т а т ь!).

4. Реакция с гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 . Этот реактив дает с солями бария аморфный белый осадок гидрофосфата бария BaHPO_4 :

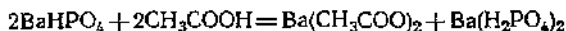


или в ионном виде:

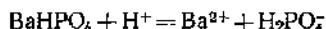


Выполнение. К 5—6 каплям раствора хлористого бария прилить равный объем раствора реактива. *Наблюдать появление осадка.*

Осадок гидрофосфата бария легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах и уксусной кислоте вследствие образования малодиссоциированных ионов H_2PO_4^- . Растворение BaHPO_4 в уксусной кислоте идет по уравнению:



или в ионном виде:

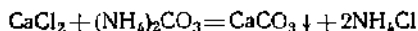


5. Окрашивание пламени. Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя горелки в желто-зеленый цвет. Реакцию выполняют, как описано на стр. 77.

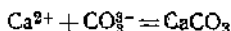
§ 42. Реакции катионов кальция

1. Реакция с углекислым аммонием $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Этот реактив осаждает из растворов солей кальция аморфный белый осадок CaCO_3 , который при нагревании переходит в кристаллический.

Выполнение. К 5—6 каплям раствора CaCl_2 прилить 5—6 капель раствора реактива. Смесь слегка нагреть. Уравнение реакции:

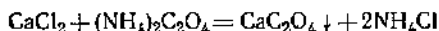


или в ионном виде;

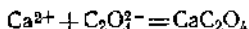


Осадок CaCO_3 легко растворяется в минеральных и уксусной кислотах (и с п ы т а т ь!). *Написать уравнения реакций.*

2. Реакция с оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Этот реактив с солями кальция дает белый мелкокристаллический осадок оксалата кальция CaC_2O_4 :



или в ионном виде:



Выполнение. К 5—6 каплям раствора CaCl_2 прибавить 5—6 капель раствора реактива. *Наблюдать выпадение осадка.*

Осадок CaC_2O_4 не растворим в уксусной кислоте, но легко растворяется в минеральных кислотах (и с п ы т а т ь!). Рассмотренная реакция применяется для осаждения ионов Ca^{2+} при определении кальция в моче и крови перманганатометрическим методом.

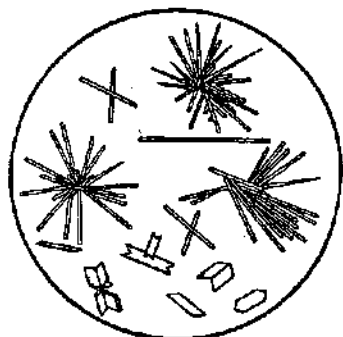
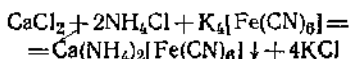
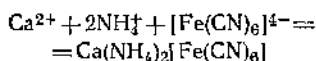


Рис. 23. Кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3. Реакция с ферроцианидом калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Этот реактив с солями кальция в присутствии солей аммония образует белый кристаллический осадок ферроцианида кальция и аммония $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



или в ионном виде:



Выполнение. К 3—5 каплям раствора CaCl_2 прибавить по 3—5 капель растворов NH_4Cl и NH_4OH и 5—6 капель раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Смесь нагреть 2—3 мин на водяной бане. *Наблюдать выпадение осадка.* В уксусной кислоте этот осадок не растворяется (и с п ы т а т ь!).

4. Микрокристаллоскопическая реакция. На предметное стекло поместить каплю раствора соли кальция и каплю 2 н. раствора H_2SO_4 . Смесь упарить до появления каемки по краям. Рассмотреть в микроскоп игольчатые кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, собранные в пучки (рис. 23).

5. Окрашивание пламени. Летучие соли кальция CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ окрашивают бесцветное пламя горелки в кирпично-красный цвет.

§ 43. Задача: анализ смеси катионов первой и второй групп

В задаче могут находиться катионы NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} . Смесь может быть дана в виде раствора или в виде перемешанных сухих солей, растворимых в воде.

1. Предварительные испытания. Химический анализ всегда начинается с предварительных испытаний на отдельных небольших порциях исследуемого раствора. Предварительные испытания проводят, во-первых, чтобы выяснить, есть ли вообще в исследуемом растворе катионы 2-й группы и нужно ли поэтому производить их отделение; во-вторых, чтобы получить некоторое представление о том, какие катионы имеются в растворе. После выполнения предварительных испытаний ход анализа может быть значительно сокращен и упрощен, а иногда необходимость дальнейшего исследования даже совершенно отпадает.

а. Открытие NH_4^+ . В отдельной порции (5—6 капель) первоначального раствора нагреванием со щелочью в газовой камере или пробирке открыть ион NH_4^+ (если он есть). Можно сделать также реакцию с реактивом Несслера. Предварительная проба на ион NH_4^+ из первоначального раствора необходима потому, что после обработки раствора реактивами, из которых многие содержат ион NH_4^+ , открывать его будет уже поздно.

б. Открытие катионов Ba^{2+} и Ca^{2+} . К другой порции (5—6 капель) первоначального раствора прибавить NH_4OH до щелочной реакции (проба на лакмус), три капли раствора NH_4Cl и 5—6 капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Образование белого осадка указывает на присутствие ионов Ba^{2+} и Ca^{2+} . Убедившись в присутствии катионов группы углекислого аммония, приступить к их отделению из всего раствора, как описано ниже в п. 2. Если Ba^{2+} и Ca^{2+} нет, то дальнейший анализ вести в соответствии с пп. 2—6 систематического хода анализа смеси катионов 1-й группы (стр. 83).

2. Отделение Ba^{2+} и Ca^{2+} от катионов 1-й группы. К исследуемому раствору в центрифужной пробирке прибавить до запаха раствор NH_4OH и по каплям (избыток не допустить) столько NH_4Cl , чтобы растворился выпавший от NH_4OH осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Если осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не образуется, рекомендуется все же прибавить 3—4 капли раствора NH_4Cl . Содержимое пробирки нагреть до 60—70° С. К горячему раствору прилить 10—12 капель раствора углекислого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Образуется белый осадок, в котором могут находиться BaCO_3 и CaCO_3 . Содержимое пробирки хорошо перемешать стеклянной палочкой и отцентрифугировать. Убедиться в полноте осаждения. Для этого, не отделяя осадка, в прозрачный раствор влить еще одну каплю углекислого аммония. Если раствор остается прозрачным, значит достигнуто полное осаждение; в противном случае влить еще 4—5 капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, снова нагреть 1—2 мин и отцентрифугировать.

Убедившись в полноте осаждения, жидкость с осадком опять слегка нагреть, отцентрифугировать и, наконец, отделить раствор от осадка. Центрифугат, содержащий катионы 1-й группы, избыток $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и других соединений аммония анализировать по

п. 6, а осадок промыть два раза горячей водой и исследовать, как указано ниже в п. 3.

3. **Открытие Ba^{2+} .** Осадок $BaCO_3$ и $CaCO_3$ растворить в 10—15 каплях слегка нагретой уксусной кислоты. Для открытия иона Ba^{2+} к 1—2 каплям уксуснокислого раствора прибавить по 1—2 капле растворов CH_3COONa и K_2CrO_4 . Если есть Ba^{2+} , то выпадает желтый осадок $BaCrO_4$. Если Ba^{2+} нет, исследовать на ион Ca^{2+} по п. 5. Если Ba^{2+} есть, его нужно удалить, так как он мешает открытию Ca^{2+} .

4. **Отделение Ba^{2+} от Ca^{2+} .** В раствор, содержащий $Ba(CH_3COO)_2$ и $Ca(CH_3COO)_2$, нагретый почти до кипения, влить 3—5 капель раствора CH_3COONa и по каплям раствор K_2CrO_4 . Прибавлять K_2CrO_4 до тех пор, пока жидкость над осадком не приобретет оранжевой окраски¹. Оранжевая окраска раствора свидетельствует об избытке прилитого реактива K_2CrO_4 , а следовательно, и о полноте осаждения ионов Ba^{2+} . После 1—2 мин нагревания осадок $BaCrO_4$ отцентрифугировать и выбросить. Центрифугат служит для открытия Ca^{2+} (п. 5).

5. **Открытие Ca^{2+} .** К центрифугату от $BaCrO_4$ прибавить 5—7 капель щавелевокислого аммония. Смесь нагреть. Выпадение белого кристаллического осадка, нерастворимого в уксусной кислоте и растворимого в HCl , указывает на присутствие Ca^{2+} .

Для выполнения этой реакции можно также использовать полученный в п. 3 уксуснокислый раствор, если он не содержит Ba^{2+} .

6. **Открытие Mg^{2+} .** К 4—5 каплям центрифугата, содержащего катионы 1-й группы, а также $(NH_4)_2CO_3$, NH_4OH и NH_4Cl (см. п. 2) прибавить 3—4 капли кислого фосфорнокислого натрия; потереть стеклянной палочкой стенки пробирки. Выпадение белого кристаллического осадка — признак присутствия Mg^{2+} .

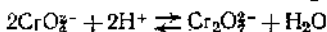
Дальнейший анализ вести в соответствии с пп. 3—6 систематического хода анализа смеси катионов 1-й группы (стр. 83).

44. Значение соединений катионов второй группы в медицине

Из двух рассматриваемых нами элементов второй аналитической группы только кальций всегда находится в организме человека и животных и совершенно необходим для построения тканей. Барий встречается в организме непостоянно и не имеет, очевидно, физиологического значения.

Б а р и й. Все растворимые в воде соединения бария очень ядовиты. Его соли применяются лишь как реактивы или в ка-

¹ В кислой среде желтая окраска раствора K_2CrO_4 изменяется на оранжевую вследствие перехода ионов CrO_4^{2-} в ионы $Cr_2O_7^{2-}$ по уравнению:



честве ядов для грызунов и насекомых. Медицинское применение имеет только сернокислый барий (*barium sulfuricum*) BaSO_4 , не растворимый в воде, щелочах и разбавленных кислотах. Он используется при рентгеноскопии желудочнокишечного тракта. Применение этой соли для рентгеноскопии требует особой осторожности, так как наличие примеси других растворимых в воде или кислотах солей бария может привести к отравлениям. Для открытия примеси сернокислый барий в количестве, применяемом при рентгеноскопии (50—100 г), обрабатывают соляной кислотой и отфильтрованную жидкость исследуют на содержание ионов бария. Противоядие при отравлении соединениями бария — введение внутрь каких-либо растворимых сернокислых солей, например сернокислого магния или натрия, для образования BaSO_4 .

К а л ь ц и й. Кальций содержится в каждой клетке тела человека. Общее его содержание в организме составляет около 1,39% по весу. Особенно много кальция находится в костной ткани. Ионы Ca^{2+} , входящие в состав крови и тканевых жидкостей, принимают участие в жизни организма. Они играют важную роль в регулировании работы сердца, свертывают кровь и т. д.

Соли кальция широко используются в медицинской практике. Хлористый кальций (*calcium chloratum*) $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ применяется при бронхиальной астме, туберкулезе профилактически перед операциями с большой потерей крови и т. д.

Углекислый кальций (*calcium carbonicum*) CaCO_3 применяется внутрь не только как кальциевый препарат, но и как средство, адсорбирующее и нейтрализующее кислоты.

Жженный гипс (*calcium sulfuricum ustum*) $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ применяется для гипсовых повязок при переломах костей.

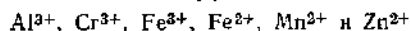
Окись кальция, или жженная известь (*calcium oxydatum*), CaO применяется в гашеном виде для дезинфекции выгребных ям и пр.

Глава XIII

ТРЕТЬЯ ГРУППА КАТИОНОВ

§ 45. Характеристика группы

К третьей аналитической группе катионов относятся ионы:



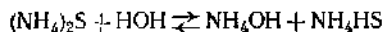
Сернистые соединения катионов этой группы не растворимы в воде (отличие от первой и второй групп), но растворимы в разбавленных минеральных кислотах (отличие от четвертой и пятой групп). Вследствие этого сероводород не осаждает катионы третьей группы из кислых растворов. Из нейтральных растворов сероводород тоже либо вовсе не осаждает катионы третьей группы, либо осаждение их оказывается неполным (Zn^{2+}), так как образуются свободные кислоты. Поэтому для полного осаждения катионов третьей группы в виде сернистых соединений вместо сероводорода применяются его хорошо диссоциированные соли.

Групповой реактив на катионы третьей группы — сернистый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

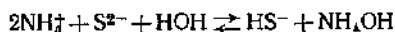
Хлористые, сернокислые и азотнокислые соли этих элементов растворимы в воде. Растворы их вследствие гидролиза имеют слабокислую реакцию. Ниже описаны наиболее важные реакции катионов третьей группы.

§ 46. Характеристика группового реактива

Сернистый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ как соль, образованная слабой кислотой и слабым основанием, в водном растворе подвергается гидролизу:



или в ионном виде:



Если учесть, что NH_4OH хоть слабо, но диссоциирует, то, следовательно, в водном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ одновременно находятся

ионы NH_4^+ , HS^- , OH^- и S^{2-} . Поэтому на различные катионы 3-й группы сернистый аммоний действует различно. Так, при действии его на растворы, содержащие ионы Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} , образуются осадки сернистых соединений соответствующих металлов. При добавлении сернистого аммония к раствору, содержащему ионы Al^{3+} и Cr^{3+} , выпадают осадки не сернистых металлов, а гидроксиды — $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$, так как произведения растворимости этих соединений меньше, чем произведения растворимости Al_2S_3 и Cr_2S_3 . Реакция с сернистым аммонием является очень важной, так как ее применяют для отделения 3-й группы от 2-й и 1-й. Поэтому, чтобы все катионы 3-й группы полностью осадить из раствора и чтобы в осадке вместе с 3-й группой не оказались также катионы 2-й группы, необходимо соблюдать следующие условия.

1. Исследуемый раствор должен иметь нейтральную или слабощелочную реакцию. Если реакция среды кислая, то раствор надо предварительно нейтрализовать гидратом окиси аммония. Прибавление NH_4OH необходимо также и для подавления гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, без чего отделение 3-й группы будет менее полным.

2. Чтобы предупредить переход осадков сернистых металлов 3-й группы в коллоидно-растворимое состояние, осаждение сернистым аммонием вести из нагретого до $60-70^\circ\text{C}$ раствора и в присутствии NH_4Cl . Прибавление последнего необходимо также для предупреждения осаждения ионов Mg^{2+} от действия NH_4OH .

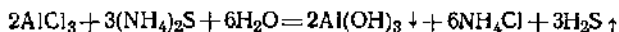
3. Сернистый аммоний, стоявший долгое время на воздухе, окисляется и отчасти переходит в многосернистый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ (желтого цвета) и серноокислый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$. Кроме того, поглощая CO_2 из воздуха, он частично превращается в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Такой сернистый аммоний может осадить не только катионы 3-й группы, но в большей или меньшей степени также и катионы 2-й группы. Поэтому перед осаждением 3-й группы необходимо проверить, не дает ли применяемый раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ осадка с катионами 2-й группы. Без этого испытания рискуем «потерять» катионы второй группы.

Приступая к получению сернистых соединений и изучению их свойств на опыте, необходимо помнить, что сероводород очень ядовит. Поэтому все работы с ним и с сернистым аммонием рекомендуется производить только в хорошо действующем вытяжном шкафу в специально предназначенной для этих целей «сероводородной» комнате.

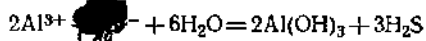
§ 47. Реакции катионов алюминия

У. Реакция с сернистым аммонием $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Этот реактив осаждает из растворов солей алюминия не Al_2S_3 , а $\text{Al}(\text{OH})_3$. Это объясняется тем, что водный раствор сернистого аммония вследствие гид-

ролиза содержит ионы OH^- и S^{2-} ; а так как гидроокись алюминия менее растворима, чем сернистый алюминий, то выпадает $\text{Al}(\text{OH})_3$:

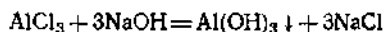


или в ионном виде:

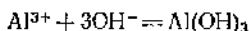


Выполнение. К 5—6 каплям раствора соли алюминия прилить 5—6 капель раствора реактива. *Отметить вид и цвет выпавшего осадка.* Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяется в кислотах и щелочах.

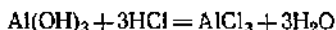
2. Реакция с едкими щелочами. NaOH и KOH осаждают из растворов солей алюминия белый студенистый осадок гидроокиси алюминия:



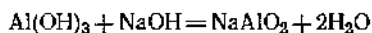
или в ионном виде:



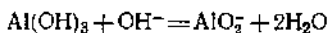
Осадок растворим как в кислотах, так и в щелочах. С кислотами реакция протекает по уравнению:



В данном случае $\text{Al}(\text{OH})_3$ проявляет свойства основания. При действии щелочей получаются растворимые *алюминаты* NaAlO_2 или KAlO_2 :

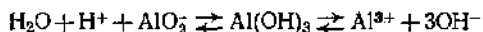


или в ионном виде:



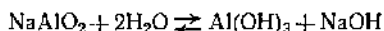
В этом случае гидроокись алюминия проявляет свойства слабой кислоты.

Таким образом, $\text{Al}(\text{OH})_3$ совмещает в себе свойства кислоты и основания. Такие соединения называются *амфотерными*. Амфотерные соединения диссоциируют в растворе и по типу основания, и по типу кислоты, т. е. отщепляют и ионы OH^- , и ионы H^+ . Например:

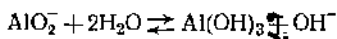


Выполнение. К 5—7 каплям раствора соли алюминия прибавить по каплям раствор NaOH до образования осадка. Осадок взболтать; жидкость вместе с осадком разлить в две пробирки. В одну добавить несколько капель HCl , в другую — несколько капель раствора NaOH . В обоих случаях наблюдать растворение осадка.

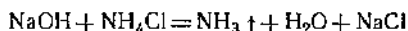
Алюминаты растворимы в воде, но устойчивы только в сильно-щелочных растворах, так как подвергаются далеко идущему гидролизу:



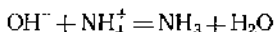
или в ионном виде:



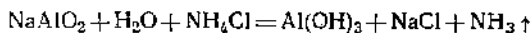
Если к раствору алюмината прибавить несколько капель насыщенного раствора NH_4Cl и кипятить до удаления запаха аммиака, то $\text{Al}(\text{OH})_3$ снова выпадает в осадок. Объясняется это следующим образом. Прибавленный к раствору алюмината хлористый аммоний (ион NH_4^+) взаимодействует с образовавшейся гидроокисью натрия (с ионом OH^-):



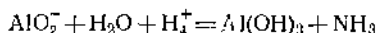
или в ионном виде:



Вследствие этого равновесие гидролиза нарушается, что и ведет к полному разложению алюмината:



или в ионном виде:



Осаждение Al^{3+} из алюмината (выполнение). К раствору алюмината, полученному в предыдущем опыте, добавить несколько капель насыщенного раствора NH_4Cl (можно несколько кристалликов NH_4Cl) и кипятить до удаления запаха аммиака. *Наблюдать выпадение осадка гидроокиси алюминия.*

Эта реакция используется для открытия алюминия в растворах алюминатов.

3. Реакция с гидроокисью аммония NH_4OH . Этот реактив осаждает из растворов солей алюминия гидроокись алюминия, которая не растворима в избытке реактива.

Выполнение. К 5—6 каплям раствора соли алюминия прибавить 5—6 капель раствора реактива. *Написать уравнение реакции.*

4. Реакция с ализарином $\text{SC}_{14}\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_2\text{SO}_3\text{Na}$. Этот реактив с ионами алюминия в аммиачной среде образует адсорбционное соединение красного цвета — *алюминиевый лак*.

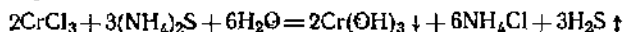
Выполнение. На полоску фильтровальной бумаги нанести каплю раствора соли алюминия, подержать 1—2 мин над открытой склянкой с концентрированным раствором аммиака. Образуется гидроокись алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. В центр пятна поместить каплю спиртового раствора ализарина красного S и снова действовать газообразным аммиаком. На бумаге получается фиолетовое пятно. Бумагу осторожно посушить над пламенем горелки; пятно приобретает красную окраску алюминиевого лака.

Реакции мешают некоторые другие катионы третьей аналитической группы, также образующие окрашенные лаки с ализарином S_2 . В их присутствии фильтровальную бумагу предварительно смочить раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ и высушить. Затем на нее нанести каплю исследуемого раствора. При этом все мешающие ионы осаждаются в виде железистосинеродистых солей и остаются в центре образовавшегося пятна, а ионы алюминия благодаря диффузии перемещаются к краям пятна и таким образом отделяются.

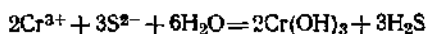
Далее поступать так, как указано выше, т. е. поддержать полоску бумаги над открытой склянкой с концентрированным раствором аммиака, смочить пятно раствором ализарина и снова подействовать парами аммиака. После подсушивания в присутствии Al^{3+} на бумаге получается кольцо алюминиевого лака.

§ 48. Реакции катионов хрома

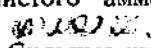
1. Реакция с сернистым аммонием. $(NH_4)_2S$ осаждает из растворов солей Cr^{3+} гидроокись хрома $Cr(OH)_3$ серовато-зеленого цвета. Реакция протекает так же, как и с ионами алюминия:



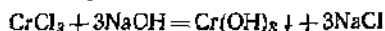
или в ионном виде:



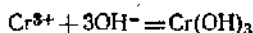
Причины этого явления указаны при изучении реакций и катионы алюминия (стр. 95).

Выполнение. К 4—5 каплям раствора соли Cr^{3+} прибавить 5—6 капель раствора сернистого аммония. Смесь слегка нагреть. *Отметить вид осадка.* 

2. Реакция с едкими щелочами. Сильные щелочи осаждают Cr^{3+} в виде гидрата окиси хрома:



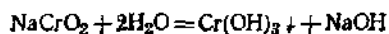
или в ионном виде:



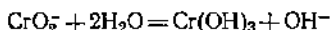
$Cr(OH)_3$ подобно гидрату окиси алюминия имеет амфотерный характер, поэтому растворяется и в кислотах, и в щелочах.

Выполнение. К 5—6 каплям раствора соли Cr^{3+} прилить по каплям раствор $NaOH$ или KOH до образования осадка. Осадок взболтать и разделить на две части. К одной части прилить несколько капель HCl , а к другой — избыток щелочи. *В обоих случаях наблюдать растворение осадка. Написать уравнения реакций.*

Хромит натрия в отличие от алюмината натрия при кипячении разлагается с образованием осадка $Cr(OH)_3$:



или в ионном виде:

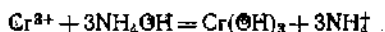


Выполнение. Раствор хромита, полученный ранее, нагреть до кипения. *Наблюдать образование осадка гидроокиси хрома.*

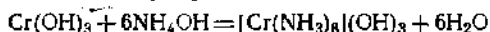
3. Реакция с гидроокисью аммония. Гидроокись аммония NH_4OH осаждает из растворов солей Cr^{3+} гидроокись хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



или в ионном виде:



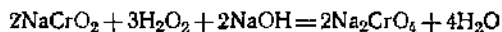
Выполнение. К 5—6 каплям раствора соли Cr^{3+} прилить 5—6 капель раствора реактива. Осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ немного растворим в избытке реактива — образуется комплексное основание:



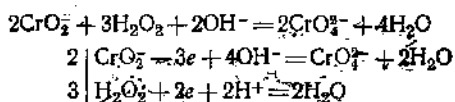
При кипячении аммиакат гидроокиси хрома $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$ разлагается, и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ снова выпадает в осадок (испытать!).

4. Окисление трехвалентного хрома до шестивалентного. Все соединения трехвалентного хрома сравнительно легко окисляются в соли хромовой или двуххромовой кислоты. Окисление может быть осуществлено действием различных окислителей, например свободных галогенов, H_2O_2 , Na_2O_2 , KMnO_4 . Окисление иона Cr^{3+} в ион CrO_4^{2-} протекает в щелочной среде, а в ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — в кислой среде.

а. Окисление трехвалентного хрома перекисью водорода в щелочной среде протекает по уравнению:



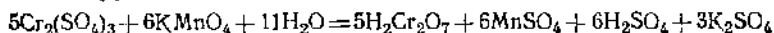
или в ионном виде:



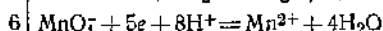
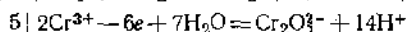
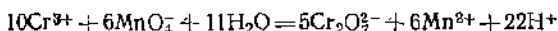
Выполнение. К 4—5 каплям раствора соли Cr^{3+} в фарфоровой чашке прибавить столько капель 2 н. раствора едкого натра, чтобы выпавший осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ растворился (образуется хромит). К раствору прилить 5—6 капель 3%-ного раствора перекиси водорода. Смесь нагревать до тех пор, пока раствор из зеленого (цвет CrO_2^-) не станет желтым (цвет CrO_4^{2-}). Присутствие ионов CrO_4^{2-} можно подтвердить различными способами: например, получить труднорастворимую соль хромовой кислоты; восстановить CrO_4^{2-} в Cr^{3+} и т. д. Для проверки наличия CrO_4^{2-} первым способом полученный раствор подкислить уксусной кислотой и прилить к нему несколько капель раствора BaCl_2 . Образование жел-

того осадка BaCrO_4 укажет на присутствие в растворе ионов CrO_4^{2-} .
Написать уравнение реакции.

6. Окисление Cr^{3+} перманганатом калия в кислой среде протекает по уравнению:

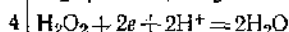
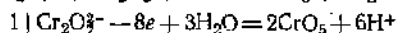
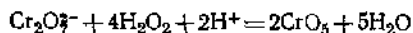


или в ионном виде:



Из уравнения реакции видно, что продукт окисления в этом случае — не желтый ион CrO_4^{2-} , а оранжевый ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

В ы п о л н е н и е. В фарфоровую чашку взять 5—6 капель раствора соли Cr^{3+} , 3—4 капли 2 н. раствора H_2SO_4 и 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 . Смесь кипятить столько, чтобы малиновая окраска перешла в оранжевую. По охлаждении раствора внести в него 1 каплю H_2O_2 и 6—8 капель эфира. Тотчас же взболтать. Всплывающий вверх слой эфира окрашивается в синий цвет вследствие образования перекиси хрома CrO_5 :

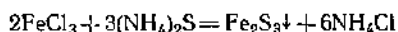


5. Реакция с бензидином. Уксуснокислый раствор бензидина можно применять для открытия катиона Cr^{3+} , если предварительно окислить его в ион CrO_4^{2-} . Хромат-ион окисляет бензидин в бензидиновую синь.

В ы п о л н е н и е. На фильтровальную бумагу или капельную пластинку нанести каплю исследуемого раствора, каплю свежеприготовленного раствора Na_2O_2 и каплю раствора реактива. В присутствии хрома появляется синяя окраска.

§ 49. Реакции катионов трехвалентного железа

1. Реакция с сернистым аммонием. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ дает с солями Fe^{3+} черный осадок сернистого железа (III):

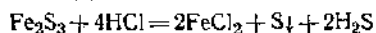


или в ионном виде:

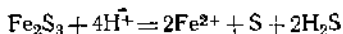


В ы п о л н е н и е. К 4—5 каплям раствора соли Fe^{3+} прибавить 5—6 капель раствора сернистого аммония. Наблюдать выпадение осадка. Осадок Fe_2S_3 растворяется в разбавленных кислотах. Выделяющийся сероводород восстанавливает трехвалентное железо

до двухвалентного. Поэтому реакцию растворения Fe_2S_3 в кислотах можно выразить уравнением:

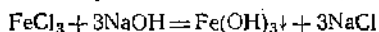


или в ионном виде:

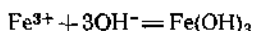


Для растворения осадка прилить к нему по каплям раствор HCl .

2. Реакция с едкими щелочами. NaOH и KOH дают с солями Fe^{3+} красно-бурый осадок гидроокиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



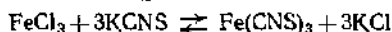
или в ионном виде:



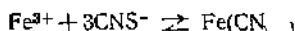
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ хорошо растворяется в разбавленных кислотах, но не растворяется в избытке щелочи, чем отличается от $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Выполнение. К 5—6 каплям раствора FeCl_3 добавить 5—6 капель раствора NaOH . Прилить по каплям соляную кислоту до растворения образовавшегося осадка. Написать уравнение реакции и отметить окраску раствора.

3. Реакция с роданистыми солями. KCNS и NH_4CNS образуют в кислых растворах солей Fe^{3+} растворимое в воде родановое железо кроваво-красного цвета (реакция специфична):



или в ионном виде:

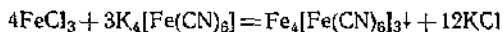


Одновременно с $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ получают окрашенные в такой же цвет железо-родановые комплексные ионы переменного состава — от $[\text{Fe}(\text{CNS})]^{2+}$ до $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$.

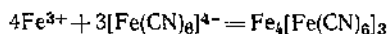
Выполнение. К 4—5 каплям раствора FeCl_3 добавить 2—3 капли соляной кислоты и 6—7 капель раствора реактива. Реакцию проводить в кислой среде во избежание выпадения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (гидролиз).

Реакцию можно выполнить капельным методом на фильтровальной бумаге или на капельной пластинке.

4. Реакция с железистосинеродистым калием. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ дает с солями Fe^{3+} в кислой среде синий осадок так называемой берлинской лазури:



или в ионном виде:



Выполнение. К 4—5 каплям раствора FeCl_3 добавить 2—3 капли соляной кислоты и 4—5 капель раствора реактива.

Наблюдать образование осадка железистосинеродистого железа. Реакция очень чувствительна и применяется для открытия иона Fe^{3+} в анализируемом растворе. Щелочи разлагают берлинскую лазурь с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$. К осадку $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ прилить 8—10 капель раствора едкого натра и сильно встряхнуть. *Написать уравнение реакции и наблюдать изменение цвета осадка.*

Реакцию можно выполнить капельным методом на фильтровальной бумаге или на капельной пластинке.

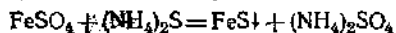
5. Другие реакции. а. Углекислые соли щелочных металлов дают с ионами Fe^{3+} красно-бурый осадок основной соли $\text{Fe}(\text{OH})\text{CO}_3$.

б. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 дает с ионами Fe^{3+} бледно-желтый осадок FePO_4 , растворимый в сильных кислотах и не растворимый в уксусной кислоте.

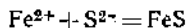
в. Уксуснокислый натрий CH_3COONa дает с ионами Fe^{3+} при сильном нагревании бурый осадок основного уксуснокислого железа $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$.

§ 50. Реакции катионов двухвалентного железа

1. Реакция с сернистым аммонием. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ осаждает из растворов солей Fe^{2+} черный осадок сернистого железа (1).



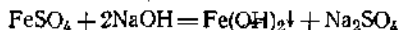
или в ионном виде:



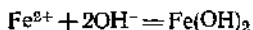
Осадок FeS легко растворим в разбавленных соляной и серной кислотах.

В ы п о л н е н и е. К 4—5 каплям раствора сернистой соли железа прибавить 5—6 капель раствора реактива. Прилить по каплям соляную кислоту до растворения осадка. *Написать уравнение реакции.*

2. Реакция с едкими щелочами. NaOH и KOH осаждают из растворов солей Fe^{2+} гидрат закиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$ серо-зеленого цвета:

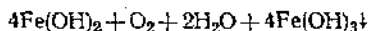


или в ионном виде:



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ растворим в кислотах и не растворим в избытке реактива.

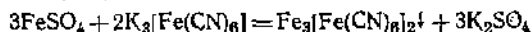
В ы п о л н е н и е. К 4—5 каплям раствора сернистой соли Fe^{2+} добавить 5—6 капель раствора едкого натра. Образующийся осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ на воздухе заметно окисляется и постепенно переходит в гидрат окиси железа:



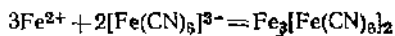
Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ взболтать в пробирке и наблюдать изменение его цвета. Сначала он становится грязно-зеленым, затем буреет,

превращаясь в $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Окислители, например H_2O_2 , KMnO_4 , HNO_3 , практически мгновенно окисляют ионы Fe^{2+} в ионы Fe^{3+} .

3. Реакция с железосинеродистым калием. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, называемый красной кровяной солью, дает с солями Fe^{2+} в кислой среде темно-синий осадок железосинеродистой закиси железа (турбулева синь) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$:

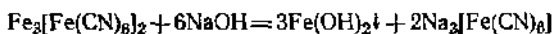


или в ионном виде:

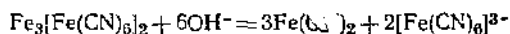


В ы п о л н е н и е. К 5—6 каплям раствора соли Fe^{2+} прибавить 2—3 капли соляной или серной кислоты (для подавления гидролиза соли) и 2—3 капли раствора реактива. Тотчас же выпадает темно-синий осадок турбулевой сини. Это наиболее чувствительная реакция на ион Fe^{2+} .

Осадок $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ разлагается щелочами с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



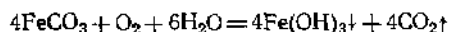
или в ионном виде:



К осадку турбулевой сини прилить несколько капель раствора едкого натра. Наблюдать изменение цвета осадка.

Реакцию с железосинеродистым калием удобно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге или на капельной пластинке.

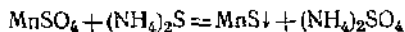
4. Другие реакции. а. Углекислые соли щелочных металлов дают с ионами Fe^{2+} белый осадок FeCO_3 . На воздухе он постепенно окисляется, гидролизуется и превращается в $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



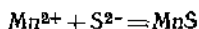
б. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 дает с ионами Fe^{2+} белый осадок FeHPO_4 , растворимый в уксусной и минеральных кислотах.

§ 51. Реакции катионов марганца

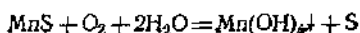
1. Реакция с сернистым аммонием. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ образует в растворах солей Mn^{2+} осадок сернистого марганца телесного цвета:



или в ионном виде:

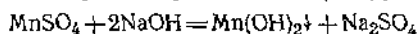


Осадок MnS растворим в разбавленных кислотах. На воздухе вследствие окисления темнеет:

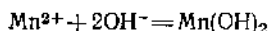


Выполнение. К 4—5 каплям раствора соли Mn^{2+} прибавить 5—6 капель раствора сернистого аммония. К полученному осадку добавить по каплям соляную кислоту до растворения осадка. *Написать уравнение реакции.*

2. Реакция с едкими щелочами. $NaOH$ и KOH осаждают из растворов солей Mn^{2+} белую гидроокись $Mn(OH)_2$:

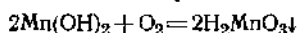


или в ионном виде:



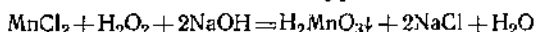
Осадок $Mn(OH)_2$ легко растворяется в кислотах и не растворяется в избытке щелочи.

Выполнение. К 4—5 каплям раствора соли Mn^{2+} добавить 4—5 капель раствора реактива. Образующийся осадок $Mn(OH)_2$ на воздухе быстро окисляется до марганцеватистой кислоты H_2MnO_3 :

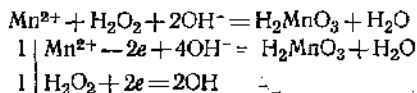


Цвет осадка при этом изменяется от белого до темно-бурого. Осадок $Mn(OH)_2$ взболтать в пробирке. *Наблюдать изменение цвета.*

3. Реакция с едким натром и перекисью водорода. Перекись водорода в щелочной среде окисляет бесцветные ионы Mn^{2+} до марганцеватистой кислоты H_2MnO_3 темно-бурого цвета:



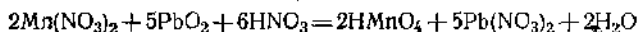
или в ионном виде:



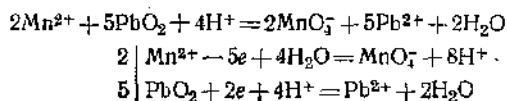
Выполнение. К 2—3 каплям раствора соли Mn^{2+} прилить 2—3 капли раствора $NaOH$. Образуется белый осадок $Mn(OH)_2$. Прилить к полученному осадку несколько капель H_2O_2 . Осадок моментально становится темно-бурого цвета. Реакция очень характерна.

4. Реакция окисления Mn^{2+} в MnO_4^- . Под влиянием различных окислителей катион Mn^{2+} превращается в анион MnO_4^- . Так как ион MnO_4^- окрашен в характерный малиново-красный цвет, то этой реакцией пользуются для обнаружения иона Mn^{2+} .

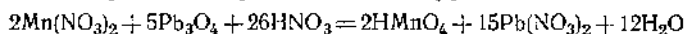
Окисление Mn^{2+} до иона MnO_4^- двуокисью свинца протекает по уравнению:



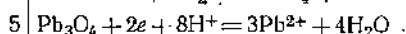
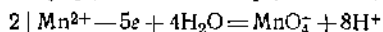
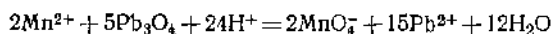
или в ионном виде:



Уравнение реакции при окислении суриком*:

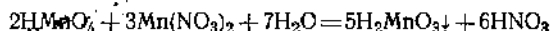


или в ионном виде:



Выполнение. Внести в пробирку на кончике ножа небольшое количество двуокиси свинца или сурика, 1 мл концентрированной (1 : 1) HNO_3 и каплю (не больше!) соли Mn^{2+} . Смесь нагреть до кипения и кипятить 1—2 мин. Затем охладить смесь, разбавить ее 8—10 каплями дистиллированной воды и центрифугировать. Появление малиновой окраски в растворе указывает на образование марганцевой кислоты HMnO_4 .

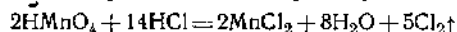
Для успеха реакции раствора соли марганца следует брать не больше 1 капли, так как избыток ее восстанавливает образующуюся HMnO_4 до H_2MnO_3 , и вместо малиновой окраски раствора появляется почти черный осадок:



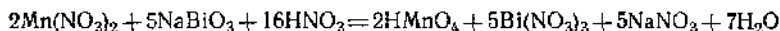
или в ионном виде:



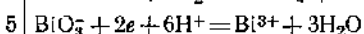
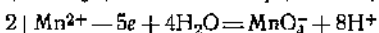
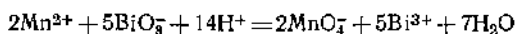
Анионы Cl^- , Br^- и I^- тоже мешают реакции, так как они восстанавливают ионы MnO_4^- в Mn^{2+} , и характерная окраска исчезает:



Окисление на холоду Mn^{2+} до иона MnO_4^- в присутствии висмутата натрия NaBiO_3 протекает по уравнению:



или в ионном виде:



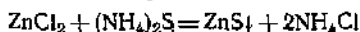
Выполнение. В пробирку взять 1—2 капли раствора соли Mn^{2+} , 3—4 капли 6 н. раствора азотной кислоты и всыпать несколько крупинок висмутата натрия. Смесь перемешать стеклянной палочкой и центрифугировать. Центрифугат окрашивается в малиновый цвет. Реакция весьма чувствительна.

* Сурик Pb_3O_4 является солью двухвалентного свинца и ортосвинцовой кислоты H_4PbO_4 , где свинец четырехвалентен; развернутая формула сурика: Pb_2PbO_4 .

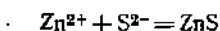
Анионы Cl^- , Br^- и I^- мешают реакции. Поэтому их предварительно надо осадить, добавив к исследуемому раствору несколько капель 0,1 н. раствора AgNO_3 .

§ 52. Реакции катионов цинка

1. Реакция с сернистым аммонием. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ дает в растворах солей цинка белый осадок сернистого цинка ZnS :



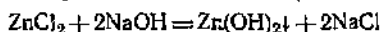
или в ионном виде:



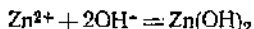
Осадок растворяется в сильных кислотах, но не растворяется в уксусной кислоте.

В ы п о л н е н и е. К 4—5 каплям раствора соли цинка добавить 5—6 капель раствора реактива. Образовавшийся осадок разделить на две части. К одной части добавить соляную кислоту, к другой — уксусную.

2. Реакция с едкими щелочами. NaOH и KOH осаждают из растворов солей цинка гидроокись цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$:



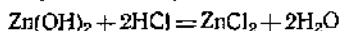
или в ионном виде:



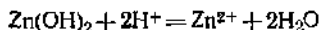
Гидроокись цинка обладает амфотерными свойствами и подобно $\text{Al}(\text{OH})_3$ диссоциирует как основание и как кислота:



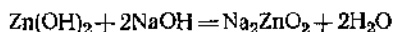
По этой причине $\text{Zn}(\text{OH})_2$ растворяется как в кислотах, так и в щелочах. С кислотами реакция протекает по уравнению:



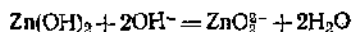
или в ионном виде:



От действия щелочей получаются цинкаты (Na_2ZnO_2 или K_2ZnO_2):



или в ионном виде:

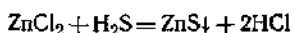


В этом случае гидроокись цинка проявляет свойства слабой кислоты.

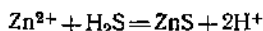
В ы п о л н е н и е. К 4—5 каплям раствора соли цинка добавить по каплям раствор NaOH или KOH до образования осадка. Полученный осадок разделить на две части и испытать его растворимость в избытке реактива и в соляной кислоте.

В отличие от действия на алюминаты хлористый аммоний NH_4Cl не выделяет из цинкатов гидроксид цинка, так как $\text{Zn}(\text{OH})_2$ растворяется в солях аммония.

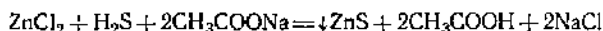
В. Реакция с сероводородом. Сероводород дает с ионами цинка белый осадок сернистого цинка:



или в ионном виде:



Сернистый цинк частично растворяется в образовавшейся минеральной кислоте. Следовательно, осаждение ZnS сероводородом не может быть полным. Чтобы оно было полным, к раствору надо прибавить немного уксуснокислого натрия CH_3COONa ; тогда сильная кислота в растворе заменится уксусной, в которой ZnS не растворяется:

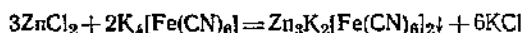


или в ионном виде:



Выполнение. Взять в пробирку 4—5 капель раствора соли цинка и 3—4 капли раствора уксуснокислого натрия. Пропустить через приготовленный раствор несколько пузырьков сероводорода. *Наблюдать образование осадка сернистого цинка.*

4. Реакция с железистосинеродистым калием. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с ионами цинка белый осадок железистосинеродистого калия и цинка:



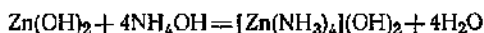
или в ионном виде:



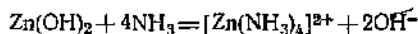
Выполнение. К 4—5 каплям раствора соли цинка прибавить 4—5 капель раствора реактива. Нагреть смесь до кипения. *Наблюдать образование осадка.*

В кислотах осадок не растворяется, но растворяется в едких щелочах с образованием цинката. Ионы Al^{3+} не мешают этой реакции.

5. Другие реакции. а. Гидроксид аммония образует с ионами цинка белый осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который растворяется в избытке реактива и в солях аммония с образованием комплексного иона:

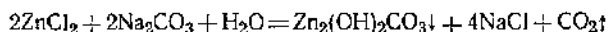


или в ионном виде:

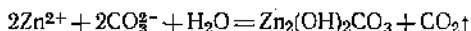


В присутствии солей аммония NH_4OH вовсе не осаждает ионов цинка.

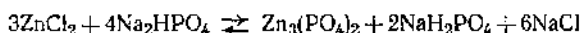
б. Углекислые соли щелочных металлов с ионами цинка образуют белый осадок основной соли. Состав ее зависит от концентрации раствора и от температуры. Обычно реакция протекает по уравнению:



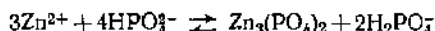
или в ионном виде:



в. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 дает с ионами цинка белый студенистый осадок фосфата цинка, растворимый в уксусной и разбавленных минеральных кислотах:

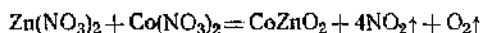


или в ионном виде:



Осаждение неполное, так как реакция обратима.

г. Реакция сухим путем. При нагревании солей цинка с $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ получается цинкат кобальта CoZnO_2 , или «ринманова зелень»:



Выполнение. Смочить полоску фильтровальной бумаги раствором соли цинка и разбавленным раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Высушить ее и сжечь. Обратить внимание на зеленый цвет золы.

6. Микрокристаллоскопическая реакция. Поместить на предметное стекло каплю раствора соли цинка, каплю раствора уксусной

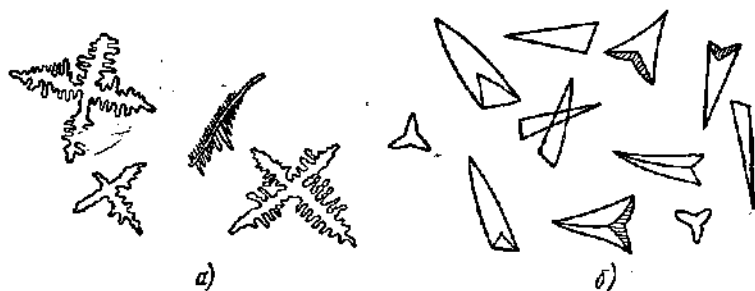


Рис. 24. Кристаллы $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$: а — выпадающие из уксуснокислых растворов; б — образующиеся в присутствии минеральных кислот.

кислоты и каплю раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. В присутствии цинка выпадают кристаллы соли $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, форма которых показана на рис. 24.

§ 53. Задача: анализ смеси катионов третьей группы

В смеси могут находиться все катионы третьей аналитической группы. Смесь может быть дана в виде раствора или в виде перемешанных сухих солей, растворимых в воде. Анализ можно выполнить дробным методом. При этом методе порядок обнаружения катионов не имеет особого значения. Каждый катион открывается в отдельной пробе исследуемого раствора специфическим реактивом.

1. **Открытие Fe^{2+} .** Ионы двухвалентного железа обнаруживают действием $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — получается темно-синий осадок турбулентной сини. Если в исследуемом растворе присутствуют другие катионы третьей группы, образующие с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ окрашенные осадки, цвет осадка с ионом Fe^{2+} может получиться темно-зеленым (§ 50, п. 3).

2. **Открытие Fe^{3+} .** Ионы трехвалентного железа открывают действием $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — образуется темно-синий осадок берлинской лазури (§ 49, п. 4). Можно также воспользоваться NH_4CNS — раствор приобретает кроваво-красное окрашивание (§ 49, п. 3).

3. **Открытие Mn^{2+} .** Ионы марганца обнаруживают действием двуокиси свинца или висмутата натрия — появляется малиновая окраска, характерная для анионов MnO_4^- (§ 51, п. 4-а и 4-б). Если присутствуют ионы Cl^- , Br^- и I^- , то перед опытом к раствору необходимо добавить 1—2 капли 0,1 н. раствора AgNO_3 .

4. **Открытие Cr^{3+} .** Ионы хрома обнаруживают:

а) действием перекиси водорода в щелочной среде — Cr^{3+} окисляется в CrO_4^{2-} , и раствор окрашивается в желтый цвет (§ 48, п. 4-а);

б) действием перманганата калия KMnO_4 в кислой среде — Cr^{3+} окисляется в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, и раствор окрашивается в оранжевый цвет. Если добавить перекись водорода, то ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ превращаются в перекись хрома, которая окрашена в синий цвет (§ 48, п. 4-б).

5. **Открытие Al^{3+} .** Ионы алюминия обнаруживают действием хлористого аммония NH_4Cl в щелочной среде — образуется белый аморфный осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ (§ 47, п. 2). Можно воспользоваться также ализарином — образуется аллюминиевый лак красного цвета. Реакция выполняется капельным методом на фильтровальной бумаге. Чтобы опыту не мешали остальные катионы третьей группы, фильтровальную бумагу необходимо предварительно смочить раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (§ 47, п. 4).

6. **Открытие Zn^{2+} .** Ионы цинка обнаруживают действием сероводорода в присутствии уксусной кислоты — выпадает белый осадок ZnS , растворимый в сильных кислотах (§ 52, п. 3).

§ 54. Задача: анализ смеси катионов первой, второй и третьей групп

Задача на смесь катионов 1-й, 2-й и 3-й групп дается в виде раствора. Для систематического анализа рекомендуется использовать только часть имеющегося раствора, другую же часть оставить для предварительных испытаний и непредвиденных случаев.

1. Предварительные испытания. В предварительных испытаниях обязательно проверить присутствие катионов NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Кроме того, полезно сделать предварительные испытания на катионы Cr^{3+} и Mn^{2+} . Последовательность предварительных испытаний следующая.

а. Открытие NH_4^+ . Открытие проводить в газовой камере или в пробирке так, как описано на стр. 79, п. 1. Можно проделать реакцию и с реактивом Несслера. В этом случае к 2—3 каплям исследуемого раствора прибавить 4—5 капель раствора щелочи; осадок гидроокисей отцентрифугировать и отбросить, а в центрифугате обнаруживать ион NH_4^+ .

б. Открытие Fe^{2+} . К 2—3 каплям исследуемого раствора прибавить 5—6 капель разбавленной HCl и одну каплю раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выпадение синего осадка укажет на присутствие Fe^{2+} . Осадок от $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ может оказаться в присутствии Fe^{3+} не синим, а темно-зеленым вследствие образования окрашенных соединений других катионов 3-й группы.

в. Открытие Fe^{3+} . К 2—3 каплям исследуемого раствора прибавить 5—6 капель разбавленной HCl и 2—3 капли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образование синего осадка свидетельствует о наличии Fe^{3+} . Ион Fe^{3+} можно также обнаружить действием NH_4CNS . Крово-красное окрашивание укажет на присутствие иона Fe^{3+} .

г. Открытие Mn^{2+} . Ион марганца открывать путем его окисления до MnO_4^- (стр. 104, п. 4).

д. Открытие Cr^{3+} . Ион хрома открывать путем его окисления до CrO_4^{2-} или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (стр. 99, п. 4).

2. Открытие катионов 3-й группы. К 4—5 каплям исследуемого раствора прибавить по каплям NH_4OH до щелочной реакции (проба на лакмус) и 4—5 капель NH_4Cl . Смесь нагреть на водяной бане до 70—80° С. Влить в нее 5—6 капель $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Образование осадка указывает на присутствие катионов 3-й группы.

Если катионов 3-й группы нет, перейти к исследованию раствора на катионы 2-й и 1-й групп.

3. Отделение катионов 3-й группы от катионов 2-й и 1-й групп. К 20—25 каплям (не больше!) исследуемого раствора прибавить 7—8 капель раствора NH_4Cl и по одной капле (каждый раз хорошо перемешивая содержимое пробирки) — NH_4OH до появления слабой муты, не исчезающей при взбалтывании раствора. После прибавления NH_4OH раствор должен иметь слабощелочную реакцию. Смесь нагреть почти до кипения и внести в нее 14—16 ка-

пель по возможности свежеприготовленного (бесцветного) раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Внося $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, все время помешивать раствор стеклянной палочкой. Сделать пробу на полноту осаждения. Для этого осадок отцентрифугировать; к прозрачному раствору прибавить 1—2 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Если полнота осаждения достигнута, то не должно получаться осадка. В противном случае ко всей смеси прилить еще 5—6 капель $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, перемешать и снова взять пробу на полноту осаждения.

Добившись полного осаждения, снова нагреть смесь несколько минут на водяной бане, после чего осадок отцентрифугировать. Центрифугат перенести в другую пробирку, а осадок 3—4 раза промыть горячей водой, содержащей небольшое количество NH_4Cl (для предупреждения образования коллоидных растворов).

Осадок: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Fe_2S_3 , FeS , MnS и ZnS . Осадок исследовать, как указано ниже, п. 4.

Центрифугат: катионы 2-й и 1-й групп и избыток $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Центрифугат исследовать, как указано ниже, п. 8.

4. Растворение осадка. Промытый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Fe_2S_3 , FeS , MnS и ZnS обработать под тягой 8—10 каплями 2 н. раствора HCl . Растворяя, помешивать смесь стеклянной палочкой. Осадок должен раствориться полностью.

При делении Fe^{2+} , Mn^{2+} и Cr^{3+} от Al^{3+} и Zn^{2+} . Если предварительным испытанием открыли ионы железа, то Fe^{2+} нужно перемешать в Fe^{3+} . Для этого ко всему раствору, нагретому до кипения, прибавить 1—2 капли концентрированной HNO_3 и продолжить нагревание еще 2—3 мин. Жидкость должна окраситься в бурожелтый цвет. Убедиться в полноте окисления Fe^{2+} , действуя на 1—2 капли раствора 1 каплей $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; если раствор не дает синего окрашивания, полнота окисления достигнута. К полученному раствору прибавить несколько капель NaOH до сильнокислотной реакции (проба на лакмус). Жидкость с осадком снова нагреть до кипения и быстро отцентрифугировать. Центрифугат перенести в другую пробирку, а осадок промыть горячей водой.

Осадок: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (см. п. 6).

Центрифугат: NaAlO_2 и Na_2ZnO_2 (см. п. 7).

6. Анализ осадка, полученного в п. 5. Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ растворить в нескольких каплях разбавленной H_2SO_4 . В отдельных порциях раствора проверить наличие ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} и Mn^{2+} .

а. Открытие Fe^{3+} . К части раствора прилить $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Синий осадок берлинской лазури свидетельствует о наличии Fe^{3+} .

б. Открытие Cr^{3+} . К 2—3 каплям раствора прибавить 5—6 капель разбавленной H_2SO_4 и 1—2 каплям раствора KMnO_4 . Смесь нагреть до кипения. К остывшему раствору прилить 0,5—1 мл амидового спирта или эфира и 1—2 капли H_2O_2 . Синее окрашивание амидового спирта или эфира указывает на присутствие Cr^{3+} .

в. Открытие Mn^{2+} . В пробирку влить 8—10 капель 2 н. раствора HNO_3 , 1 каплю исследуемого раствора. Нагреть до кипения. Всыпать немного PbO_2 и еще раз кипятить. Дать отстояться осадку PbO_2 . Если есть Mn^{2+} , то образуется марганцовая кислота $HMnO_4$, и раствор окрашивается в малиново-красный цвет.

Примечание. Если при предварительном испытании ионы Fe^{3+} , Cr^{3+} и Mn^{2+} были обнаружены, то нет необходимости снова проделывать реакции на указанные катионы, и осадок $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Mn(OH)_2$ можно выбросить.

7. Анализ центрифугата, полученного в п. 5. Открытие Al^{3+} и Zn^{2+} производить в отдельных порциях раствора.

а. Открытие Al^{3+} . К части центрифугата прибавить твердый NH_4Cl . Смесь нагреть до кипения и кипятить до прекращения выделения NH_3 . Выпадение белого осадка $Al(OH)_3$ указывает на присутствие Al^{3+} . Полученный осадок можно отцентрифугировать, промыть и сделать поверочную реакцию на образование алюминиевого лака. С этой целью к осадку $Al(OH)_3$ прилить несколько капель раствора ализарина и прокипятить. В присутствии алюминия осадок становится красным.

б. Открытие Zn^{2+} . В новую порцию центрифугата влить уксусную кислоту до кислой реакции (проба на лакмус) и пропустить H_2S . Если есть Zn^{2+} , выпадет белый ос. Fe^{2+} не растворимый в разбавленной HCl . Ион Zn^{2+} можно также обнаружить действием $K_4[Fe(CN)_6]$. К 3—4 каплям центрифугата прилить раствор HCl до кислой реакции и 3—4 капли реактива. Смесь нагреть до кипения. Если есть Zn^{2+} , образуется белый осадок $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$.

8. Открытие катионов 2-й и 1-й групп. Центрифугат, полученный в п. 3, содержит катионы 2-й и 1-й групп вместе с избытком $(NH_4)_2S$. Во избежание окисления ионов S^{2-} в SO_4^{2-} раствор тотчас же освободить от $(NH_4)_2S$. Для этой цели влить в центрифугат по каплям раствор HCl до кислой реакции (проба на лакмус). Смесь кипятить до прекращения запаха сероводорода. Затем отцентрифугировать выпавшую серу. Новый центрифугат перелить в фарфоровую чашку, выпарить досуха и прокалить, чтобы удалить большую часть аммонийных солей. Сухой остаток охладить и растворить в 12—15 каплях 2 н. HCl . Раствор исследовать на катионы 2-й и 1-й групп (стр. 90).

§ 55. Значение соединений катионов третьей группы в медицине

Алюминий содержится почти во всех органах человека и животных в количестве 0,5—9 мг на 1 кг ткани.

Некоторые соединения алюминия имеют лечебные свойства и применяются как лекарственные вещества. Препараты алюминия оказывают вяжущее, подсушивающее, дезинфицирующее действие

и применяются наружно при воспалительных заболеваниях слизистых оболочек, при лечении ран, язв, мокнущих поверхностей и т. д.

Главный препарат алюминия — квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Водные растворы их употребляются при катарах слизистых оболочек, для ингаляций, спринцеваний, полосканий и т. п., в виде порошка в смеси с танином — для вдувания в нос и гортань; в виде «карандаша» — при трахоме.

Порошок гидроокиси алюминия $Al(OH)_3$ применяется при воспалительных заболеваниях кожи как адсорбирующее и высушивающее средство.

Сернокислым алюминием $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ очищают воду. В воде эта соль подвергается гидролизу. В результате получается коллоидный раствор $Al(OH)_3$. Последний, коагулируя, образует студенистый осадок, который захватывает взвешенные в воде частицы и бактерии и не пропускает их сквозь фильтр.

Соединения хрома — постоянная составная часть животных и растительных организмов. В органах и тканях человека содержание хрома колеблется в пределах от десятичных до десятимиллионных долей процента. Соединения хрома не применяются в медицине в качестве лекарственных препаратов. Растворимые соединения его ядовиты и при введении внутрь вызывают отравления.

Содержание соединений хрома в воздухе промышленных предприятий не должно превышать 0,0001 мг/л.

Железо содержится в каждой клетке тела человека, но в очень незначительных количествах (около 4—5 г), причем свыше 50% его входит в состав гемоглобина.

Основная функция железа в гемоглобине крови — участие в кислородном обмене и окислительных процессах. Нарушение обмена железа в организме влечет за собой различные формы малокровия.

Применение препаратов железа в медицине разнообразно. Неорганические и органические соединения двухвалентного железа используются преимущественно при лечении малокровия и при слабости и истощении организма. Соль трехвалентного железа (ferri trichloratum) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ применяется как наружное кровоостанавливающее средство.

Цинк — постоянная составная часть организма почти всех видов животных. Содержание его в органах человека колеблется в пределах от 120 до 980 мг на 1 кг высушенной ткани. Концентрируется главным образом в печени, предстательной железе, гипофизе и молочных железах. По мнению некоторых ученых, соединения цинка наряду с витаминами, гормонами и ферментами следует считать катализаторами клеточных процессов.

Соединения цинка ядовиты. В качестве первой помощи при отравлении солями цинка рекомендуется вызвать рвоту. Препараты

цинка применяются в медицине как вяжущие и дезинфицирующие средства.

Сернокислый цинк (*zincum sulfuricum*) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ применяется для лечения глазных болезней как противовоспалительное средство при конъюнктивитах.

Хлористый цинк (*zincum chloratum*) ZnCl_2 применяется в пастах как прижигающее, в растворах — при язвах, свищах как вяжущее и антисептическое.

Оксид цинка (*zincum oxydatum*) ZnO в виде мазей, паст, присыпок и суспензий применяется в качестве противовоспалительного средства при заболеваниях кожи.

Марганец — постоянная составная часть организма человека и животных. Содержание его в органах человека 0,02—0,08 мг% (легкие, нервы, мышцы) и 0,15—0,5 мг% (печень). Он, по-видимому, входит в состав некоторых окислительных ферментов и активирует окислительно-восстановительные процессы в клетках и тканях. Марганец оказывает существенное влияние на кроветворение и другие физиологические процессы.

В медицинской практике применяется марганцовокислый калий, или перманганат калия (*kalium hypermanganicum*) KMnO_4 , как очень сильный окислитель. 5%-ный раствор его применяется для смазывания обожженных мест и как кровоостанавливающее средство. Более слабые растворы употребляются для полоскания рта и горла, для спринцеваний при гинекологических и урологических заболеваниях и т. п.

Глава XIV

ЧЕТВЕРТАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

§ 56. Характеристика группы

К четвертой аналитической группе относятся катионы металлов Ag, Pb, Hg, Cu, Bi.

Сернистые соединения этих металлов не растворимы в разбавленных кислотах. Осаждаются они сероводородом в кислой среде и таким образом могут быть отделены от катионов 1, 2 и 3-й групп. На этом основании сероводород в кислой среде считается их групповым реактивом.

Для подкисления исследуемого раствора может быть использована только соляная кислота HCl. Другие кислоты брать нельзя, так как, например, HNO₃ окислит сероводород до свободной серы, с H₂SO₄ будут в смесь введены ионы SO₄²⁻, осаждающие катионы Pb²⁺, Ba²⁺, а CH₃COOH дает такую незначительную концентрацию ионов H⁺ в растворе, что ZnS оседает в ее присутствии.

Элементы, образующие катионы 4-й аналитической группы (как и элементы, образующие катионы 3-й группы) принадлежат к разным группам периодической системы и отличаются друг от друга по химическим свойствам. Вместе с тем, несмотря на различия, катионы этих элементов обладают и некоторыми общими аналитическими свойствами.

Отвечающие катионам этой группы гидроокиси (за исключением AgOH) — весьма слабые основания, не растворимые в воде. Некоторые из них настолько непрочно (у Hg²⁺ и Hg₂²⁺), что практически не существуют. Соли указанных элементов в растворах сильно гидролизуются и имеют кислую реакцию.

Многие катионы 4-й группы склонны к образованию более или менее прочных комплексов с аммиаком, цианистыми соединениями и другими веществами, что с успехом используется в аналитической практике.

Различие в свойствах хлористых соединений позволяет разделить 4-ю аналитическую группу катионов на две подгруппы.

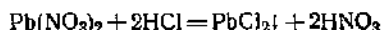
ПЕРВАЯ ПОДГРУППА ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ

Сюда относятся Ag^+ , Hg_2^{2+} и Pb^{2+} , хлористые соли которых не растворимы в воде. Следовательно, они осаждаются из растворов соляной кислотой и таким образом отделяются от остальных, которые затем уже осаждаются сероводородом.

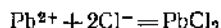
Большинство солей этой подгруппы катионов не растворимо в воде. Растворимы только азотнокислые и уксуснокислые соли.

§ 57. Реакции катионов свинца

1. Реакция с соляной кислотой. Разбавленная HCl и ее растворимые соли образуют с катионом свинца белый осадок хлористого свинца PbCl_2 :



или в ионном виде:

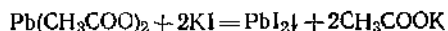


Выполнение. К 4—5 каплям раствора соли $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ добавить 5—6 капель соляной кислоты.

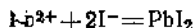
Осадок PbCl_2 растворяется в горячей воде. Этим пользуются в анализе для отделения его от AgCl и Hg_2Cl_2 . Хлористый свинец немного растворим и в холодной воде, вследствие чего соляная кислота не полностью осаждает ион свинца.

Полученный осадок PbCl_2 вместе с раствором нагреть до полного растворения и снова охладить водой под краном. При охлаждении раствора опять выделяется осадок PbCl_2 в виде игл.

2. Реакция с иодистым калием. KI с ионами свинца образует желтый осадок иодистого свинца:

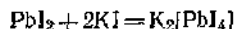


или в ионном виде:

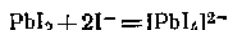


Выполнение. К 4—5 каплям раствора уксуснокислого свинца добавить (о с т о р о ж н о) по каплям раствор иодистого калия до выпадения осадка.

Осадок PbI_2 растворим в кипящей воде и снова выделяется при охлаждении раствора. Растворяется он и в избытке реактива, образуя комплексное соединение:



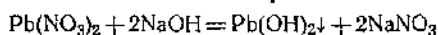
или в ионном виде:



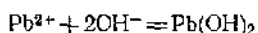
К полученному осадку PbI_2 прибавить 5—6 капель воды. Смесь нагреть до полного растворения осадка. Охладить раствор водой

под краном. PbI_2 выпадает в виде золотисто-желтых чешуек, блеск которых особенно хорошо виден при перемешивании жидкости. Добавить в PbI_2 несколько капель раствора иодистого калия. *Наблюдать растворение осадка.*

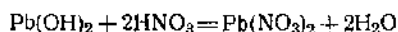
3. Реакция с едкими щелочами. $NaOH$ и KOH с катионами свинца образуют белый осадок гидроокиси свинца $Pb(OH)_2$:



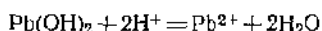
или в ионном виде:



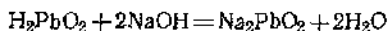
Осадок $Pb(OH)_2$ обладает амфотерными свойствами — растворяется как в кислотах:



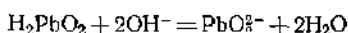
или в ионном виде:



так и в щелочах:



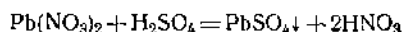
или в ионном виде:



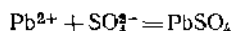
Соли с анионом PbO_3^{2-} называются *плюмбитами*.

В ы п о л н е н и е. К 5—6 каплям раствора соли свинца добавить по каплям раствор едкого натра до выпадения осадка. Образовавшийся осадок взболтать и разделить на две части. Одну часть испытать на растворимость в HNO_3 , а другую — в избытке $NaOH$.

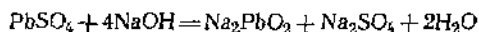
У 4. Реакция с серной кислотой. Разбавленная серная кислота или ее растворимые соли дают с растворами солей свинца белый осадок серноокислого свинца:



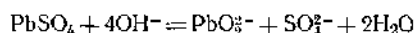
или в ионном виде:



В ы п о л н е н и е. К 4—5 каплям раствора соли свинца прибавить 5—6 капель раствора H_2SO_4 . Осадок $PbSO_4$ растворим при нагревании в едких щелочах с образованием плюмбитов:

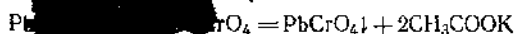


или в ионном виде:

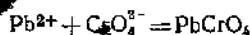


К полученному осадку $PbSO_4$ добавить несколько капель раствора едкого натра и смесь нагреть. *Наблюдать растворение осадка.*

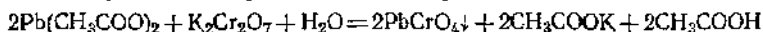
5. Реакция с калием дихроматом. K_2CrO_4 дает с растворами солей свинца осадок хромовокислого свинца $PbCrO_4$:



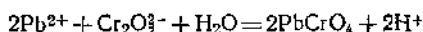
или в ионном виде:



PbCrO_4 получается и при действии на раствор соли свинца $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



или в ионном виде:



В ы п о л н е н и е. К 4—5 каплям раствора соли свинца добавить 5—6 капель раствора хромата или бихромата калия. Осадок PbCrO_4 нерастворим в NH_4OH и CH_3COOH , трудно растворяется в разбавленной HNO_3 , но легко — в едких щелочах с образованием плумбитов.

К полученному осадку добавить по каплям раствор NaOH или KOH . Наблюдать растворение осадка. Написать уравнение реакции.

Образование PbCrO_4 — одна из наиболее важных реакций на ион Pb^{2+} . Ее применяют в ходе анализа для открытия свинца.

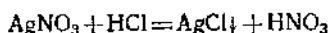
Для обнаружения свинца используют и другие реакции. Дити-зон с Pb^{2+} в нейтральных и слабощелочных растворах дает комплексное соединение красного цвета, не растворимое в воде, но растворимое в четыреххлористом углероде.

В ы п о л н е н и е. К 8—10 каплям раствора соли свинца добавить 1—2 капли свежеприготовленного реактива. Смесь взбол-¹тать. Зеленый раствор реактива изменяет окраску на красную¹.

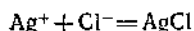
Если на полоску фильтровальной бумаги последовательно нанес²т каплю исследуемого раствора, каплю 3 н. раствора NaOH , каплю³ 3%-ного раствора H_2O_2 , каплю NH_4OH (1 : 1) и каплю уксуснокис-⁴лого раствора бензидина, то в присутствии Pb^{2+} появляется синее пятно.

§ 58. Реакции катионов серебра

1. Реакция с соляной кислотой. Соляная кислота и ее растворимые соли с катионами серебра образуют белый осадок хлористого серебра:

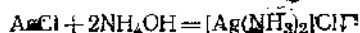


или в ионном виде:



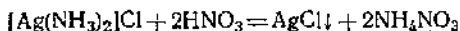
В ы п о л н е н и е. К 4—5 каплям раствора азотнокислого серебра прибавить 5—6 капель раствора HCl .

Осадок AgCl при взбалтывании и нагревании собирается в белые творожистые хлопья. На свету осадок постепенно разлагается с выделением свободного серебра, становя¹щегося желтоватым и, након-²ец, черным. В разбавленных кислотах осадок не растворяется, но растворяется в водном растворе аммиака с образованием комплексного соединения $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

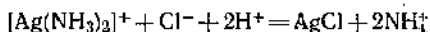


К полученному осадку AgCl прибавить несколько капель гидроксида аммония. *Наблюдать растворение осадка.*

Аммиакат серебра легко разрушается кислотами. При этом снова осаждается AgCl :



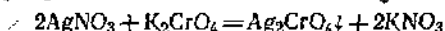
или в ионном виде:



К полученному аммиакату серебра добавить несколько капель раствора HNO_3 до кислой реакции. *Наблюдать выпадение осадка AgCl .*

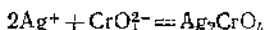
Растворение AgCl в NH_4OH используется в ходе анализа для отделения катионов серебра от катионов одновалентной ртути, а действие HNO_3 на полученную комплексную соль серебра — для обнаружения иона Ag^+ .

2. Реакция с хромовокислым калием. K_2CrO_4 при взаимодействии с растворами солей серебра образует кирпично-красный осадок хромовокислого серебра Ag_2CrO_4 :



в ионном виде:

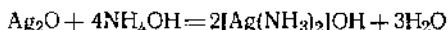
или



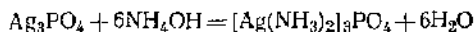
Выполнение. К 4—5 каплям раствора соли серебра добавить 5—6 капель раствора реактива. Осадок Ag_2CrO_4 растворяется в HNO_3 и NH_4OH , но не растворяется в CH_3COOH .

Разделить осадок на две части и испытать растворимость его в азотной кислоте и в гидрате окиси аммония.

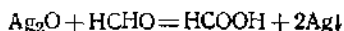
3. Ионы серебра образуют осадки и с другими реактивами. а. NaOH , KOH и NH_4OH осаждают из растворов солей серебра окись серебра Ag_2O бурого цвета. Этот осадок растворяется в HNO_3 и в избытке NH_4OH :



б. Гидрофосфат натрия образует в нейтральных растворах желтоватый осадок фосфата серебра Ag_3PO_4 , растворимый в азотной кислоте и в гидроокиси аммония:

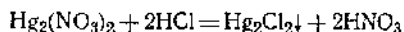


4. Реакция восстановления ионов серебра до металлического серебра. В совершенно чистую пробирку поместить 3—5 капель раствора соли серебра и столько же раствора NH_4OH . Добавить несколько капель разбавленного раствора формальдегида. Погрузить пробирку в теплую воду. На ее стенке осаждается блестящее зеркала металлического серебра:

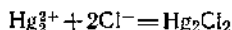


§ 59. Реакции катионов одновалентной ртути

1. **Реакция с соляной кислотой.** Соляная кислота осаждает из растворов солей одновалентной ртути хлористую ртуть (каломель) Hg_2Cl_2 белого цвета:



или в ионном виде:



Выполнение. К 4—5 каплям раствора азотнокислой соли закиси ртути добавить 5—6 капель соляной кислоты.

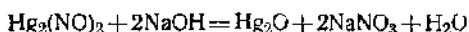
При действии NH_4OH на осадок Hg_2Cl_2 образуется хлористый меркураммоний $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl}$ белого цвета и мелкоизмельченная металлическая ртуть черного цвета, которая и обуславливает почернение осадка:



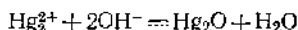
Реакция протекает быстро. Применяется для открытия иона Hg_2^{2+} .

К осадку каломели Hg_2Cl_2 прилить 5—6 капель гидроокиси аммония. Наблюдать почернение осадка.

2. **Реакция с едкими щелочами.** NaOH и KOH дают с растворимыми солями одновалентной ртути черный осадок закиси ртути Hg_2O .

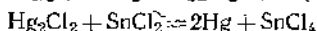
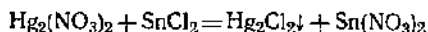


или в ионном виде:

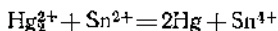


Выполнение. К 4—5 каплям раствора соли закиси ртути прилить 5—6 капель раствора NaOH или KOH . Наблюдать появление осадка.

3. **Реакция с хлористым оловом.** SnCl_2 восстанавливает катион одновалентной ртути до металлической, выпадающей в виде серого или черного осадка:



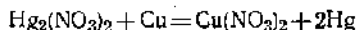
или в ионном виде:



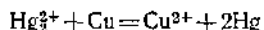
Выполнение. К 4—5 каплям раствора соли одновалентной ртути прибавить по каплям раствор реактива. Наблюдать появление осадка и изменение его цвета.

Реакцию удобно проводить капельным методом. На фильтровальную бумагу поместить каплю раствора соли одновалентной ртути и каплю реактива. На бумаге образуется черное пятно.

4. **Реакция с металлической медью.** Металлическая медь вытесняет ртуть из растворов ее солей:



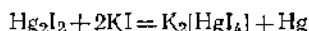
или в ионном виде:



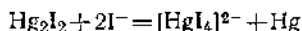
Выполнение. Очистить наждачной бумагой медную пластинку (или медную монету), нанести на нее 1—2 капли раствора соли закиси ртути и оставить постоять; получается серое пятно металлической ртути, которое при потирании фильтровальной бумагой или тканью становится блестящим.

5. Ионы одновалентной ртути образуют осадки и с другими реактивами. а. **Хромовокислый калий** K_2CrO_4 образует при нагревании с солями Hg_2^{2+} красный осадок Hg_2CrO_4 , растворимый в азотной кислоте.

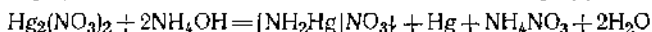
б. **Иодистый калий** KI образует грязно-зеленый осадок иодистой ртути Hg_2I_2 , растворимый в избытке реактива:



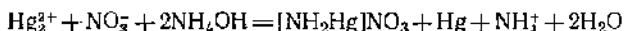
или в ионном виде:



в. **Гидроокись аммония** дает черный осадок металлической ртути и белый осадок азотнокислого меркураммония:



или в ионном виде:



ВТОРАЯ ПОДГРУППА ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ

Здесь относятся катионы Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , хлористые соли которых растворимы в воде (отличие от первой подгруппы). Вследствие этого они не осаждаются из растворов соляной кислотой HCl .

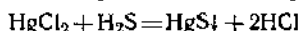
Большинство солей катионов второй подгруппы в воде не растворимо. Кроме хлористых солей, в воде растворяются еще азотнокислые и сернокислые соли. Сернистые соли этой подгруппы не растворимы в разбавленной HCl , но растворяются (за исключением HgS) в горячей разбавленной HNO_3 . Сернистая ртуть растворяется в горячей концентрированной HNO_3 , царской водке, разбавленных минеральных кислотах в присутствии таких сильных окислителей, как H_2O_2 , бромная вода, хлорная вода и т. д.

§ 3. Реакции катионов двухвалентной ртути

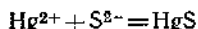
Соли двухвалентной ртути сильно ядовиты!

HgCl_2 летуча с водяными парами. Поэтому растворы HgCl_2 нельзя кипятить. Пары металлической ртути также ядовиты. Все это требует большой осторожности в обращении с металлической ртутью и ее препаратами.

1. Реакция с сероводородом. Сероводород в растворах солей двухвалентной ртути дает черный осадок сернистой ртути HgS :

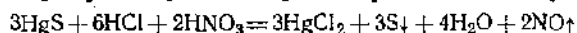


или в ионном виде:

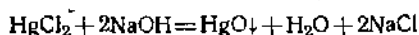


Выполнение. К 2—3 каплям раствора HgCl_2 добавить 5—6 капель воды, 2—3 капли 2 н. HCl . Пропустить в смесь сероводород (под тягой). Наблюдать постепенное появление и усиление черной окраски осадка.

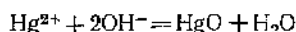
Осадок HgS растворяется при нагревании в царской водке:



2. Реакция с едкими щелочами. NaOH и KOH осаждают из растворов солей двухвалентной ртути окись ртути HgO желтого цвета:

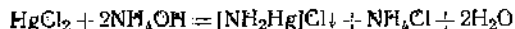


или в ионном виде:



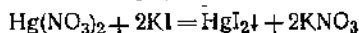
Выполнение. К 4—5 каплям раствора соли окиси ртути добавить 5—6 капель раствора реактива. Осадок HgO не растворяется в избытке реактива, но растворяется в кислотах.

3. Реакция с гидроокисью аммония. NH_4OH с раствором HgCl_2 образует белый осадок комплексной соли хлористого ртути-аммония:

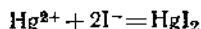


Выполнение. К 4—5 каплям раствора хлорной ртути добавить 5—6 капель раствора реактива. Наблюдать выделение осадка.

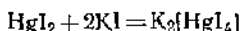
4. Реакция с иодистым калием. KI с ионами двухвалентной ртути дает красный осадок иодной ртути HgI_2 :



или в ионном виде:



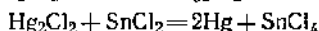
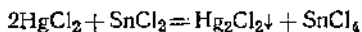
Осадок растворим в избытке реактива с образованием комплексной соли:



Выполнение. К 4—5 каплям раствора соли двухвалентной ртути прибавить по каплям раствор иодистого калия до выпадения осадка. Полученный осадок растворим в избытке реактива. Щелочной раствор $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ применяют для открытия NH_4^+ под названием реактива Несслера (стр. 79).

5. Реакция с хлористым оловом. Хлористое олово при добавлении его по каплям восстанавливает соль окиси ртути в соль закиси

ртути, выделяя вначале белый осадок Hg_2Cl_2 . Затем при избытке реактива образующаяся Hg_2Cl_2 восстанавливается до металла:

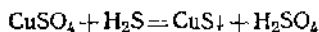


Выполнение. К 4—5 каплям раствора HgCl_2 добавить 2—3 капли раствора реактива. К полученному осадку опять прилить несколько капель реактива до потемнения осадка. Эта реакция очень чувствительна.

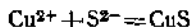
6. Металлическая медь действует на ион двухвалентной ртути так же, как и на ион одновалентной ртути.

§ 61. Реакции катионов меди

1. Реакция с сероводородом. Сероводород дает в растворах солей окиси меди черный осадок сернистой меди CuS :

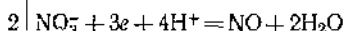
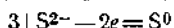


или в ионном виде:

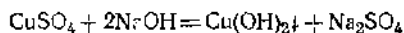


Выполнение. К 2—3 каплям раствора CuSO_4 добавить 5—6 капель воды и 2—3 капли 2 н. HCl . Пропустить в этот раствор сероводород (под тягой).

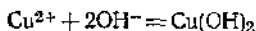
Осадок CuS не растворим в разбавленной HCl , но растворяется в кипящей разбавленной HNO_3 :



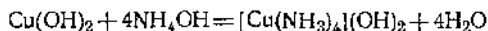
2. Реакция с едкими щелочами. NaOH и KOH осаждают из раствора солей двухвалентной меди гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ голубого цвета:



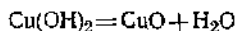
или в ионном виде:



Выполнение. К 4—5 каплям раствора CuSO_4 добавить 7—8 капель раствора реактива. Осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется в NH_4OH , образуя комплексное соединение:

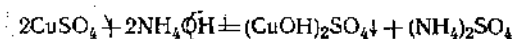


При нагревании $\text{Cu}(\text{OH})_2$ разлагается и переходит в черный осадок окиси меди:

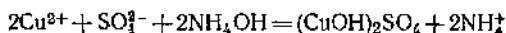


Полученный осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ взболтать и разделить на две части. Одну часть осадка растворить в NH_4OH , а другую — нагреть.

3. Реакция с гидроокисью аммония. Гидроокись аммония с ионами Cu^{2+} образует голубой осадок основной соли $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$:



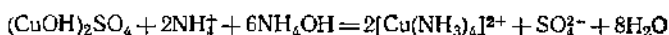
или в ионном виде:



Осадок растворяется в избытке реактива, образуя комплексный аммиакат меди интенсивно синего цвета:

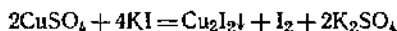


или в ионном виде:

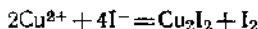


В ы п о л н е н и е. К 4—5 каплям раствора серноокислой соли окиси меди прибавить по каплям раствор реактива до образования осадка основной соли. Затем прилить избыток гидроокиси аммония до полного растворения осадка. Этой реакцией открывают катион двухвалентной меди.

4. Ионы Cu^{2+} образуют осадки и с другими реактивами. а. И о д н а с т ы й к а л и й образует белый осадок одновалентной иодистой меди:

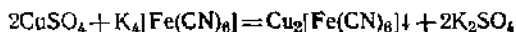


или в ионном виде:

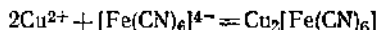


Выделяющийся свободный иод маскирует окраску — осадок кажется красновато-желтым.

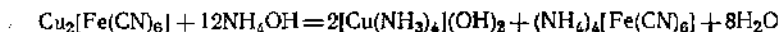
б. Железистосинеродистый калий $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ выделяет из растворов солей двухвалентной меди красно-бурый осадок железистосинеродистой меди $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



или в ионном виде:



Осадок не растворим в разбавленных кислотах, но растворяется в NH_4OH , образуя аммиакат меди:



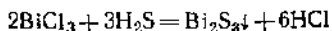
или в ионном виде:



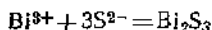
5. Реакция сухим путем. Соли меди окрашивают бесцветное пламя горелки в зеленый или голубой цвет.

§ 62. Реакции катионов висмута

1. Реакция с сероводородом. Сероводород дает в растворах солей висмута темно-коричневый осадок сернистого висмута Bi_2S_3 :



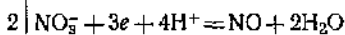
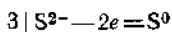
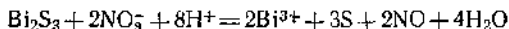
или в ионном виде:



Осадок не растворим в холодных разбавленных кислотах, но растворяется в разбавленной азотной кислоте при кипячении и в концентрированной соляной кислоте:



или в ионном виде:

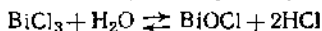


Выполнение. К 2—3 каплям раствора соли висмута добавить 5—6 капель воды и 2—3 капли 2 н. HCl . Пропустить через этот раствор сероводород (под тягой). *Наблюдать выпадение осадка.*

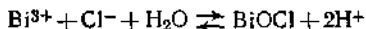
2. Реакция с едкими щелочами. NaOH и KOH осаждают из растворов солей висмута белый хлопьевидный осадок гидроокиси висмута $\text{Bi}(\text{OH})_3$, который не растворяется в избытке реактива, но растворяется в кислотах.

Выполнение. К 4—5 каплям раствора соли висмута прилить 5—6 капель раствора NaOH или KOH . К полученному осадку добавить по каплям раствор HCl до растворения осадка.

3. Действие воды (гидролиз). Растворы солей висмута подвергаются гидролизу, образуя белые аморфные осадки основных солей. Легче других солей висмута гидролизуются хлористый висмут:



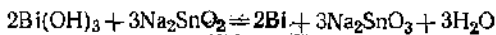
или в ионном виде:



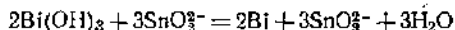
Белый осадок хлористого висмутила BiOCl легко растворяется в соляной кислоте и вновь выпадает при разбавлении раствора водой.

Выполнение. К 2—3 каплям раствора BiCl_3 прилить 8—10 капель воды. К полученному осадку соли висмутила прибавить по каплям соляную кислоту до растворения осадка. Разбавить раствор водой. *Наблюдать выпадение осадка.*

4. Реакция с хлористым оловом. Станнит натрия Na_2SnO_2 или калия K_2SnO_2 в щелочной среде восстанавливает ионы висмута до металлического висмута:

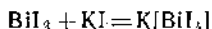
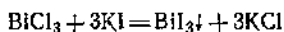


или в ионном виде:



Выполнение. К 2—3 каплям раствора SnCl_2 прибавить по каплям раствор NaOH или KOH до тех пор, пока выпавший осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$ полностью растворится в избытке щелочи с образованием Na_2SnO_2 или K_2SnO_2 . К полученному сильнощелочному раствору стannита прибавить каплю раствора соли висмута; тотчас же образуется черный осадок металлического висмута. Это очень характерная реакция на висмут.

5. Реакция с иодистым калием. При взаимодействии иодистого калия с солями висмута выпадает черный осадок иодистого висмута BiI_3 , который растворяется в избытке реактива, образуя комплексную соль $\text{K}[\text{BiI}_4]$:



Комплексная соль $\text{K}[\text{BiI}_4]$ — характерный реактив на алкалоиды (стрихнин, хинин и др.), с которыми она дает не растворимые в воде соединения.

Выполнение. К 4—5 каплям раствора соли висмута прибавить каплю раствора иодистого калия. Выпадает черный осадок. К осадку добавить по каплям реактив до полного растворения осадка. Растворимое комплексное соединение имеет темно-оранжевый цвет.

§ 63. Задача: анализ смеси катионов первой — четвертой групп

1. Предварительные испытания. Отдельные порции смеси испытать на присутствие: а) NH_4^+ действием NaOH (стр. 83, п. 1); б) Fe^{2+} и Fe^{3+} действием $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или NH_4CNS (стр. 110, п. 1).

Открытие ионов железа необходимо сделать перед началом анализа потому, что в дальнейшем при осаждении 4-й группы сероводородом ион Fe^{3+} будет восстановлен в ион Fe^{2+} , и уже нельзя будет определить, в какой форме (двух- или трехвалентной) находилось железо в исследуемом растворе.

Если дана смесь катионов только 4-й группы, то предварительных испытаний не делать.

2. Отделение катионов первой подгруппы 4-й группы. К 20—25 каплям исследуемого раствора в конической пробирке прилить по каплям 6 н. HCl до тех пор, пока не прекратится выпадение осадка. После прибавления каждой капли HCl раствор тщательно перемешивать стеклянной палочкой.

Проверить полноту осаждения. Для этого смесь отцентрифугировать и к прозрачному центрифугату прибавить еще 2—3 капли соляной кислоты. Осадок не должен быть.

Убедившись в полноте осаждения, прибавить еще 2—3 капли кислоты. Избыток HCl необходим для растворения BiOCl (и SbOCl при анализе смеси катионов всех пяти групп), который может быть в осадке вместе с хлористыми солями серебра, одновалентной ртути и свинца. После этого осадок отцентрифугировать и 2—3 раза промыть холодной водой, к которой прибавлено несколько капель 2 н. HCl . Первую порцию промывной жидкости присоединить к центрифугату.

Если при прибавлении HCl к анализируемому раствору осадок не образуется, то значит катионов первой подгруппы 4-й группы нет.

Осадок: AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 ; его исследование см. п. 3.

Центрифугат: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , катионы 3, 2 и 1-й групп и избыток HCl ; его исследование см. п. 6.

А. Анализ осадка AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2

3. Обнаружение Pb^{2+} и удаление PbCl_2 . К осадку прибавить 10—15 капель дистиллированной воды. Смесь нагреть на водяной бане почти до кипения. Горячий раствор с осадком быстро отцентрифугировать. Центрифугат испытать на ион Pb^{2+} реакциями с K_2CrO_4 или H_2SO_4 . Образование желтого осадка PbCrO_4 , легко растворимого в едких щелочах, или белого осадка PbSO_4 , указывает на присутствие иона Pb^{2+} .

Если Pb^{2+} обнаружен, то для полного отделения PbCl_2 осадок промывать горячей водой до тех пор, пока промывная вода не будет содержать иона Pb^{2+} .

4. Отделение Ag^+ и обнаружение Hg_2^{2+} . Нерастворившийся осадок после удаления из него ионов Pb^{2+} обработать 10—12 каплями концентрированного раствора аммиака. Хорошо перемешать. При этом Hg_2Cl_2 превращается в черного цвета смесь $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl} + \text{Hg}$, а AgCl растворяется, образуя комплексную соль $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Таким образом, быстрое почернение осадка при обработке его раствором аммиака указывает на наличие Hg_2^{2+} . Образовавшийся черный осадок отцентрифугировать. Центрифугат, содержащий $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, перенести в другую пробирку и исследовать по п. 5.

5. Обнаружение Ag^+ . К полученному аммиачному раствору прилить HNO_3 до кислой реакции (проба на лакму). Появление белого творожистого осадка AgCl указывает на наличие Ag^+ .

* Pb^{2+} осаждается ионом Cl^- не полностью.

Б. Анализ центрифугата, содержащего Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} и катионы 3, 2 и 1-й групп

6. Отделение катионов второй подгруппы 4-й группы от катионов 3, 2 и 1-й групп. Раствор после отделения первой подгруппы 4-й группы нагреть 3—5 мин на кипящей водяной бане. В горячий раствор пропустить (под тягой) газообразный H_2S 3—5 мин. Затем влить в него равный объем холодной дистиллированной воды и снова пропустить на холоду 2—3 мин H_2S .

Испытать полноту осаждения. Для этого осадок сернистых металлов отцентрифугировать, а к прозрачному центрифугату добавить несколько капель свежеприготовленной сероводородной воды. Если образуется осадок, прибавить к раствору еще 15—20 капель дистиллированной воды и снова пропустить 2—3 мин сероводород.

Добившись полного осаждения, осадок сернистых металлов отделить центрифугированием и промыть водой, содержащей небольшое количество H_2S и NH_4Cl (на 10 мл воды 5—6 капель сероводородной воды и 5—6 капель 2 н. раствора NH_4Cl).

Осадок: HgS , PbS , Bi_2S_3 и CuS ; его исследование см. п. 7.

Центрифугат: катионы 3, 2 и 1-й групп. Его немедленно прокипятить (в тигле под тягой) для удаления сероводорода. Если это не будет сделано, то вследствие окисления ионов S^{2-} кислородом воздуха до SO_4^{2-} или $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ионы Ba^{2+} могут частично осесть в виде серноокислых или серноватистокислых солей. Упарить центрифугат до объема 20—25 капель, отцентрифугировать выпавшую серу и отбросить ее. Исследовать центрифугат на катионы 3, 2 и 1-й групп по п. 2^й сл., стр. 110 и далее.

В. Анализ осадка HgS , PbS , Bi_2S_3 и CuS

7. Отделение Hg^{2+} . Осадок сернистых солей обработать 20—25 каплями HNO_3 , плотность 1,2 (концентрированная HNO_3 , разбавленная водой в отношении 1 : 1), слегка помешивая стеклянной палочкой. Смесь нагреть (под тягой) на водяной бане 3—4 мин. При этом все сернистые металлы, кроме HgS , растворяются. Осадок отцентрифугировать.

Осадок: HgS ; его исследовать по п. 8.

Центрифугат: азотнокислые соли свинца, висмута и меди; его исследовать по п. 9.

8. Открытие Hg^{2+} . Осадок может быть черного (HgS) или грязно-желтого цвета вследствие образования нерастворимого в азотной кислоте $(\text{Hg}(\text{HgS})_2)(\text{NO}_3)_2$. Промыть его горячей водой и перенести в фарфоровую чашку. Прибавить 8—10 капель царской водки и осторожно кипятить (под тягой) до тех пор, пока не останется 3—5 капель раствора. Следует остерегаться выпаривания досуха, так как соли ртути летучи. Разбавить полученный рас-

твор 0,5—1 мл воды и оцентрифугировать. Осадок (сера) выбросить. Прозрачный центрифугат испытать на Hg^{2+} со SnCl_2 или с металлической медью (стр. 122—123, пп. 5 и 6).

9. Отделение Pb^{2+} от Cu^{2+} и Bi^{3+} . Центрифугат, полученный при отделении HgS (п. 7), перелить в тигель или фарфоровую чашку, прибавить 5—8 капель 2 н. H_2SO_4 и выпарить (под тягой) до появления белых паров SO_3 . При этом из раствора удаляется свободная HNO_3 , в присутствии которой нельзя достичь полного осаждения Pb^{2+} в виде PbSO_4 . Одновременно с этим все азотнокислые соли превращаются в сернокислые.

Охладить чашку, прилить к остатку 2—3 капли 2 н. H_2SO_4 и 10—15 капель дистиллированной воды. Смесь перенести в коническую пробирку. Выпавший осадок PbSO_4 отцентрифугировать.

Осадок: PbSO_4 ; исследовать его по п. 10.

Центрифугат: сернокислые соли висмута, меди и избыток серной кислоты; исследовать его по п. 11.

10. Проверочная реакция на Pb^{2+} . Осадок PbSO_4 промыть горячей водой и растворить в 30%-ном растворе $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Прилить 2—3 капли CH_3COOH и несколько капель K_2CrO_4 . Появление желтого осадка PbCrO_4 указывает на присутствие свинца.

11. Отделение Bi^{3+} и открытие Cu^{2+} . К центрифугату, полученному после отделения Pb^{2+} (п. 9), прилить избыток концентрированного раствора NH_4OH (до резкого запаха). В присутствии иона

раствор окрасится в синий цвет. Появление белого осадка указывает на присутствие иона Bi^{3+} . Осадок отцентрифугировать.

Осадок: основная соль висмута; исследовать его по п. 12.

Центрифугат: комплексное аммиачное соединение меди; исследовать его по п. 13.

12. Проверочная реакция на Bi^{3+} . Осадок основной соли висмута промыть в пробирке горячей водой. Приготовить раствор Na_2SnO_2 : к 2 каплям раствора SnCl_2 прибавить по каплям 2 н. раствор NaOH до тех пор, пока выпавший осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$ не растворится. Облить этим раствором осадок основной соли висмута. Почернение осадка вследствие образования металлического висмута указывает на присутствие иона Bi^{3+} .

13. Проверочная реакция на Cu^{2+} . 1—2 капли центрифугата подкислить уксусной кислотой (можно разбавленной H_2SO_4 или HCl). Подействовать раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образование красного осадка $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ подтверждает присутствие Cu^{2+} .

§ 64. Значение соединений катионов четвертой группы в медицине

В человеческом организме содержится около 0,1 мг свинца на 100 г веса тела. Биологическая роль его до сих пор не выяснена. Человек ежедневно потребляет около 0,29 мг свинца с пищевыми продуктами животного и растительного происхождения.

Как металлический свинец, так и его соли очень ядовиты и вызывают хронические отравления. При свинцовом отравлении поражается главным образом центральная нервная система: возникают галлюцинации, судороги, атрофия зрительного нерва. Возникают также различные заболевания желудочно-кишечного тракта и т. д.

Из соединений свинца в медицине находят применение уксуснокислый свинец и окись свинца.

Уксуснокислый свинец (свинцовый сахар, *plumbum aceticum*) $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ применяется наружно при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек, редко внутрь при поносах, а также при легочном кровохаркании.

Окись свинца (свинцовый глёт, *plumbum oxydatum*) PbO применяется в виде свинцового пластыря, в растворах — при экземах, ожогах и т. д.

Серебро в организме человека содержится в ничтожных количествах. Физиологическая роль его мало изучена.

Мелко раздробленное металлическое серебро находит применение в санитарной технике и медицине. Ионы серебра обладают сильно выраженными бактерицидными (убивающими бактерии) свойствами, чем пользуются для дезинфекции питьевой воды.

Перевязочный материал (марля, вата), покрытый мельчайшими частицами металлического серебра, применяется при лечении различных кожных заболеваний.

Белковые препараты коллоидного серебра (колларгол, протаргол) применяются для промывания гноящихся ран, для лечения глаз, при инфекциях желудка и кишечника, профилактически против гонорейных заболеваний глаз у новорожденных и т. д.

Азотнокислое серебро (*argentum nitricum*) $AgNO_3$, называемое ляписом, как вяжущее и прижигающее средство применяется в медицине для тех же целей, что и другие препараты серебра.

Ртуть — составная часть органов и тканей человека и животных. В человеческом организме количество ртути составляет миллионные доли процента. Биологическая роль ее не выяснена.

Металлическая ртуть и ее соли очень ядовиты. Ядовитость солей тем больше, чем лучше они растворяются в воде и чем сильнее диссоциированы на ионы. При хроническом отравлении ртутью возникают различные болезненные явления: желудочно-кишечные расстройства, психическая возбудимость, стоматиты, изменения в крови и т. д.

Соединения ртути — весьма важные лечебные препараты.

Желтая окись ртути (*hydrargyrum oxydatum flavum*) HgO применяется как антисептик в виде мази при лечении глазных болезней, а также при некоторых заболеваниях кожи.

Хлорная ртуть (сулема, *hydrargyrum bichloratum*) $HgCl_2$ очень ядовита. Применяется как антисептик и дезинфицирующее средство в разбавлении 1 : 1000. Иногда употребляется для подкожных

впрыскиваний при лечении некоторых венерических болезней, а также наружно для обмывания пигментных пятен и веснушек.

Хлористая ртуть (каломель, *hydrargyrum chloratum*) Hg_2Cl_2 плохо растворяется в воде. Применяется как слабительное, а также как дезинфицирующее кишечник средство. Иногда употребляется как желчегонное и мочегонное средство.

Иодная ртуть (*hydrargyrum bijodatum*) HgI_2 применяется в микстурах и пилюлях с иодистым калием при лечении некоторых венерических заболеваний, а также в мазях для лечения заболеваний кожи.

Медь содержится в тканях и органах животных и человека. Содержание ее в различных органах у людей колеблется от 6,5 до 60 мг на 1 кг сухой ткани. Меньше всего ее в костях, больше всего — в печени. Общее содержание меди в организме взрослого человека колеблется в пределах от 100 до 150 мг.

Медь оказывает значительное влияние на многие биохимические и физиологические процессы, протекающие в организме. Она является катализатором ряда клеточных процессов, в особенности углеводного обмена, усиливает водный, газовый и минеральный обмен, принимает участие в кроветворении, росте и развитии организма и др.

Все соли меди ядовиты, поэтому медную посуду лудят, т. е. покрывают слоем олова, чтобы предотвратить возможность образования медных солей.

Сернокислая медь (медный купорос, *cuprum sulfuricum*) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обладает вяжущим и прижигающим действием. Применяется в виде глазных капель при конъюнктивитах, а также в виде карандашей для лечения трахомы. Раствор сернокислой меди употребляется как рвотное, при ожогах кожи фосфором и как противоядие при отравлении белым фосфором.

Висмут обнаружен в организме человека в небольших количествах в некоторых органах и тканях (печень, железы внутренней секреции, мозг, спинномозговая жидкость и др.). Физиологическая и биохимическая роль его пока не ясна.

Из неорганических соединений висмута в медицине применяется основная азотнокислая соль висмута (*bismutum subnitricum*) $(\text{BiO})_2(\text{OH})\text{NO}_3$. Употребляется при лечении язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, ран и язв кожи, при ожогах, при лечении поносов и других заболеваний.

Глава XV

ПЯТАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

§ 65. Характеристика группы

К пятой аналитической группе катионов относятся ионы, образуемые мышьяком, сурьмой и оловом.

Сернистые соединения этих элементов, как и сернистые соединения катионов 4-й группы, не растворимы в разбавленных кислотах. Вследствие этого в ходе анализа смеси катионы 5 и 4-й групп осаждаются вместе — сероводородом в кислой среде. От сернистых соединений катионов 4-й группы сернистые соединения катионов 5-й группы отличаются растворимостью в многосернистом аммонии с образованием так называемых сульфосолей (или тиосолей). Это позволяет отделить сернистые соединения мышьяка, сурьмы и олова от не растворимых в многосернистом аммонии сернистых соединений катионов 4-й группы.

Все элементы, образующие катионы пятой аналитической группы, обладают переменной валентностью. В состоянии высшей валентности они проявляют ряд свойств, присущих неметаллам, т. е. их окислы, а также сернистые соединения в этом случае характеризуются кислотными свойствами. Например, мышьяковому ангидриду As_2O_5 соответствует мышьяковая кислота H_3AsO_4 , а пятисернистому мышьяку As_2S_5 — сульфмышьяковая кислота H_3AsS_4 . Сурьма и олово также образуют и кислородные кислоты и сульфокислоты. В свободном виде сульфокислоты не существуют и в момент образования разлагаются на сероводород и соответствующее сернистое соединение.

Хотя элементы, образующие ионы 5-й группы, в ряде случаев проявляют металлоидный характер и в растворах своих соединений дают главным образом анионы, их рассматривают при изучении катионов. Объясняется это тем, что в условиях анализа, т. е. в присутствии HCl , они осаждаются сероводородом вместе с другими катионами в виде сернистых соединений.

Групповой реактив на катионы 5-й группы — многосернистый аммоний, который представляет собой смесь $(NH_4)_2S$ с $(NH_4)_2S_2$.

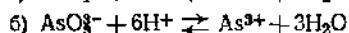
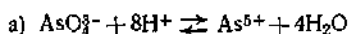
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_3$ и другими подобными соединениями вплоть до $(\text{NH}_4)_2\text{S}_9$. Многосернистый аммоний готовят, растворяя серу в сернистом аммонии. Он является окислителем.

Ионы элементов мышьяка, сурьмы и олова низшей валентности способны окисляться; ионы тех же элементов высшей валентности способны восстанавливаться.

§ 66. Реакции ионов мышьяка

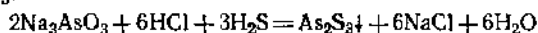
Мышьяк образует два ряда соединений; в одном из них он трехвалентен, а в другом — пятивалентен.

Водные растворы солей мышьяковой H_3AsO_4 и мышьяковистой H_3AsO_3 кислот содержат анионы AsO_4^{3-} и AsO_3^{3-} , которые при подкислении раствора соляной кислотой переходят в катионы мышьяка:

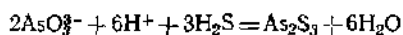


А. Реакции ионов трехвалентного мышьяка

1. Реакция с сероводородом. Сероводород образует в кислых растворах солей трехвалентного мышьяка желтый хлопьевидный осадок As_2S_3 :

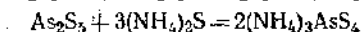
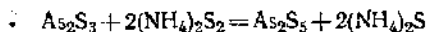


или в ионном виде:

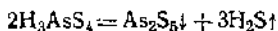
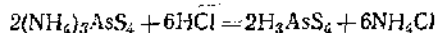


Выполнение. К 4—5 каплям раствора Na_3AsO_3 прибавить несколько капель 2 н. HCl до кислой реакции и пропустить в раствор H_2S .

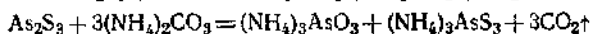
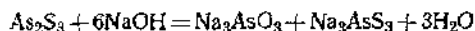
Осадок As_2S_3 легко растворяется в многосернистом аммонии, едких и углекислых щелочах, концентрированной HNO_3 . В многосернистом аммонии образуется соль сульфомышьяковой кислоты:



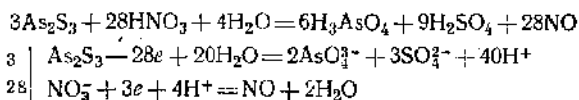
При подкислении сульфосоли кислотой выпадает осадок As_2S_5 :



В едких и углекислых щелочах образуются соли сульфомышьяковистой и мышьяковистой кислот:



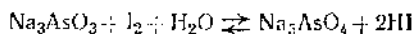
В концентрированной HNO_3 мышьяк (и сера) окисляются — образуются мышьяковая и серная кислоты:



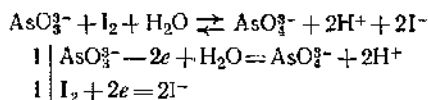
Осадок As_2S_3 не растворим в концентрированной HCl (отличие от серпистых соединений сурьмы и олова).

Отцентрифугировать осадок As_2S_3 и разделить его на две части. На одну из них подействовать многосернистым аммонием, на другую — концентрированной HNO_3 . Помешивая стеклянной палочкой, осторожно нагреть. В обоих случаях осадок растворяется. К полученному раствору прилить HCl до кислой реакции. *Наблюдать выпадение осадка As_2S_5 .*

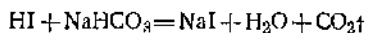
2. Реакция с иодом. Раствор иода обесцвечивается солями мышьяковистой кислоты вследствие восстановления свободного иода в HI :



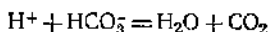
или в ионном виде:



Так как реакция обратима, то для смещения равновесия в сторону образования ионов иода необходимо связать ионы H^+ . Для этой цели рекомендуется применять NaHCO_3 (едкие щелочи реагируют с I_2):

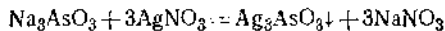


или в ионном виде:

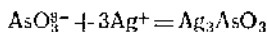


В ы п о л н е н и е. К 4—5 каплям раствора Na_3AsO_3 прибавить немного твердого NaHCO_3 . После растворения NaHCO_3 добавить 1—2 капли раствора иода. *Наблюдать обесцвечивание последнего.*

—3. Реакция с азотнокислым серебром. AgNO_3 дает желтый осадок мышьяковистокислого серебра:

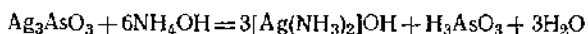


или в ионном виде:



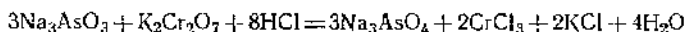
В ы п о л н е н и е. К 4—5 каплям раствора соли мышьяковистой кислоты добавить 4—5 капель раствора реактива. Осадок

Ag_3AsO_3 растворим в HNO_3 и NH_4OH . Растворение осадка в NH_4OH объясняется образованием комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:

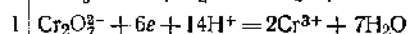
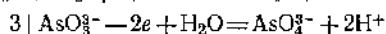
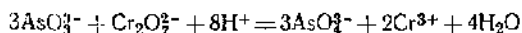


К полученному осадку добавить по каплям раствор NH_4OH до полного растворения осадка. При нейтрализации аммиачного раствора кислотой снова выделяется осадок Ag_3AsO_3 (и с п ы т а т ь).

4. Реакция с двуххромовокислым калием. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде окисляет ионы AsO_3^{3-} в ионы AsO_4^{3-} , восстанавливаясь при этом до ионов Cr^{3+} . Окраска раствора становится зеленой:

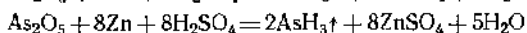
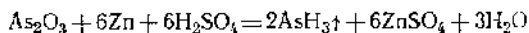


или в ионном виде:

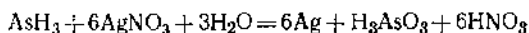


Выполнение. К 8—10 каплям раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прибавить 2—3 капли раствора Na_3AsO_3 и 1—2 капли концентрированной HCl или H_2SO_4 . Наблюдать переход оранжевой окраски $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в зеленую.

5. Восстановление ионов мышьяка до AsH_3 . Атомный водород восстанавливает соединения трех- и пятивалентного мышьяка до AsH_3 :



Мышьяковистый водород с нитратом серебра в присутствии воды образует черный осадок металлического серебра:

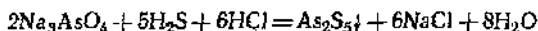


Выполнение. Поместить в пробирку 1—2 мл серной кислоты, добавить 2—3 кусочка металлического цинка и прилить несколько капель испытуемого раствора. В верхнюю часть пробирки вставить ватный тампон, пропитанный раствором уксуснокислого свинца для улавливания возможной примеси сероводорода. Накрывать отверстие пробирки фильтровальной бумагой, смоченной каплей концентрированного раствора AgNO_3 .

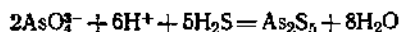
В присутствии мышьяка на бумаге появляется бурое или черное пятно. Разумеется, что применяемые реактивы (кислота и цинк) не должны содержать даже следов мышьяка. Эта реакция применяется для обнаружения следов мышьяка в биологических материалах. Мышьяковистый водород очень ядовит (т я г а!).

Б. Реакции ионов пятивалентного мышьяка

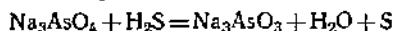
1. Реакция с сероводородом. Сероводород в присутствии HCl лишь по прошествии некоторого времени дает с солями мышьяковой кислоты желтый осадок, состоящий из смеси As_2S_3 и As_2S_5 :



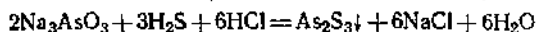
или в ионном виде:



Образование As_2S_3 происходит вследствие частичного восстановления сероводородом арсената до арсенита:

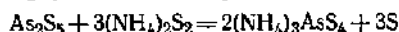


Последний, взаимодействуя с H_2S , дает As_2S_3 :

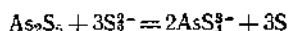


Пятисернистый мышьяк As_2S_5 так же, как и As_2S_3 , растворим в сернистом и многосернистом аммонии, едких и углекислых щелочах, концентрированной HNO_3 , царской водке и не растворим в концентрированной HCl.

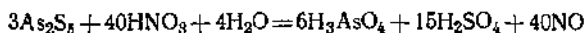
Растворение As_2S_5 в многосернистом аммонии:



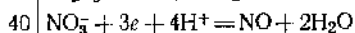
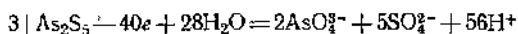
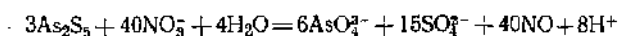
или в ионном виде:



Растворение As_2S_5 в концентрированной HNO_3 :



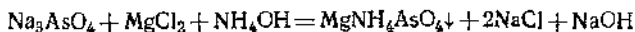
или в ионном виде:



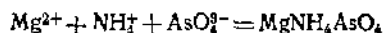
Выполнение. К 4—5 каплям раствора соли Na_3AsO_4 добавить 5—6 капель концентрированной HCl. Раствор нагреть приблизительно до 70—80° С и пропустить через него сероводород под тягой.

Отцентрифугировать осадок и разделить его на две части. На одну часть подействовать многосернистым аммонием, на другую — концентрированной HNO_3 . В обоих случаях осадок растворяется.

2. Реакция с солями магния. Соли магния в присутствии NH_4OH и NH_4Cl (магнезиальная смесь) дают с солями мышьяковой кислоты белый кристаллический осадок $MgNH_4AsO_4$:

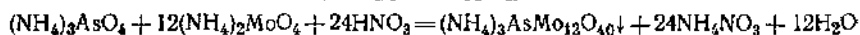


или в ионном виде:



Выполнение. К 2—3 каплям раствора соли магния добавить 2—3 капли NH_4OH и столько раствора NH_4Cl , чтобы выпавший осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ растворился. К полученному прозрачному раствору добавить 1—2 капли соли мышьяковой кислоты. Смесь слегка встряхнуть и стенки пробирки потереть стеклянной палочкой. Выпадает белый кристаллический осадок $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$, растворимый в кислотах.

3. Реакция с молибденовокислым аммонием. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, прибавленный в избытке к горячему азотнокислому раствору соли мышьяковой кислоты, дает желтый кристаллический осадок арсеномолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}$:

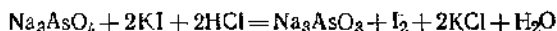


Осадок $(\text{NH}_4)_3\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}$ растворяется в едких щелочах и в гидрате окиси аммония:

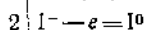
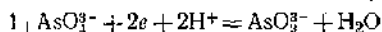
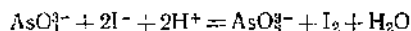


Выполнение. К 2—3 каплям раствора соли $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$ добавить 3—4 капли 2 н. HNO_3 и 10—15 капель раствора реактива. Смесь прокипятить. К выпавшему желтому мелкокристаллическому осадку прилить раствор NH_4OH до щелочной реакции. Осадок растворяется.

4. Реакция с иодистым калием. Иодистый калий при взаимодействии с солями мышьяковой кислоты в кислой среде окисляется до свободного иода, вследствие чего раствор окрашивается в желтый цвет:

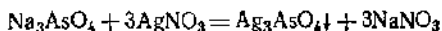


или в ионном виде:

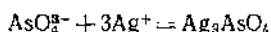


Выполнение. К 4—5 каплям раствора соли Na_3AsO_4 добавить 3—4 капли концентрированной HCl и 5—6 капель бензола или бензина. К смеси прилить по каплям раствор иодистого калия, каждый раз перемешивая содержимое пробирки встряхиванием. Выделяющийся свободный иод переходит в слой бензина (или бензола), окрашивая его в характерный для иода фиолетовый цвет.

5. Реакция с азотнокислым серебром. AgNO_3 дает с ионами AsO_4^{3-} осадок Ag_3AsO_4 шоколадно-коричневого цвета (в отличие от желтого осадка Ag_3AsO_3):

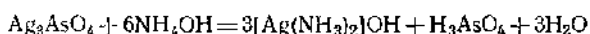


или в ионном виде:



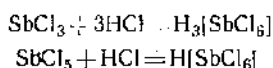
Осадок Ag_3AsO_4 растворяется в HNO_3 и NH_4OH , но не растворяется в CH_3COOH .

Выполнение. К 4—5 каплям раствора соли Na_3AsO_4 добавить 4—5 капель раствора реактива. К полученному осадку добавить по каплям раствор NH_4OH до полного растворения осадка:



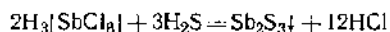
§ 67. Реакции ионов сурьмы

Сурьма, подобно мышьяку, может проявлять валентность 3 и 5. Водные растворы хлористых соединений сурьмы при подкислении их соляной кислотой образуют комплексные ионы $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ и $[\text{SbCl}_6]^-$:



А. Реакции ионов трехвалентной сурьмы

1. Реакция с сероводородом. Сероводород осаждает в кислой среде из растворов солей трехвалентной сурьмы характерный оранжевый осадок Sb_2S_3 :

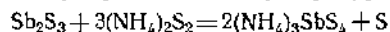


или в ионном виде:

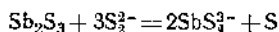


Выполнение. К 4—5 каплям раствора SbCl_3 прилить 2—3 капли 2 н. HCl и пропустить сероводород (под тягой). Наблюдать образование осадка.

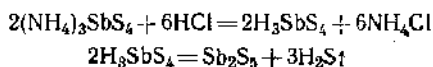
Осадок Sb_2S_3 , подобно As_2S_3 , растворяется в многосернистом аммонии и в едких щелочах. Кроме того, он растворяется в концентрированной HCl и не растворяется в углекислом аммонии (в отличие от сернистого мышьяка). При растворении осадка в многосернистом аммонии образуется соль сульфосурьмяной кислоты:



или в ионном виде:

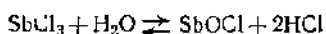


При подкислении сульфосоли соляной кислотой выпадает оранжевый осадок Sb_2S_3 :

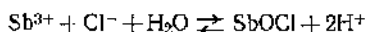


Отцентрифугировать осадок Sb_2S_3 и разделить его на две части. К одной части добавить несколько капель HCl (1 : 1) и нагреть. Осадок растворяется. К другой части осадка добавить несколько капель раствора многосернистого аммония. Смесь слегка нагреть. И этот осадок растворяется. К полученному раствору сульфосоли прилить HCl до кислой реакции. *Наблюдать выпадение осадка Sb_2S_5 .*

2. Реакция с водой (гидролиз). Соли трехвалентной сурьмы в воде гидролизуются, образуя белый осадок хлористого антимонита (хлорокиси сурьмы) SbOCl :



или в ионном виде:

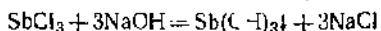


Группа SbO^+ играет в этом соединении роль однозарядного катиона. Осадок SbOCl растворяется в соляной кислоте и снова выпадает при разбавлении раствора водой.

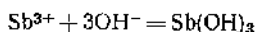
Выполнение. 4—5 капель раствора SbCl_3 разбавить в 2—3 раза водой. *Наблюдать образование осадка.*

Для усиления гидролиза раствор рекомендуется нагреть.

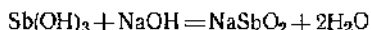
3. Реакция с едкими щелочами и раствором аммиака. NaOH , KOH и NH_4OH при взаимодействии с солями трехвалентной сурьмы образуют белый осадок гидрата окиси сурьмы $\text{Sb}(\text{OH})_3$:



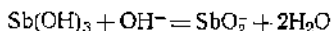
или в ионном виде:



Осадок $\text{Sb}(\text{OH})_3$ растворяется в сильных кислотах и в избытке щелочи. Со щелочью протекает реакция:

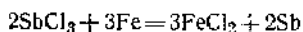


или в ионном виде:

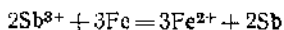


Выполнение. К 4—5 каплям раствора SbCl_3 добавить по каплям раствор NaOH до образования осадка. К осадку прилить избыток раствора NaOH . Наблюдать растворение. Образуется соль метасурьмянистой кислоты NaSbO_2 . В NH_4OH осадок не растворяется.

4. Восстановление Sb^{3+} до свободного металла. а. Восстановление железом. Металлическое железо восстанавливает ионы Sb^{3+} до свободной сурьмы:

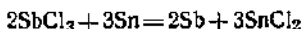


или в ионном виде:

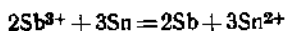


Выполнение. В пробирку внести 5—6 капель раствора SbCl_3 , 5—6 капель HCl и кусочек очищенной наждаком железной проволоки или железные стружки. Смесь нагреть на водяной бане. Появляются черные хлопья металлической сурьмы. Реакция применяется для отделения сурьмы от олова.

6. Восстановление оловом. Металлическое олово восстанавливает ионы сурьмы до свободной сурьмы:



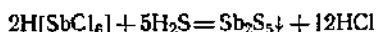
или в ионном виде:



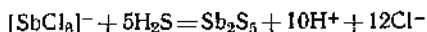
Выполнение. На пластинку оловянной фольги (станиоля) нанести 1—2 капли раствора SbCl_3 . Дать постоять. Образуется черное пятно металлической сурьмы. Присутствие ионов олова обнаружению сурьмы этой реакцией не мешает.

-Б. Реакция ионов пятивалентной сурьмы

1. Реакция с сероводородом. Сероводород в кислой среде с ионами пятивалентной сурьмы образует оранжевый осадок Sb_2S_5 , по виду сходный с Sb_2S_3 :

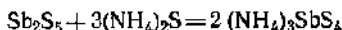


или в ионном виде:

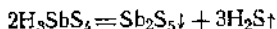
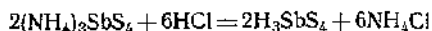


Отношение осадка к растворителям то же, что и у Sb_2S_3 .

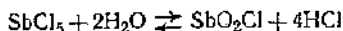
Выполнение. К 4—5 каплям раствора SbCl_5 прибавить 2—3 капли HCl . Через смесь пропустить сероводород (под тягой). Выпадает осадок Sb_2S_5 . Отцентрифугировать его и обработать, слабо нагревая, сернистым аммонием:



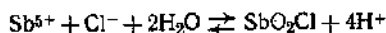
К полученному раствору сульфосоли прилить HCl до кислой реакции. Наблюдать выпадение осадка:



2. Реакция с водой (гидролиз). При разбавлении водой раствора SbCl_5 выделяется белый осадок хлорокиси пятивалентной сурьмы SbO_2Cl :



или в ионном виде:



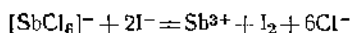
При нагревании в избытке соляной кислоты осадок растворяется.

Выполнение. 4—5 капель раствора SbCl_5 в 2—3 раза разбавить водой. Наблюдать образование осадка хлорокси пятивалентной сурьмы.

3. Реакция с иодистым калием. KI в кислом растворе восстанавливает соединения пятивалентной сурьмы до соединений трехвалентной сурьмы; при этом выделяется свободный иод:



или в ионном виде:



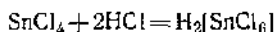
Эта реакция позволяет отличить ион Sb^{5+} от иона Sb^{3+} . Последний с иодистым калием не взаимодействует.

Выполнение. К 4—5 каплям раствора SbCl_5 добавить 5—6 капель бензола и по каплям раствор KI , каждый раз перемешивая содержимое пробирки встряхиванием. Выделяющийся свободный иод переходит в слой бензола, окрашивая его в фиолетовый цвет.

4. Восстановление металлами. Железо и олово восстанавливают ионы Sb^{5+} до свободной сурьмы (как и ионы Sb^{3+}).

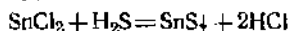
§ 68. Реакции ионов олова

Олово образует два ряда соединений, где оно двух- и четырехвалентно. В солянокислых растворах четырехвалентного олова содержатся комплексные ионы $[\text{SnCl}_6]^{2-}$:

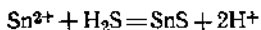


А. Реакции ионов двухвалентного олова

1. Реакция с сероводородом. H_2S в кислых растворах солей Sn^{2+} образует темно-бурый осадок сернистого олова:

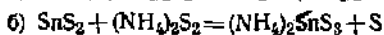
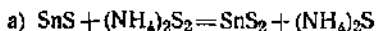


или в ионном виде:

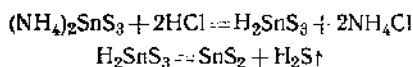


Выполнение. В 4—5 капель раствора SnCl_2 влить 4—5 капель HCl и пропустить сероводород (под тягой).

Осадок SnS растворяется в концентрированной HCl и многосернистом аммонии. Многосернистым аммонием сернистое олово сначала окисляется в SnS_2 . Двухсернистое олово в свою очередь переходит в растворимую соль сульфоловянной кислоты:

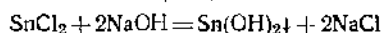


При подкислении сульфосоли сильной кислотой образуется желтый осадок SnS_2 :

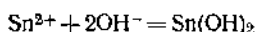


Отцентрифугировать полученный осадок SnS и разделить его на две части. На одну часть подействовать HCl (1 : 1), на другую — многосернистым аммонием. В обоих случаях смесь подогреть. И там и там осадок растворяется. К раствору сульфосоли прилить HCl до кислой реакции. Наблюдать выпадение осадка SnS_2 .

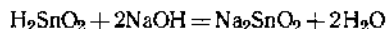
2. Реакция с едкими щелочами и раствором аммиака. NaOH , KOH и NH_4OH с солями двухвалентного олова образуют белый осадок гидратоокиси олова $\text{Sn}(\text{OH})_2$:



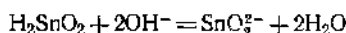
или в ионном виде:



Осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$ растворяется в кислотах и в избытке щелочи. Со щелочью протекает реакция:



или в ионном виде:

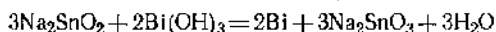


Выполнение. К 4—5 каплям раствора SnCl_2 добавить по каплям раствор NaOH до образования осадка.

К осадку прилить избыток раствора NaOH . Наблюдать растворение осадка (образуется станнит натрия Na_2SnO_2).

3. Реакция с хлорной ртутью. Сулема HgCl_2 окисляет ион Sn^{2+} до иона Sn^{4+} , сама же восстанавливается до каломели Hg_2Cl_2 , а в избытке SnCl_2 — до металлической ртути. Эта реакция описана для открытия ионов ртути (стр. 122, п. 5), но с таким же успехом ею можно открывать и ионы Sn^{2+} .

4. Реакция с солями висмута. Щелочной раствор станнита восстанавливает соль висмута до металлического висмута, который выделяется в виде черного осадка (стр. 125, п. 4):

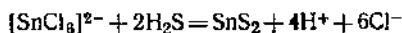


Б. Реакция ионов четырехвалентного олова

1. Реакция с сероводородом. H_2S в присутствии HCl дает с ионами четырехвалентного олова желтый осадок двухсернистого олова SnS_2 :



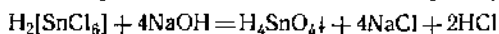
или в ионном виде:



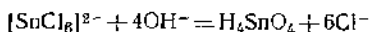
Осадок растворяется в концентрированной HCl, многосернистом аммонии и в едких щелочах, но не растворяется в NH_4OH и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Выполнение. К 4—5 каплям раствора соли SnCl_4 добавить 3—4 капли раствора HCl, слегка нагреть и пропустить сероводород (под тягой). Полученный осадок SnS_2 растворить, нагревая в нескольких каплях многосернистого аммония. Образовавшуюся сульфосоль $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ снова разложить соляной кислотой.

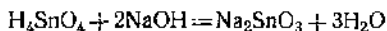
2. Реакция с едкими щелочами и раствором аммиака. NaOH , KOH и NH_4OH дают с ионами четырехвалентного олова белый объемистый осадок ортооловянной кислоты H_4SnO_4 :



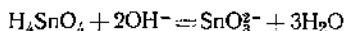
или в ионном виде:



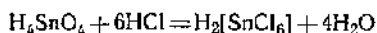
Осадок растворяется в избытке щелочи, образуя станнат:



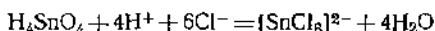
или в ионном виде:



Осадок растворяется также в соляной кислоте, образуя комплексный ион $[\text{SnCl}_6]^{2-}$:



или в ионном виде:

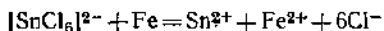


Выполнение. К 4—5 каплям раствора SnCl_4 добавить по каплям раствор NaOH до образования осадка. Прилить избыток щелочи. *Наблюдать растворение H_4SnO_4 .*

3. Металлическое железо восстанавливает ионы четырехвалентного олова до ионов двухвалентного олова:



или в ионном



Выполнение. К 5—6 каплям раствора SnCl_4 прилить 4—5 капель 2 н. HCl и внести кусочек металлического железа. Смесь нагреть некоторое время на водяной бане. К полученному раствору прилить раствор NaOH до сильнощелочной реакции. Выпавший осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ отцентрифугировать и выбросить (так как он также способен восстанавливать ионы Bi^{3+} до металла). На раствор, содержащий станиит Na_2SnO_2 , подействовать 1—2 каплями соли висмута. Выпадение черного осадка металлического висмута укажет на присутствие в растворе ионов двухвалентного олова.

4. **Микрокристаллоскопическая реакция.** Поместить на предметное стекло каплю солянокислого раствора соли четырехвалентного олова, прибавить каплю 2 н. раствора NH_4OH и, если появится муть, каплю 2 н. HCl . Находящуюся на предметном стекле смесь нагреть над плиткой до образования каемки по краям жидкости. Через 1—2 мин наблюдать под микроскопом крупные бесцветные октаэдрической формы кристаллы $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$.

Мышьяк и сурьма не мешают выполнению этой реакции.

§ 69. Задача: анализ смеси катионов первой — пятой групп

1. **Предварительные испытания.** В отдельных небольших порциях смеси проверить наличие ионов: а) NH_4^+ действием NaOH (стр. 83); б) Fe^{2+} и Fe^{3+} действием $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (или NH_4CNS) в присутствии HCl (стр. 170, п. 1).

2. **Отделение и открытие ионов Ag^+ , Hg_2^{2+} и Pb^{2+} .** К 25 каплям анализируемого раствора в конической пробирке прибавить по каплям 6 н. HCl до прекращения образования осадка. После прибавления каждой капли раствор перемешивать стеклянной палочкой. Для полного осаждения подгруппы серебра обычно бывает достаточно нескольких капель 6 н. HCl , однако ~~но~~ этого рекомендуется еще прибавить 2 капли кислоты. Избыток HCl необходим для растворения BiOCl и SbOCl , которые могут быть в осадке вместе с хлористыми солями элементов подгруппы серебра.

Осадок отделить от раствора центрифугированием и два раза промыть холодной водой, содержащей несколько капель 2 н. HCl .

Осадок: AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 ; его исследование описано на стр. 127, пп. 3—5.

Центрифугат: катионы 5 и 4-й (вторая подгруппа), 3, 2 и 1-й групп; его исследование см. ниже, п. 3.

3. **Осаждение катионов 5 и 4-й (вторая подгруппа) групп.** Осаждая катионы 5 и 4-й групп сероводородом, очень важно создать нужную кислотность раствора. Так как концентрация кислоты в растворе по отделении подгруппы серебра неизвестна, то, пробуя лакмусом, влить в смесь концентрированный раствор NH_4OH до слабощелочной реакции. NH_4OH прибавлять по каплям, постоянно помешивая.

К слабощелочному раствору смеси прибавить по каплям 2 н. HCl до слабокислой реакции (п р о б а л а к м у с). К полученному таким образом раствору прилить равный объем 2 н. HCl . Смесь нагреть в кипящей водяной бане до $80-90^\circ \text{C}$. Пропустить (п о д т я г о й) через горячую жидкость 10—12 мин быстрый ток H_2S до насыщения, после чего прилить равный объем холодной воды. Снова насытить смесь сероводородом до тех пор, пока не будет достигнуто полное осаждение катионов 5 и 4-й групп. Напомним, что если в смеси есть пятивалентный мышьяк, требуется продолжительное пропускание H_2S , так как осаждение его связано

с медленно идущим процессом восстановления ионов AsO_4^{3-} в AsO_3^{3-} .

Осадок отцентрифугировать. Проверить полноту осаждения свежеприготовленной сероводородной водой. Если осаждение неполное, прилить к раствору еще 15—20 капель воды и снова пропустить H_2S . Добившись полного осаждения, отцентрифугировать жидкость от осадка и перенести ее в колбу с надписью: «катионы 3, 2 и 1-й групп».

Осадок: сернистые соли катионов 5 и 4-й групп; исследовать его по п. 4.

Центрифугат: катионы 3, 2 и 1-й групп; немедленно прокипятить его в тигле (под тягой) для удаления сероводорода, затем упарить до объема 20—25 капель. Выпавшую серу отцентрифугировать. Исследование центрифугата см. стр. 110, п. 2 и дальше.

4. Отделение 5-й группы от 4-й (вторая подгруппа). Промыть в пробирке осадок 2—3 раза сероводородной водой (во избежание окисления сернистых соединений кислородом воздуха) с небольшим количеством NH_4Cl (коагулятор). К промытому осадку прибавить 10—15 капель многосернистого аммония. Смесь перемешать стеклянной палочкой и нагреть на водяной бане до 50—60° С (не кипятить). Сернистые соединения катионов 5-й группы при этом растворяются, образуя сульфосоли, а сернистые соединения катионов 4-й группы остаются в осадке.

Добавить к полученной смеси 10—15 капель воды. Отделить осадок центрифугированием. Раствор перенести в другую пробирку, а осадок вторично обработать многосернистым аммонием. Раствор, полученный после вторичного центрифугирования, присоединить к первой порции.

Осадок: сернистые соли катионов 4-й группы (вторая подгруппа). Осадок промыть сероводородной водой с небольшим количеством NH_4Cl (коагулятор) и исследовать по пп. 7—13 анализа смеси катионов 1—4 групп (стр. 128).

Центрифугат: сульфосоли катионов 5-й группы; его исследование см. ниже, п. 5.

5. Разрушение сульфосолей. Центрифугат, полученный в п. 4, подкислить по каплям 2 н. HCl (под тягой) до слабокислой реакции (проба на лакмус). Прибавляя кислоту, помещать смесь стеклянной палочкой.

Нагреть смесь на водяной бане почти до кипения. Если обнаружится только интенсивное помутнение вследствие выделения серы, катионы 5-й группы отсутствуют. Выпадение ярко-желтого (As_2S_5 , SnS_2) или оранжевого (Sb_2S_5) легко коагулирующего осадка указывает на присутствие катионов 5-й группы. Осадок отцентрифугировать.

Осадок: сернистые соли мышьяка, сурьмы и олова; исследовать его по п. 6.

Центрифугат: избыток HCl , NH_4Cl и H_2S (не исследуется).

6. Отделение мышьяка от сурьмы и олова. Осадок, полученный в п. 5, промыть 2—3 раза горячей водой, содержащей немного NH_4Cl и, нагревая на водяной бане, обработать 8—10 каплями концентрированной HCl (плотность 1,19). Смесь тщательно размешать стеклянной палочкой. Сернистые соединения сурьмы и олова при этом переходят в раствор в виде хлористых соединений. После этого добавить немного воды. Нерастворившийся остаток (As_2S_3 и S) отцентрифугировать.

Осадок: сернистый мышьяк и сера; исследовать его по п. 7.

Центрифугат: хлористые соединения сурьмы и олова; исследовать его по п. 8.

7. Открытие мышьяка. Осадок после промывания водой, содержащей немного KNO_3 , обработать в пробирке 8—10 каплями 2 н. NH_4OH . При этом As_2S_3 растворяется, образуя $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ и $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$, а сера остается в осадке. Серу отцентрифугировать и отбросить. В центрифугате открыть мышьяк следующими реакциями.

а. К части центрифугата прилить разбавленную HCl до кислой реакции (проба на лакмус). Смесь слегка нагреть на водяной бане. При этом сульфосоли разлагаются, и осаждается As_2S_5 .

б. К другой порции центрифугата прилить равный объем 3%-ного раствора H_2O_2 . Смесь прокипятить. При этом сульфосоли мышьяка превращаются в $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$. Раствор охладить и прибавить к нему магниальную смесь: $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Образовавшийся кристаллический осадок $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ указывает на присутствие мышьяка.

8. Открытие и отделение сурьмы. Центрифугат, который может содержать ионы Sb^{3+} и Sn^{4+} с избытком HCl , нагреть с металлическим железом (опилки или порошок) 5—10 мин. Наблюдать постепенное выпадение черного осадка металлической сурьмы. Избытком железа восстанавливается также Sn^{4+} в Sn^{2+} , в виде которых олово и открывается. Раствор исследовать по п. 9.

9. Открытие олова. Отцентрифугировать черный осадок металлической сурьмы. Центрифугат исследовать на присутствие Sn^{2+} следующими реакциями.

а. К части центрифугата добавить несколько капель раствора HgCl_2 . Появление белого или серого осадка указывает на присутствие ионов Sn^{2+} .

б. К другой порции добавить несколько капель NaOH или KOH до сильнощелочной реакции (проба на лакмус). Выпавший осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ отцентрифугировать и отбросить. На раствор подействовать 1—2 каплями раствора BiCl_3 . Черный осадок металлического висмута указывает на присутствие ионов Sn^{2+} .

§ 70. Значение соединений катионов пятой группы в медицине

Мышьяк — постоянная составная часть протоплазмы клеток животных и человека. Содержание его в разных тканях животных колеблется между 0,1 и 0,5 мг на 1 кг ткани. Физиологическая роль мышьяка до сих пор не выяснена.

Соединения мышьяка при введении в организм в малых дозах стимулируют жизненные процессы, а в больших дозах действуют как очень сильные яды. Наиболее ядовиты соединения трехвалентного мышьяка. Хроническое отравление соединениями мышьяка вызывает расстройство нервной системы, желудочно-кишечного тракта, поражение слизистых оболочек дыхательных путей и т. д.

Соединения мышьяка широко применяются в медицинской практике. Приведем только неорганические препараты.

Мышьяковистый ангидрид (белый мышьяк, *acidum arsenicicum anhydricum*) As_2O_3 применяется наружно в виде паст в зубоврачебной практике для уничтожения пульпы зубов и при некоторых кожных болезнях; внутрь — в пилюлях при малочувствии.

Кислый мышьяковокислый натрий (*natrium arsenicum*) $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ применяется для подкожных инъекций.

Сурьма не обнаружена в организмах животных и человека. Из ее препаратов наибольшее применение в медицине находят пентисернистая сурьма и виннокислая соль антимонила калия (рвотный камень).

Пентисернистая сурьма (*stibium sulfuratum aurantiacum*) Sb_2S_5 применяется в порошках или таблетках как отхаркивающее средство.

Рвотный камень $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot H_2O$ (*stibio-kalium tartaricum*) применяется как отхаркивающее и рвотное средство.

Олово — постоянная составная часть растительных и животных организмов. Главная масса поступившего в организм с пищей олова откладывается в костях (0,08%), печени (0,06%) и легких (0,045%). Физиологическая роль олова в животном организме еще не выяснена.

Соединения олова в качестве лекарственных препаратов пока применения не находят.

§ 71. Аналитическая классификация анионов

В анализе анионов нет общепринятого деления на группы. Классификация анионов, которая приводится нами, основана на отношении их к двум реактивам — AgNO_3 и BaCl_2 . Все анионы разделяются по отношению к этим реактивам на три группы.

В отличие от анализа катионов анионы в большинстве случаев открывают дробными реакциями в присутствии других анионов. Поэтому и групповые реактивы AgNO_3 и BaCl_2 применяются при анализе анионов не для разделения групп, а только для их обнаружения. Если какая-либо группа отсутствует полностью, ее групповой реактив не дает с анализируемым раствором никакого осадка. Из этого становится ясным, что не имеет смысла делать реакции на отдельные анионы этой группы; таким образом, работа значительно облегчается.

Большинство анионов открывают реакциями, описанными для катионов. Например, анион SO_4^{2-} является реактивом на катион Ba^{2+} и наоборот (катион Ba^{2+} служит реактивом на анион SO_4^{2-} и т. д.).

Г л а в а XVI

ПЕРВАЯ ГРУППА АНИОНОВ

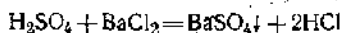
§ 72. Характеристика группы

К первой группе относятся анионы кислот: SO_4^{2-} — серной, SO_3^{2-} — сернистой, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ — серноватистой, CO_3^{2-} — угольной, PO_4^{3-} — фосфорной, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ — щавелевой, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ и BO_2^- — борной и др. Бариевые соли их не растворимы в воде, но растворяются (за исключением BaSO_4) в разбавленных кислотах и потому не могут выпадать из кислых растворов. Соли серебра растворимы в HNO_3 . Соль Ag_2SO_4 значительно растворима в воде.

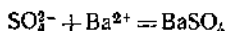
Групповой реактив первой группы анионов — BaCl_2 в нейтральном или слабощелочном растворе.

§ 73. Реакции анионов SO_4^{2-}

1. Реакция с хлористым барием. BaCl_2 в растворах серной кислоты и ее солей дает белый осадок BaSO_4 :



или в ионном виде:

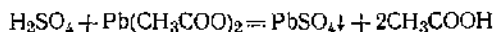


который в отличие от солей бария всех других изучаемых кислот не растворим в минеральных кислотах даже при нагревании.

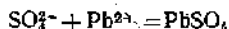
Образование BaSO_4 — самая важная реакция для обнаружения иона SO_4^{2-} .

Выполнение. К 4—5 каплям серной кислоты или раствора ее соли прибавить 4—5 капель раствора BaCl_2 . Испытать растворимость осадка BaSO_4 в разбавленных соляной и азотной кислотах.

2. Реакция с уксуснокислым свинцом. $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и другие соли свинца в присутствии SO_4^{2-} дают белый кристаллический осадок сернокислого свинца PbSO_4 :



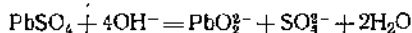
или в ионном виде:



Осадок не растворим в разбавленных кислотах, но растворяется при нагревании в щелочах и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$:



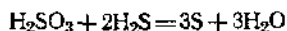
или в ионном виде:



Выполнение. К 4—5 каплям серной кислоты или раствора ее соли прибавить 4—5 капель раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Испытать растворимость осадка PbSO_4 в щелочах и в концентрированном растворе уксуснокислого аммония при нагревании.

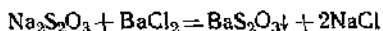
§ 74. Реакции анионов SO_3^{2-}

Ион SO_3^{2-} является анионом сернистой кислоты H_2SO_3 . Сама кислота и ее соли обладают сильными восстановительными свойствами, а при взаимодействии с очень сильными восстановителями могут проявлять окислительные свойства, например:

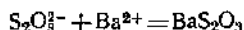


взболтать; взвесь разлить в две пробирки. В одну пробирку влить по каплям раствор гипосульфита до растворения осадка, в другой наблюдать изменение окраски осадка.

2. Реакция с хлористым барием. BaCl_2 дает с ионом $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ белый осадок серноватистоокислого бария BaS_2O_3 :



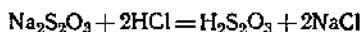
или в ионном виде:



Осадок растворим в кипящей воде.

В ы п о л н е н и е. К 4—5 каплям раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ добавить 4—5 капель раствора BaCl_2 и 10—15 капель воды. Смесь с осадком прокипятить. *Наблюдать растворение осадка.*

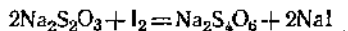
3. Реакция с кислотами Разбавленные кислоты разлагают серноватистокислые соли:



От выделяющейся серы раствор мутнеет. Нагревание ускоряет реакцию. Выделение свободной серы отличает ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ от иона SO_3^{2-} .

В ы п о л н е н и е. К 4—5 каплям раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ прилить 5—6 капель 2 н. HCl . Смесь слегка нагреть. *Наблюдать выделение свободной серы.*

4. Реакция с иодом. Раствор иода обесцвечивается серноватистокислыми солями, при этом образуются соли тетраионовой кислоты $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$:



или в ионном виде:

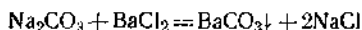


В ы п о л н е н и е. К 5—6 каплям раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ прилить по каплям раствор иода. *Наблюдать обесцвечивание раствора.*

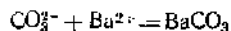
§ 76. Реакции анионов CO_3^{2-}

CO_3^{2-} — анион угольной кислоты H_2CO_3 , которая в свободном состоянии неизвестна. При вытеснении из солей кислотами она распадается на углекислый газ и воду. Соли угольной кислоты щелочных металлов в растворах вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию.

1. Реакция с хлористым барием. BaCl_2 дает с ионом CO_3^{2-} белый осадок BaCO_3 :



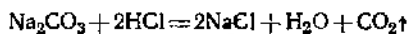
или в ионном виде:



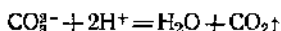
Как и все карбонаты, BaCO_3 легко растворяется в уксусной и минеральных кислотах.

Выполнение. К 4—5 каплям раствора Na_2CO_3 прилить 5—6 капель раствора BaCl_2 . Испытать растворимость осадка в уксусной кислоте. *Написать уравнение реакции.*

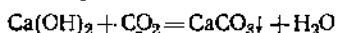
2. Реакция с кислотами. Разбавленные кислоты разлагают соли угольной кислоты с выделением CO_2 :



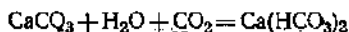
или в ионном виде:



Выделяющийся углекислый газ можно обнаружить по помутнению известковой или баритовой воды:



Если исследуемый раствор содержит много карбоната, муть CaCO_3 может однако быстро исчезнуть из-за образования растворимой в воде кислой соли:



Выполнение. Опыт рекомендуется выполнять в пробирке, которая применялась для обнаружения SO_2 . Поместить в пробирку 5—6 капель раствора Na_2CO_3 и столько же 2 н. HCl . Пробирку быстро закрыть пробкой с пипеткой, в которой находится 1—2 капли известковой или баритовой воды. Наблюдать помутнение раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

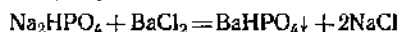
Следует иметь в виду, что очень слабое помутнение известковой или баритовой воды может произойти от действия CO_2 воздуха.

3. Открытие иона CO_3^{2-} в присутствии ионов SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Присутствие ионов SO_3^{2-} или $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ мешает открытию CO_3^{2-} , так как выделяющийся при действии кислот на сернисто- и серноватистокислые соли SO_2 , поглощаясь известковой или баритовой водой, может дать белый осадок CaSO_3 или BaSO_3 . Чтобы избежать осадка, надо, обнаружив указанные анионы, окислить их. Для этого к анализируемому раствору перед прибавлением кислоты прилить избыток (5—6 капель) раствора H_2O_2 или KMnO_4 . Затем поступить так, как описано в п. 2.

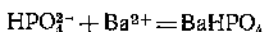
§ 77. Реакции анионов PO_4^{3-}

PO_4^{3-} — анион ортофосфорной кислоты H_3PO_4 , которую обычно называют просто фосфорной кислотой. Эта кислота образует три ряда солей — средние, например Na_3PO_4 , и два типа кислых, например Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 . Ионы PO_4^{3-} бесцветны.

1. Реакция с хлористым барием. BaCl_2 дает с раствором Na_2HPO_4 белый осадок гидрофосфата бария BaHPO_4 :



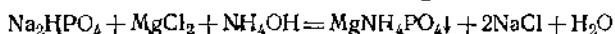
или в ионном виде:



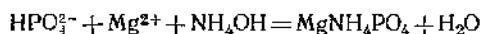
Осадок растворим в минеральных кислотах (за исключением H_2SO_4) и в уксусной кислоте.

Выполнение. К 4—5 каплям раствора Na_2HPO_4 прибавить 5—6 капель раствора BaCl_2 . Осадок BaHPO_4 испытать на растворимость в соляной и уксусной кислотах.

2. Реакция с магниезальной смесью. Соли магния в присутствии NH_4OH и NH_4Cl дают с ионом PO_4^{3-} белый кристаллический осадок фосфорнокислой соли магния-аммония MgNH_4PO_4 :



или в ионном виде:

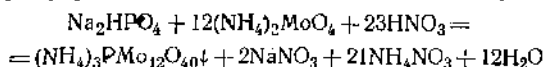


Эта соль встречается в щелочной моче человека.

Необходимо помнить, что подобный же кристаллический осадок магниезальная смесь дает в присутствии анионов AsO_4^{3-} (стр. 136, п. 2). Это одна из характерных реакций на ион PO_4^{3-} .

Выполнение реакции см. на стр. 136, п. 2.

3. Реакция с молибденовой жидкостью. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в растворе азотной кислоты дает с раствором Na_2HPO_4 желтый кристаллический осадок фосфорномолибденовокислого аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$:



Осадок растворим в едких щелочах и в NH_4OH .

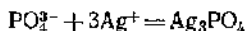
Осаждение бывает полнее, если к нагретому реактиву прибавить по каплям исследуемый раствор, а не наоборот (в избытке гидрофосфата натрия осадок растворим).

Выполнение. К 8—10 каплям раствора молибденовой жидкости [раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотной кислоте], подкисленной несколькими каплями азотной кислоты и нагретой до 50—60° С, прибавить 1—2 капли раствора Na_2HPO_4 . Наблюдать выпадение осадка. Реакция применяется для количественного определения фосфора в крови.

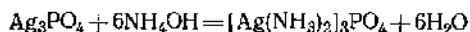
4. Реакция с азотнокислым серебром. AgNO_3 дает с ионом PO_4^{3-} желтый осадок фосфата серебра:



или в ионном виде:



Осадок растворим в HNO_3 и NH_4OH и не растворим в уксусной кислоте. В NH_4OH он растворяется с образованием комплексной соли:



Выполнение. К 4—5 каплям раствора Na_2HPO_4 прибавить 4—5 капель раствора AgNO_3 . Наблюдать выпадение осадка. Испытать растворимость осадка Ag_3PO_4 в аммиаке.

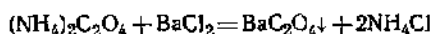
5. Реакция с молибдатом аммония и бензидином. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и бензидин дают с ионами PO_4^{3-} синее окрашивание вследствие образования молибденовой и бензидиновой сини.

Выполнение. На фильтровальную бумагу поместить каплю исследуемого раствора, каплю азотнокислого раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и 1—2 капли винной кислоты (для связывания примесей). Бумагу слегка нагреть над электрической печкой. Затем прибавить 1—2 капли раствора уксуснокислого бензидина и подержать в парах аммиака для понижения кислотности. В присутствии ионов PO_4^{3-} на бумаге появляется синее пятно. Эта реакция очень чувствительна.

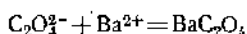
§ 78. Реакции анионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ — анион щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — кристаллического вещества белого цвета, растворимого в воде. Из водного раствора щавелевая кислота кристаллизуется с двумя молекулами воды: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Щавелевая кислота — двухосновная, средней силы. Соли ее называются *оксалатами*.

1. Реакция с хлористым барием. BaCl_2 образует с $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ белый творожистый осадок щавелевокислого бария BaC_2O_4 :



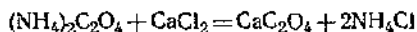
или в ионном виде:



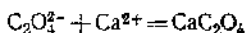
Осадок BaC_2O_4 легко растворяется в соляной и азотной кислотах.

Выполнение. К 4—5 каплям раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ прибавить 5—6 капель раствора BaCl_2 . Испытать растворимость осадка BaC_2O_4 в HCl и HNO_3 .

2. Реакция с хлористым кальцием. CaCl_2 дает с ионами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ белый мелкокристаллический осадок щавелевокислого кальция CaC_2O_4 :



или в ионном виде:

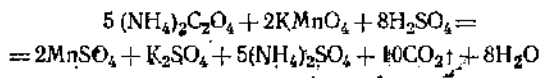


не растворимый в уксусной кислоте даже при кипячении, но легко растворяющийся в HCl и HNO_3 .

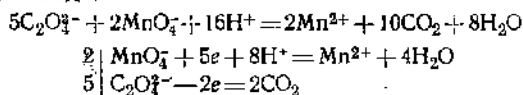
Эта соль входит в состав мочевых камней.

Выполнение. К 4—5 каплям раствора щавелевокислого аммония прибавить 5—6 капель раствора CaCl_2 . Испытать растворимость осадка в HCl .

3. Реакция с перманганатом калия. KMnO_4 в присутствии серной кислоты при слабом нагревании окисляет ионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в угольный ангидрид CO_2 , а сам восстанавливается до бесцветного иона Mn^{2+} :



или в ионном виде:

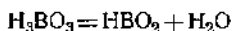


В ы п о л н е н и е. К 4—5 каплям раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ прибавить 5—6 капель серной кислоты. Смесь слегка нагреть. К полученному раствору прилить по каплям раствор реактива. *Наблюдать обесцвечивание раствора.*

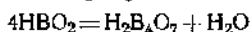
Образование CO_2 и обесцвечивание KMnO_4 служат доказательством присутствия оксалатов в анализируемом растворе.

§ 79. Реакции анионов $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ и BO_2^-

Ортоборная кислота H_3BO_3 , обычно называемая просто борной, представляет собой твердое вещество белого цвета, кристаллизующееся в виде блестящих чешуек. Она растворяется в воде: в 100 мл воды при 15°C — 4 г, при 100°C — 33 г. Борная кислота очень слабая. При 100°C теряет часть воды и переходит в метаборную:

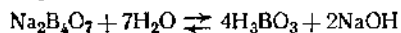


а при нагревании до 160°C превращается в тетраборную:

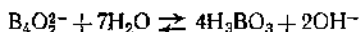


Соли борной кислоты являются чаще всего производными либо метаборной кислоты HBO_2 , либо тетраборной $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Из борнокислых солей растворимы в воде только соли щелочных металлов, из которых важнейшая — тетраборнокислый натрий (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Бура как соль слабой кислоты гидролизруется — водный раствор ее имеет щелочную реакцию:



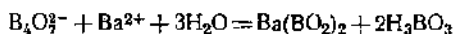
или в ионном виде:



1. Реакция с хлористым барием. BaCl_2 осаждает в концентрированных растворах буры белый осадок метаборнокислого бария $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$:



или в ионном виде:



Осадок $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ растворим в разбавленных уксусной, соляной и азотной кислотах.

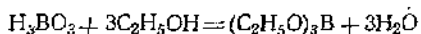
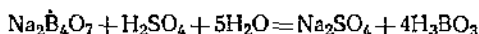
Выполнение. К 4—5 каплям раствора буры прилить 5—6 капель раствора BaCl_2 . Испытать растворимость осадка в HCl и HNO_3 .

2. Куркумовая бумага, смоченная раствором борной кислоты, после высыхания окрашивается в красно-бурый цвет. Если на окрашенное место подействовать щелочью, то красно-бурый цвет меняется на сине- или серо-черный (в зависимости от концентрации борат-иона).

Выполнение. На полоску куркумовой бумаги нанести каплю подкисленного соляной кислотой раствора буры. Бумагу подсушить над электрической плиткой и смочить каплей едкой щелочи. Изменение красно-бурой окраски в сине- или серо-черную указывает на присутствие борат-иона.

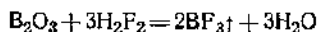
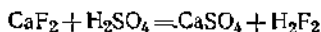
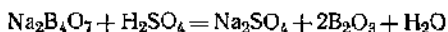
3. Окрашивание пламени. Летучие соединения бора окрашивают пламя в зеленый цвет.

Выполнение. а. В фарфоровой чашке или тигле выпарить 5—6 капель раствора буры. По охлаждении к сухому остатку прибавить 4—5 капель концентрированной H_2SO_4 и 5—7 капель этилового (можно метилового) спирта. Смесь перемешать стеклянной палочкой. Затем налить на поверхность смеси еще 5—6 капель спирта и поджечь его. Пламя горящего спирта окрасится по краям в характерный зеленый цвет. Эта окраска обусловлена летучим этиловым эфиром борной кислоты $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$:



6. На часовом стекле тщательно смешать растертую в порошок буру с порошком CaF_2 . Смесь смочить 4—5 каплями концентрированной H_2SO_4 . Немного смоченной смеси поместить на кончик стеклянной палочки и внести в бесцветное пламя горелки. Край пламени окрасится в зеленый цвет вследствие образования летучего фторида BF_3 .

Фторид бора получается по реакциям:



§ 80. Значение кислот, содержащих анионы первой группы, в медицине

Серная кислота (*acidum sulfuricum*). Эта кислота образуется в организме человека и животных в результате окисления двухвалентной серы, входящей в состав органических соединений — белков, аминокислот и т. д. Она используется организмом для обезвреживания ряда ядовитых веществ — фенолов и других, — образующихся в толстых кишках в результате гниения продуктов гидролитического распада белков.

Серная кислота выделяется из организма с мочой в виде сернокислых солей и эфиросерных кислот. Общее количество сернокислых солей в суточном объеме мочи составляет около 2,5 г.

В практике лабораторно-клинических исследований количественное определение серной кислоты в моче в виде минеральных солей и особенно в виде солей эфиросерных кислот позволяет судить о процессах гниения белков в кишечнике под влиянием бактерий. Имеет значение определение солей серной кислоты в воде для суждения о ее качестве.

Концентрированная серная кислота обугливает многие органические вещества, особенно углеводы (сахар, клетчатку, хлеб, хлопчатобумажные ткани и пр.).

При попадании на кожу концентрированная серная кислота вызывает сильные ожоги, поэтому обращаться с ней нужно крайне осторожно. Попадшую на кожу или ткань серную кислоту надо тотчас же смыть большим количеством воды, а затем раствором питьевой соды. Вдыхание паров серной кислоты вызывает кашель и заболевания легких. Максимально допустимая концентрация H_2SO_4 в воздухе рабочих помещений 0,002 мг/л.

Сернистая кислота (*acidum sulfurosum*). Сернистая кислота — соединение непрочное. Существует только в растворе. Ангидрид ее SO_2 — бесцветный газ с резким удушливым запахом. Он действует раздражающим образом на слизистые оболочки дыхательных путей. Содержание 1—1,3 мг SO_2 в 1 л воздуха опасно для жизни. Хроническое отравление сернистым газом вызывает расстройство органов пищеварения, приводит к потере аппетита и воспалению дыхательных путей. Максимально допустимая концентрация SO_2 в воздухе рабочих помещений 0,02 мг/л.

Сернистый ангидрид находит применение в промышленности и как дезинфицирующее средство, убивающее зародыши многих микроорганизмов. Сернистым ангидридом окуривают для уничтожения плесневых грибов сырые подвалы и погреба, винные бочки, бродительные чаны и т. д.

Углекислая кислота (*acidum carbonicum*). Эта кислота может существовать только в водном растворе. Ангидрид ее CO_2 образуется в тканях человека и животных в результате окисления органических веществ, извлекаемых из пищи. Необходимый для

этого кислород поступает из воздуха, а углекислый газ током крови переносится к легким и в составе выдыхаемого воздуха удаляется из организма. За сутки взрослый человек выдыхает около $0,5 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$.

Угольная кислота вместе с кислым углекислым натрием и калием образует так называемую буферную систему, которая с другими буферными системами крови обладает способностью противодействовать изменению концентрации водородных ионов при появлении в организме тех или иных свободных кислот или оснований.

На организм человека содержание CO_2 в воздухе до 3% не оказывает вредного влияния; отмечается лишь учащенное дыхание. Более высокие концентрации CO_2 в воздухе ведут к серьезным нарушениям работы организма. Уже при 10%-ной концентрации останавливается дыхание и наступает смерть, а 20%-ная концентрация парализует жизненные центры за несколько секунд.

Смесь кислорода с 6% CO_2 применяется в медицине при задержке дыхания и некоторых отравлениях.

Фосфорная кислота (*acidum phosphoricum*). Эта кислота в организме человека и животных принимает участие в обмене почти всех основных групп веществ — белков, жиров, углеводов, витаминов. Ее соли кальция и магния содержатся преимущественно в костях и других опорных тканях, а фосфорнокислые соли калия и натрия — в крови и тканевых жидкостях, выполняя роль буферных систем при поддержании постоянства pH в тканях. Количество выделяемой фосфорной кислоты в расчете на фосфорный ангидрид (P_2O_5) в суточном объеме мочи взрослого человека составляет около 3 г.

Недостаток соединений фосфора в пище вызывает тяжелые заболевания. Поэтому количественное определение фосфорной кислоты в моче в виде минеральных солей имеет клиническое значение.

Фосфорная кислота является лечебным препаратом и применяется в медицине в тех же целях, что и разбавленная соляная кислота.

Щавелевая кислота (*acidum oxalicum*). Сама кислота и ее соли ядовиты. Она принадлежит к «отбросам» организма. Вместе с другими органическими кислотами входит в состав мочи. Количество ее в суточном объеме мочи здорового человека выражается в миллиграммах; при некоторых же патологических состояниях организма (диабет, желтуха и др.) она выделяется с мочой до 1,5 г в сутки. Соли щавелевой кислоты могут образовывать «мочевые камни».

Определение щавелевой кислоты в моче имеет диагностическое значение.

Борная кислота (*acidum boricum*). Эта кислота представляет собой медицинский препарат. Обладает слабо дезинфицирующими свойствами и применяется как антисептическое средство в мазях, присыпках, в виде растворов для полосканий и промываний, а также в виде глазных капель.

Глава XVII

ВТОРАЯ ГРУППА АНИОНОВ

§ 81. Характеристика группы

Во вторую группу входят анионы кислот: соляной Cl^- , бромистоводородной Br^- , иодистоводородной I^- , роданистоводородной CNS^- , сероводородной S^{2-} и др.

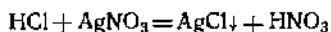
Бариевые соли их растворимы в воде, а поэтому BaCl_2 в растворах соответствующих солей осадков не образует. Соли серебра не растворимы ни в воде, ни в азотной кислоте. Поэтому AgNO_3 в присутствии разбавленной HNO_3 — групповой реактив на вторую группу анионов.

§ 82. Реакции анионов Cl^-

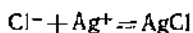
Cl^- — анион соляной кислоты HCl , которая представляет собой водный раствор хлористого водорода. Плотность концентрированной HCl 1,19 при 15°C ; такая кислота содержит около 37% хлористого водорода и дымит на воздухе.

Соляная кислота — сильная, одноосновная; обладает за счет иона Cl^- восстановительными свойствами. Большинство солей ее растворимо в воде; нерастворимыми являются соли серебра, одновалентной ртути и свинца, а также соли SbOCl , BiOCl и др.

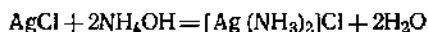
1. Реакция с азотнокислым серебром. AgNO_3 образует с ионом Cl^- белый творожистый осадок хлористого серебра AgCl :



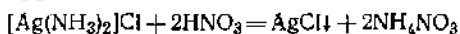
или в ионном виде:



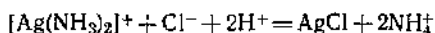
разлагающийся на свету с выделением металлического серебра. Осадок AgCl легко растворяется в NH_4OH , образуя комплексный ион серебра:



При подкислении разбавленной HNO_3 комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ разрушается, и снова выпадает осадок AgCl :



или в ионном виде:



Эта реакция описана при открытии ионов Ag^+ . Она же наиболее характерна на ион Cl^- . В лабораторно-клиническом анализе ею пользуются для количественного определения ионов Cl^- в крови и моче.

Выполнение реакции см. на стр. 118, п. 1.

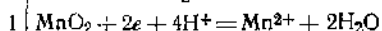
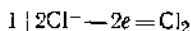
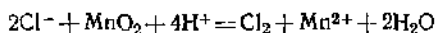
AgCl в отличие от AgBr и AgI растворяется в 10%-ном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, с которым также образуется аммиакат серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Поэтому, если помимо AgCl в осадке присутствуют AgBr и AgI , то карбонат аммония переводит в раствор только AgCl .

Иногда для отделения AgCl от AgBr и AgI используют специальную смесь, содержащую в 1 л 0,25 моль NH_4OH , 0,25 моль KNO_3 и 0,01 моль AgNO_3 . В этой смеси AgBr и AgI практически не растворяются, но растворяется AgCl , образуя комплексные ионы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

2. Реакция с двуокисью марганца. MnO_2 и другие окислители окисляют ионы Cl^- до свободного хлора:



или в ионном виде:



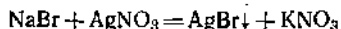
Выполнение. Поместить в пробирку немного MnO_2 , 6—8 капель раствора хлористой соли (например NaCl) и столько же капель концентрированной H_2SO_4 . Смесь осторожно нагреть под тягой. Выделяющийся хлор можно обнаружить по цвету, запаху и по посинению иодкрахмальной бумаги, помещенной у отверстия пробирки.

Если в смеси присутствует ион Br^- или I^- , то реакция неприменима, так как выделится свободный бром или иод.

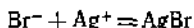
§ 83. Реакции анионов Br^-

Br^- — анион бромистоводородной кислоты HBr — водного раствора бромистого водорода. Подобно соляной, бромистоводородная кислота — одна из сильных и также обладает восстановительными свойствами. Соли ее, кроме AgBr , Hg_2Br_2 и PbBr_2 , растворяются в воде.

1. Реакция с азотнокислым серебром. AgNO_3 дает с ионами Br^- желтоватый творожистый осадок бромистого серебра:



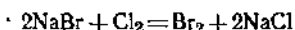
или в ионном виде:



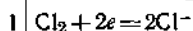
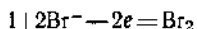
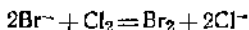
Осадок AgBr не растворим в HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и в специальной смеси (см. § 82). В NH_4OH он растворяется в значительно меньшей степени, чем AgCl .

Выполнение. К 4—5 каплям раствора NaBr добавить 4—5 капель раствора реактива. Испытать растворимость AgBr в HNO_3 и в NH_4OH .

2. Реакция с хлорной водой. Свободный хлор (раствор Cl_2 в воде) без нагревания вытесняет из растворов бромистых солей свободный бром:



или в ионном виде:



Выполнение. К 4—5 каплям раствора NaBr добавить 4—5 капель разбавленной H_2SO_4 , 8—10 капель бензола, или хлороформа, или бензина и несколько капель хлорной воды. После взбалтывания органический растворитель окрашивается выделившимся свободным бромом в характерный красно-бурый или лимонно-желтый цвет.

3. Реакция с фуксиносернистой кислотой. Пары свободного брома Br_2 образуют с фуксиносернистой кислотой сине-фиолетовое окрашивание. Реакция позволяет открывать ион Br^- в присутствии ионов Cl^- и I^- , которые не окрашивают реактива.

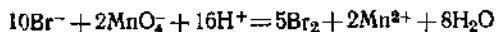
Фуксиносернистая кислота представляет собой раствор фуксина, который обесцвечен сернистой кислотой, получаемой при взаимодействии NaHSO_3 с HCl .

Выполнение. В пробирку (см. рис. 25, стр. 150) поместить 4—5 капель испытуемого раствора, 3—4 капли раствора KMnO_4 и 3—4 капли 2 н. H_2SO_4 . В суженный кончик пипетки, вставленной в пробку, набрать 2—3 капли обесцвеченного раствора фуксина и внести внутрь пробирки. Содержимое пробирки слегка нагреть. В присутствии брома обесцвеченный фуксин окрасится в сине-фиолетовый цвет.

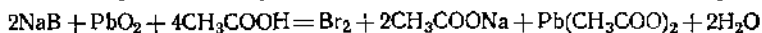
Свободный бром получается по уравнению:



или в ионном виде:



4. Реакция с флюоресцеином. Свободный бром образует с флюоресцеином эозин — вещество красного цвета. Окисление ионов брома Br^- проводят двуокисью свинца в уксуснокислой среде:

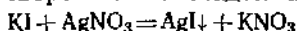


Выполнение. В пробирку с 2—3 каплями исследуемого раствора прибавить немного PbO_2 и 3—4 капли 2 н. раствора CH_3COOH . Закрывать пробирку фильтровальной бумагой, пропитанной раствором флюоресцеина. Содержимое пробирки осторожно нагреть. В присутствии брома бумага покраснеет. Иодиды мешают реакции, так как пары I_2 действуют на флюоресцеин аналогичным образом. Поэтому они должны быть предварительно отделены.

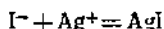
§ 84. Реакции анионов I^-

I^- — анион иодистоводородной кислоты HI — водного раствора иодистого водорода. По химическим свойствам иодистоводородная кислота очень похожа на бромистоводородную и соляную и так же, как они, обладает восстановительными свойствами. Из иодистых солей трудно растворимы AgI , Hg_2I_2 , PbI_2 , HgI_2 , BiI_3 , Cu_2I_2 и некоторые другие.

1. Реакция с азотнокислым серебром. AgNO_3 с ионами I^- образует бледно-желтый творожистый осадок иодистого серебра:



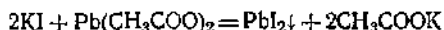
или в ионном виде:



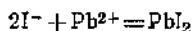
Осадок AgI не растворим в азотной кислоте. Практически он не растворим и в NH_4OH (в отличие от AgCl и AgBr), вследствие чего ион I^- открытию иона Cl^- в виде AgCl не мешает.

Выполнение. К 4—5 каплям раствора KI прибавить 4—5 капель раствора реактива. Испытать растворимость осадка AgI в азотной кислоте и в растворе аммиака.

2. Реакция с уксуснокислым свинцом. $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с ионами I^- дает желтый осадок иодистого свинца PbI_2 :

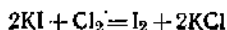


или в ионном виде:

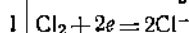
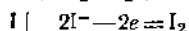
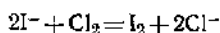


PbI_2 значительно растворим в горячей воде (раствор бесцветен), а при охлаждении снова выпадает в виде красивых золотистых кристаллов (стр. 116, п. 2).

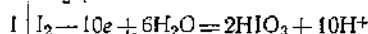
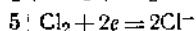
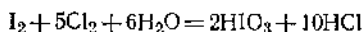
3. Реакция с хлорной водой. Свободный хлор (раствор Cl_2 в воде) окисляет ионы I^- до свободного иода:



или в ионном виде:



Выделяющийся иод легко обнаружить или крахмалом (синее окрашивание), или взбалтыванием раствора с органическим растворителем (фиолетовое окрашивание). Если прибавить избыток хлорной воды, то окраска исчезает — свободный иод превращается в бесцветную иодноватую кислоту HIO_3 :

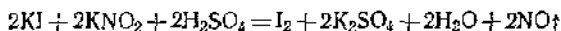


Эта реакция дает возможность открывать ион брома в присутствии иона иода, так как свободный бром не окисляется избытком хлорной воды.

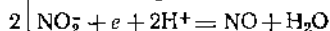
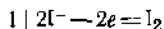
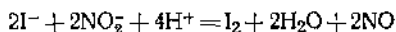
Выполнение. а. К 1—2 каплям раствора KI добавить 8—10 капель воды, 6—8 капель раствора крахмала и 1—2 капли хлорной воды. Смесь сильно встряхнуть. Жидкость посинеет, при нагревании обесцветится и снова посинеет при охлаждении.

б. К 1—2 каплям раствора KI добавить 3—4 капли воды, 3—4 капли разбавленной H_2SO_4 , 6—8 капель бензина (или бензола) и 1—2 капли хлорной воды. Смесь энергично встряхнуть. Выделяющийся свободный иод переходит в слой бензина, окрашивая его в характерный фиолетовый цвет. Влить избыток хлорной воды до полного обесцвечивания органического растворителя.

4. Реакция с азотистокислым калием. KNO_2 в кислой среде окисляет ионы иода до свободного иода:



или в ионном виде:



Ионы Cl^- и Br^- азотистокислым калием не окисляются.

Выполнение. К 2—3 каплям раствора KI добавить 3—4 капли разбавленной серной кислоты, 6—8 капель органического растворителя и 3—4 капли раствора KNO_2 . Смесь сильно встряхнуть. Наблюдать изменение окраски органического растворителя.

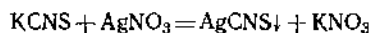
5. Микрокристаллоскопическая реакция с тиомочевинным комплексом висмута. Реактив готовится сливанием равных объемов 1%-ных растворов тиомочевины и азотнокислого висмута.

Поместить на предметное стекло каплю реактива и каплю раствора иодистого калия. Через несколько минут наблюдать под микроскопом появление темно-красных кристаллов $\left[\text{Bi}(\text{S}=\text{C}-\text{NH}_2)_n \right] \text{I}_3$, имеющих форму ромбов и хризантем.

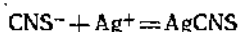
§ 85. Реакции анионов CNS^-

CNS^- — анион роданистоводородной кислоты HCNS — бесцветной жидкости. HCNS — соединение очень непрочное. В противоположность синильной HCN роданистоводородная кислота в водных растворах хорошо диссоциирует на ионы, т. е. кислота сильная. Большинство ее солей хорошо растворимо в воде и в обычных условиях вполне устойчиво.

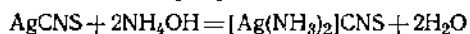
1. Реакция с азотнокислым серебром. AgNO_3 с ионами CNS^- образует белый творожистый осадок роданистого серебра AgCNS :



или в ионном виде:



Осадок AgCNS не растворим в разбавленной HNO_3 , но хорошо растворяется в NH_4OH , образуя комплексное соединение:



Выполнение. К 4—5 каплям раствора KCNS добавить 4—5 капель раствора AgNO_3 . Испытать растворимость осадка в растворе аммиака.

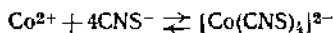
2. Реакция с хлорным железом. Соли трехвалентного железа в кислой среде окрашивают растворы роданистых соединений в кроваво-красный цвет вследствие образования малодиссоциированного соединения $\text{Fe}(\text{CNS})_3$.

Выполнение реакции см. на стр. 101, п. 3.

3. Реакция с солями кобальта. При взаимодействии солей закиси кобальта с ионами CNS^- появляется интенсивное синее окрашивание, вызываемое образованием комплексного аниона $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$:

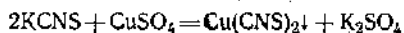


или в ионном виде:

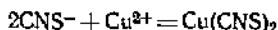


Выполнение. Поместить в пробирку 3—4 капли раствора соли двухвалентного кобальта и прибавить немного кристаллического NH_4CNS или несколько капель концентрированного раствора его. Содержимое пробирки тщательно взболтать (пока весь NH_4CNS не растворится). Наблюдать появление синего окрашивания.

4. Реакция с солями меди. Серноокислая медь с ионами CNS^- образует черный осадок $\text{Cu}(\text{CNS})_2$:



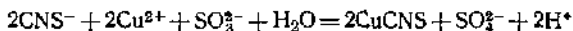
или в ионном виде:



Если же серноокислую медь прибавить к раствору KCNS, содержащему сернистую и серную кислоты, то выпадает белый осадок одновалентной меди CuCNS :



или в ионном виде:



В ы п о л н е н и е. а. К 2—3 каплям раствора KCNS добавить 1—2 капли раствора CuSO_4 . Наблюдать образование черного осадка $\text{Cu}(\text{CNS})_2$.

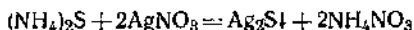
б. К 3—4 каплям раствора KCNS добавить 2—3 капли раствора Na_2SO_3 , 2—3 капли разбавленной H_2SO_4 и 2—3 капли раствора CuSO_4 . Наблюдать образование белого осадка CuCNS .

§ 86. Реакции анионов S^{2-}

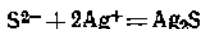
S^{2-} — анион сероводородной кислоты — раствора газа H_2S в воде. Сероводородная кислота очень слабая. Большинство ее солей труднорастворимо в воде. Многие ее соли не растворяются также в кислотах.

В растворе сероводород легко окисляется. Слабые окислители окисляют его до свободной серы. Под влиянием сильных окислителей окисление доходит до образования серной кислоты. Таким образом, легко окисляясь, сероводород является одним из сильнейших восстановителей.

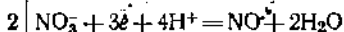
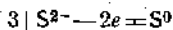
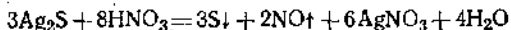
1. Реакция с азотнокислым серебром. AgNO_3 образует в растворах сероводорода и его солей черный осадок сернистого серебра:



или в ионном виде:

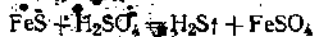


Осадок Ag_2S растворяется в разбавленной HNO_3 при кипячении:

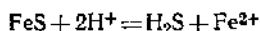


В ы п о л н е н и е. К 4—5 каплям раствора сернистого аммония прибавить 4—5 капель раствора азотнокислого серебра. Наблюдать образование осадка.

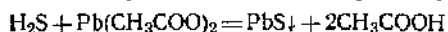
(2.) Реакция с кислотами. Разбавленные минеральные кислоты (HCl , H_2SO_4) разлагают многие сернистые соединения с выделением газообразного H_2S , например:



или в ионном виде:



Выполнение. К 4—5 каплям раствора Na_2S (под тягой) прибавить 5—6 капель соляной кислоты. Выделяющийся сероводород можно обнаружить по запаху тухлых яиц и по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли свинца:

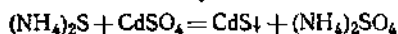


Реакция очень чувствительна.

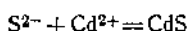
3. Реакция с солями цинка. Соли цинка образуют с ионами S^{2-} белый осадок ZnS , не растворимый в уксусной кислоте, но растворимый в минеральных кислотах (стр. 107, п. 1).

Выполнение. К 4—5 каплям раствора сернистого аммония прибавить 5—6 капель раствора хлористого цинка. Испытать растворимость осадка в соляной кислоте (под тягой).

(4. Реакция с солями кадмия. Соли кадмия дают с ионами S^{2-} характерный желтый осадок сернистого кадмия CdS :



или в ионном виде:



Выполнение. К 4—5 каплям раствора сернистого аммония добавить 5—6 капель раствора сернокислого или хлористого кадмия. *Наблюдать выпадение желтого осадка.*

5. Реакция с нитропруссидом натрия. $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ образует с анионами S^{2-} в щелочной среде комплексное соединение $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$, окрашенное в красно-фиолетовый цвет.

Выполнение. На капельную пластинку нанести по одной капле исследуемого раствора, щелочи и нитропрусида натрия. В присутствии ионов S^{2-} появляется красно-фиолетовая окраска.

§ 87. Значение кислот, содержащих анионы второй группы, в медицине

Соляная кислота (*acidum hydrochloricum*). Эта кислота входит в состав желудочного сока. Она играет большую роль в процессе пищеварения. В желудочном соке здорового человека содержится около 0,5% HCl . При различных патологических процессах содержание соляной кислоты в желудочном соке отклоняется от нормы. Так, при катаре желудка, авитаминозе B_1 отмечается понижение количества соляной кислоты в желудочном соке, а при раке желудка и злокачественном малокровии наблюдается полное отсутствие ее в нем. При язвах желудка, наоборот, повышается содержание соляной кислоты в желудочном соке. Поэтому определение соляной кислоты в желудочном соке приобретает важное диагностическое значение.

Производство и применение соляной кислоты засоряет хлористым водородом рабочие помещения. Допустимая концентрация его в воздухе $0,01 \text{ мг/л}$. Повышенные концентрации HCl в воздухе вызывают раздражение дыхательных путей и удушье.

Разбавленная соляная кислота является лекарственным препаратом. Она применяется внутрь при отсутствии, а также недостаточности ее в желудочном соке. Применяют ее и как профилактическое, дезинфицирующее желудок средство.

Бромистоводородная кислота (*acidum hydrobromicum*). Соли бромистоводородной кислоты часто применяются как лекарственные препараты: при расстройствах высшей нервной деятельности (как успокаивающие средства). При приеме больших доз бромистых солей в желудочном соке наряду с соляной кислотой начинает выделяться бромистоводородная кислота. Удаление бромистых солей из организма происходит главным образом с мочой. Поэтому имеет клиническое значение открытие и количественное определение иона брома в крови и в моче.

Иодистоводородная кислота (*acidum hydroiodicum*). В организме человека и животных иод содержится главным образом в составе иодорганических соединений. Наибольшее количество иода накапливается в патологически измененных тканях и в щитовидной железе. Общее количество его в организме около $0,025 \text{ г}$. Поступает он в организм с пищевыми веществами. В суточном рационе в различных областях содержится неодинаковое количество иода. Недостаточное его содержание в пище и питьевой воде вызывает тяжелые заболевания — эндемический зоб, микседему, кретинизм. Соли натрия и калия иодистоводородной кислоты применяются в медицине как лекарственные препараты при многих заболеваниях.

Выделяется иод из организма главным образом почками и частично железами кожи, пищеварительного канала и дыхательных путей. Открытие и количественное определение ионов иода в крови и в моче имеет клиническое значение.

Сероводородная кислота (*acidum sulfuratum*). Эта кислота — раствор газа H_2S в воде. В организме сероводород образуется при окислении серы, входящей в состав серосодержащих аминокислот, а также при разложении последних в кишечнике бактериями. Сероводород сильно активирует многие ферменты.

Сероводород ядовит. Содержание $0,1\%$ его в воздухе быстро вызывает тяжелое заболевание. При воздействии больших концентраций наступает обморочное состояние и смерть. Хроническое отравление малыми дозами H_2S вызывает ухудшение самочувствия, исхудание, головные боли и т. д. Допустимая концентрация его в производственных помещениях $0,015 \text{ мг/л}$.

Наряду с аммиаком сероводород — показатель гниения белковых тел, что весьма важно при определении доброкачественности мяса, рыбы и других белковых продуктов.

Сероводород встречается в природе в водах минеральных источников. Купание в сероводородных ваннах вызывает легкое раздражение кожи, расширение кровеносных сосудов и оказывает целительное действие при ревматизме и некоторых других болезнях. Особенно славятся сероводородные целебные источники Мацесты и Пятигорска.

Роданистоводородная кислота (*acidum rhodanicum*). Анионы CNS^- входят в состав крови и слюны. По некоторым наблюдениям у курильщиков количество ионов родана в крови повышено. Причины этого явления еще не выяснены. Как показывают исследования последнего времени, ионы родана угнетают способность щитовидной железы вырабатывать гормон и снижают желудочную секрецию.

Соли роданистоводородной кислоты применяются в медицине для лечения гипертонической болезни.

Глава XVIII

ТРЕТЬЯ ГРУППА АНИОНОВ

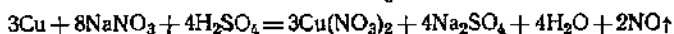
§ 88. Характеристика группы

К третьей группе относятся анионы кислот азотной NO_3^- , азотистой NO_2^- , уксусной CH_3COO^- и др. Характерная особенность группы — растворимость в воде солей серебра и бария соответствующих кислот. Группового реактива эта группа не имеет.

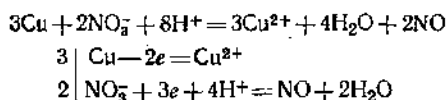
§ 89. Реакции анионов NO_3^-

NO_3^- — анион азотной кислоты. Свободная азотная кислота — бесцветная жидкость. Это одна из наиболее сильных кислот; энергичный окислитель (за счет анионов NO_3^-). Степень ее восстановления зависит как от концентрации кислоты, так и от активности восстановителя. Ее соли хорошо растворимы в воде. Азотнокислые соли висмута и ртути отчасти разлагаются водой, образуя не растворимые в воде основные соли, например BiONO_3 .

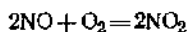
1. Реакция с медью и серной кислотой. Медь в присутствии серной кислоты восстанавливает анион NO_3^- до окиси азота NO :



или в ионном виде:



Окись азота NO , соединяясь с кислородом воздуха, образует двуокись азота NO_2 бурого цвета:



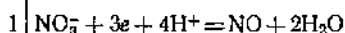
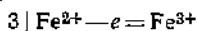
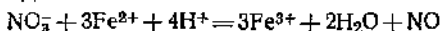
Выполнение. К 4—5 каплям раствора азотнокислого натрия или калия добавить 5—6 капель концентрированной H_2SO_4 и внести кусочек меди. Смесь нагреть (п о д т я г о й). *Наблюдать появление двуокиси азота.*

Особенно хорошо NO_2 можно видеть, если позади пробирки вплотную к ней поместить лист белой бумаги.

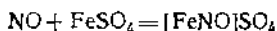
2. Реакция с FeSO_4 . Сернокислая соль закиси железа в присутствии концентрированной серной кислоты восстанавливает анион NO_3^- до окиси азота:



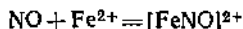
или в ионном виде:



Получающаяся NO с избытком ионов Fe^{2+} (не успевшим окислиться) образует непрочные комплексные ионы $[\text{FeNO}]^{2+}$ бурого цвета:



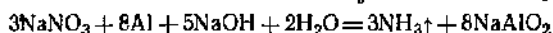
или в ионном виде:



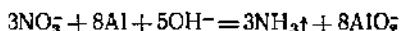
Выполнение. К 5—6 каплям насыщенного холодного раствора FeSO_4 добавить 2—3 капли испытуемого раствора азотнокислой соли и перемешать. Затем, наклонив пробирку, по стенке осторожно прибавить 5—6 капель концентрированной H_2SO_4 так, чтобы жидкости не смешивались, а образовали два слоя (FeSO_4 сверху, H_2SO_4 внизу). На месте соприкосновения обеих жидкостей появляется темно-бурое кольцо раствора комплексной соли $[\text{FeNO}]\text{SO}_4$.

Реакцию можно выполнить еще и так. На часовое стекло поместить каплю исследуемого раствора азотнокислой соли и внести в нее маленький кристалл FeSO_4 . На смесь нанести каплю концентрированной H_2SO_4 . Если есть NO_3^- , то вокруг кристалла появится бурое кольцо комплексного соединения $[\text{FeNO}]\text{SO}_4$.

3. Реакция с алюминием или цинком. Алюминий и цинк в щелочной среде восстанавливают анион NO_3^- до NH_3 , например:



или в ионном виде:



Выполнение. В 4—5 капель раствора KNO_3 или NaNO_3 внести 6—7 капель концентрированного раствора NaOH или KOH и 1—2 кусочка алюминия (можно цинка или магния). Для ускорения реакции содержимое пробирки слегка нагреть, но как только начнет бурно выделяться водород, нагревание прекратить. Выделяющийся аммиак определить по запаху, по посинению красной лакмусовой или по покраснению фенолфталеиновой бумаги, по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

Открытию аниона NO_2^- этой реакцией мешает анион NO_2^- , который также восстанавливается до аммиака.

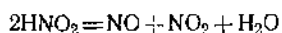
4. Реакция с дифениламином. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ окисляется ионами NO_2^- до продукта, имеющего темно-синюю окраску.

Выполнение. Поместить на часовое стекло 3—4 капли раствора дифениламина, 5—6 капель концентрированной H_2SO_4 и 2 капли раствора азотнокислой соли. Наблюдать появление интенсивного синего окрашивания.

Реакция очень чувствительна, но не специфична; такое же окрашивание дают и другие окислители, например ионы NO_2^- .

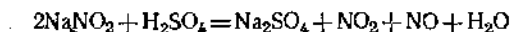
§ 90. Реакции анионов NO_2^-

NO_2^- — анионы азотистой кислоты HNO_2 . Это слабая кислота и известна лишь в разбавленных водных растворах. При вытеснении из солей она распадается, выделяя окись и двуокись азота:



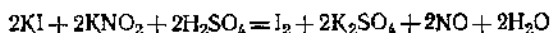
Азотистая кислота обладает сильно выраженными окислительными свойствами. С другой стороны, при взаимодействии с более энергичными окислителями проявляет восстановительные свойства, окисляясь в HNO_3 .

1. Реакция с кислотами. Разбавленные кислоты вытесняют из солей азотистую кислоту, которая разлагается при этом на воду и окислы азота:

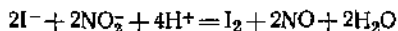


Выполнение. К 4—5 каплям раствора азотистокислого натрия NaNO_2 прибавить 8—10 капель серной кислоты. Наблюдать выделение бурого газа NO_2 .

2. Реакция с иодистым калием. KI в кислой среде окисляется азотистой кислотой до свободного иода:



или в ионном виде:



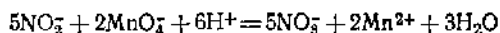
Следует, однако, иметь в виду, что иодистые соли реагируют также и со многими другими окислителями, например с KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Выполнение. К 4—5 каплям раствора азотистокислого калия добавить 5—6 капель уксусной кислоты и 4—5 капель раствора иодистого калия. Выделяющийся иод может быть обнаружен обычными способами.

3. Реакция с перманганатом калия. KMnO_4 в присутствии разбавленной серной кислоты обесцвечивается солями азотистой кислоты, причем последние окисляются до азотнокислых:



или в ионном виде:



Напомним, что KMnO_4 обесцвечивается и многими другими восстановителями, например ионами SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Выполнение. К 4—5 каплям раствора азотистокислого калия прилить 5—6 капель серной кислоты. К раствору добавить по каплям раствор KMnO_4 . Наблюдать обесцвечивание перманганата калия.

4. Реакция с сульфаниловой кислотой и альфа-нафтиламином. Нанести на стеклянную пластинку или часовое стекло каплю нейтрального или уксуснокислого раствора азотистокислой соли. Прибавить по одной капле раствора сульфаниловой кислоты $\text{H}[\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]$ и альфа-нафтиламина $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$. Появляется красное окрашивание. Сильные окислители мешают этой реакции, так как разрушают реактив.

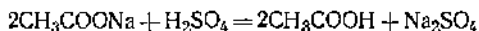
5. Реакция с FeSO_4 . Серниокислая соль закиси железа в слабокислой среде восстанавливает анион NO_3^- до окиси азота, которая с избытком ионов Fe^{2+} образует непрочные комплексные ионы $[\text{FeNO}]^{2+}$ бурого цвета. В этих условиях анион NO_3^- не восстанавливается. Поэтому в слабокислой среде реакция применима для открытия ионов NO_3^- в присутствии ионов NO_2^- .

Выполнение. Поместить на капельную пластинку или часовое стекло каплю раствора NaNO_2 и кристаллик $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Осторожно прибавить 3—4 капли 2 н. раствора CH_3COOH . Вокруг кристалла появляется бурое кольцо $[\text{FeNO}]\text{SO}_4$.

§ 91. Реакции анионов CH_3COO^-

CH_3COO^- — анион уксусной кислоты CH_3COOH . Это слабая одноосновная кислота. Соли ее почти все хорошо растворимы в воде. Трудно растворимы лишь соль серебра и некоторые основные соли.

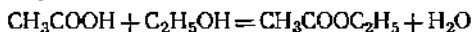
1. Реакция с серной кислотой. H_2SO_4 вытесняет свободную уксусную кислоту из ее солей:



Уксусная кислота узнается по ее характерному острому запаху. Небольшое нагревание усиливает выделение уксусной кислоты и делает реакцию более чувствительной.

Выполнение. К 5—6 каплям раствора CH_3COONa прилить 6—7 капель разбавленной серной кислоты. Смесь слегка нагреть и понюхать.

2. Реакция с этиловым спиртом. Уксусная кислота и ее соли в присутствии концентрированной H_2SO_4 образуют со спиртом этилацетат — уксусноэтиловый эфир с характерным запахом:

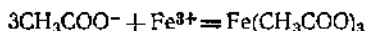


В ы п о л н е н и е. Поместить в пробирку 5—6 капель концентрированного раствора уксуснокислого натрия, 7—8 капель этилового спирта и 7—8 капель концентрированной H_2SO_4 . После 2—3-минутного нагревания содержимое пробирки вылить в стакан с холодной водой. Образовавшийся уксусноэтиловый эфир узнается по приятному запаху, напоминающему запах плодов.

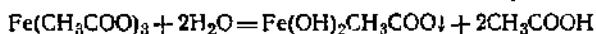
3. Реакция с FeCl_3 . Хлорное железо дает с уксуснокислыми солями на холоду растворимую уксуснокислую соль железа $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ чайно-красного цвета:



или в ионном виде:



Если раствор этой соли разбавить водой и нагреть, то она гидролизует — получается красно-бурый осадок основной уксуснокислой соли железа:



В ы п о л н е н и е. К 10 каплям раствора CH_3COONa прилить 2—3 капли раствора FeCl_3 . Смесь разбавить равным объемом воды и прокипятить. Наблюдать выпадение осадка основной соли железа.

Обнаружению иона CH_3COO^- этой реакцией мешают анионы, осаждающие ионы Fe^{3+} (например PO_4^{3-} , CO_3^{2-}). Мешают ей и ионы иода, которые окисляются ионами Fe^{3+} до свободного I_2 , придающего раствору красно-бурую окраску. Следовательно, при обнаружении иона CH_3COO^- указанной реакцией все мешающие ионы из раствора надо предварительно удалить действием $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и AgNO_3 . Исследуемый раствор должен быть нейтральным.

Реакция с хлорным железом применяется для определения уксусной кислоты в желудочном содержимом.

§ 92. Значение кислот, содержащих анионы третьей группы, в медицине

Азотная кислота (*acidum nitricum*). Эта кислота — очень важное вещество, используемое в больших количествах для нужд промышленности и медицины.

В воздухе промышленных предприятий, производящих и потребляющих азотную кислоту, всегда содержатся различные окислы азота — опаснейшие промышленные яды (кроме закиси азота N_2O). При хроническом отравлении ими наблюдается повы-

шенное сердцебиение, кровохарканье, катар дыхательных путей и разрушение зубов. Максимально допустимая концентрация окислов азота в воздухе промышленных предприятий 0,005 мг/л.

В медицине азотная кислота применяется наружно для прижигания при выведении бородавок и мозолей; внутрь — очень редко, по 5—10 капель на прием.

В практике лабораторно-клинических исследований HNO_3 применяется для количественного определения белка в моче и других жидкостях.

Уксусная кислота (*acidum aceticum*). Эта кислота содержится в моче, желчи и испражнениях человека и животных частью в свободном виде, частью в виде солей и сложных эфиров. Она образуется в организме человека и животных при окислении высших жирных кислот, глицерина, при гидролизе ацетилхолина и т. п. Очень часто она образуется при гниении и брожении (в кислом молоке, в сыре, в прогорклом масле и пр.).

В организме человека и животных уксусная кислота принимает участие в синтезе холестерина и других веществ.

Уксусная кислота применяется в медицине как лечебное средство в дерматологии и как вкусовое вещество (уксусная эссенция) в пищевой промышленности. Она и ее соли используются в качестве исходного материала для изготовления многих лечебных препаратов.

В практике лабораторно-клинических исследований уксусная кислота применяется для определения сывороточного белка в моче.

§ 93. Анализ смеси анионов трех групп

Как уже было сказано, анионы обычно открываются дробными реакциями, т. е. в отдельных порциях исследуемого раствора. Такая возможность обусловлена тем, что большинство из них не мешает открытию друг друга.

Анализ анионов рекомендуется начинать с предварительных испытаний, которые позволяют сделать вывод об отсутствии ряда анионов и тем самым упростить анализ.

1. Реакция среды. Предварительные испытания. Определить реакцию среды на лакмус. Если раствор имеет кислую реакцию, то в нем нет ионов CO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, так как образуемые ими кислоты H_2CO_3 и $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ неустойчивы и разлагаются, выделяя газы CO_2 и SO_2 . Если раствор показал кислую реакцию и не имеет запаха, то в нем нет также ионов S^{2-} , SO_3^{2-} и NO_2^- . Щелочная реакция раствора указывает на возможное присутствие ионов CO_3^{2-} , S^{2-} , CH_3COO^- .

2. Проба на анионы первой группы. В 4—5 капель нейтрального или слабощелочного раствора влить 5—6 капель раствора BaCl_2 . Образование осадка указывает на присутствие анионов первой группы.

3. Проба на анионы второй группы. В 4—5 капель исследуемого раствора влить несколько капель азотной кислоты до кислой реакции и 6—8 капель раствора AgNO_3 . Образование осадка указывает на наличие анионов второй группы.

4. Проба на анионы-окислители. 4—5 капель исследуемого раствора подкислить несколькими каплями уксусной или разбавленной серной кислоты, влить в смесь 1—2 капли раствора иодистого калия и несколько капель крахмального раствора. Если есть ионы-окислители, раствор окрасится в синий цвет (вследствие выделения иода).

5. Проба на анионы-восстановители. 4—5 капель исследуемого раствора подкислить несколькими каплями разбавленной серной кислоты, слегка нагреть и прибавлять по каплям раствор KMnO_4 . Обесцвечивание последнего — признак присутствия анионов-восстановителей: S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , I^- и, возможно, Br^- и Cl^- .

6. Проба на выделение газов. В 5—7 капель исследуемого раствора влить 8—10 капель разбавленной серной кислоты. Смесь слегка нагреть. Если выделяются пузырьки газа, то возможно присутствие ионов CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и S^{2-} .

Если подкисленный нагретый раствор не издает специфического запаха, то в нем не могут быть анионы S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- и CH_3COO^- .

Учитывая все полученные при предварительных испытаниях результаты, приступить к обнаружению отдельных анионов. Следует иметь в виду, что случаи совместного присутствия ионов CO_3^{2-} , S^{2-} , SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в данном руководстве не рассматриваются.

Открытие отдельных анионов

1. Анион SO_4^{2-} . В 4—5 капель раствора влить 5—6 капель раствора BaCl_2 . Образование белого осадка BaSO_4 , не растворимого в разбавленной HCl или HNO_3 , указывает на присутствие SO_4^{2-} .

2. Анион S^{2-} . В 4—5 капель раствора влить несколько капель раствора соли кадмия. Выпадение желтого осадка CdS — признак иона S^{2-} . Если осадок отцентрифугировать и промыть водой, а затем в пробирке обработать 1—2 каплями раствора CuSO_4 , то он почернеет вследствие образования CuS .

3. Анион SO_3^{2-} . В 4—5 капель раствора влить 5—7 капель разбавленной H_2SO_4 . Если есть SO_3^{2-} , то выделяется газ с запахом сернистого ангидрида; муть серы не образуется; прибавленный по каплям разбавленный раствор иода, окрашенный в синий цвет крахмалом, обесцвечивается.

4. Анион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. В 4—5 капель раствора влить 5—6 капель разбавленной H_2SO_4 . Слегка нагреть. Выделение газа с запахом сернистого ангидрида и образование мути серы — признак присутствия иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

5. Анион CO_3^{2-} . Этот ион открывается реакцией с разбавленной

серной или соляной кислотой в присутствии известковой или баритовой воды (стр. 153, п. 2). Для реакции взять 7—8 капель исследуемого раствора и 8—10 капель кислоты.

6. Анион PO_4^{3-} . а. В 10 капель молибденовой жидкости, нагретой до 50—60° С, влить 1—2 капли исследуемого раствора. Выпадение желтого осадка укажет на присутствие иона PO_4^{3-} .

б. В 3—4 капли раствора MgCl_2 влить NH_4OH до запаха и столько NH_4Cl , чтобы выпавший осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ растворился. К полученному раствору прибавить 3—4 капли исследуемого раствора. Нагреть. При наличии иона PO_4^{3-} образуется белый мелкокристаллический осадок MgNH_4PO_4 .

7. Анион BO_2^- (или $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$). а. В фарфоровой чашке или тигле выпарить досуха 6—8 капель исследуемого раствора. Смочить сухой остаток 2—3 каплями концентрированной H_2SO_4 , прибавить 8—10 капель метилового или этилового спирта, хорошо перемешать стеклянной палочкой. Смесь поджечь. Окрашивание пламени в зеленый цвет — признак присутствия иона BO_2^- (или $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$).

б. Выпарить на часовом стекле 6—8 капель исследуемого раствора. Сухой остаток тщательно перемешать с небольшим количеством CaF_2 и смочить 2—3 каплями концентрированной H_2SO_4 . Взять на кончик стеклянной палочки немного приготовленной смеси и поднести к пламени, не касаясь его.

Окрашивание края пламени в зеленый цвет указывает на присутствие иона BO_2^- (или $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$).

8. Анион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. В 4—5 капель исследуемого раствора влить 5—6 капель раствора CaCl_2 . Выпадение белого мелкокристаллического осадка, не растворимого в уксусной кислоте, но растворимого в сильных кислотах, — признак присутствия иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

9. Анионы I^- и Br^- . Открытию этих ионов мешают ионы S^{2-} , SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Если последние были обнаружены, удалить их кипячением исследуемого раствора с серной кислотой. Для этого 10—12 капель исследуемого раствора подкислить несколькими каплями разбавленной H_2SO_4 . Смесь кипятить до тех пор, когда отдельная проба его будет давать реакцию обесцвечивания иода. Чтобы при кипячении не улетучились HI и HBr , необходимо по мере испарения жидкости прибавлять по каплям воду.

Следует иметь в виду, что если при подкислении H_2SO_4 раствор желтеет, то в нем одновременно присутствуют I^- и NO_2^- .

Выделившийся иод придает окраску раствору крахмала или бензольному кольцу. Если же раствор бесцветен, то после удаления мешающих ионов приступить к открытию ионов иода и брома. Понятно, что если мешающие ионы отсутствуют, то ионы иода и брома открывают из первоначального раствора.

В 5—7 капель исследуемого раствора влить несколько капель разбавленной H_2SO_4 , 8—10 капель бензола или бензина и 1—2 капли хлорной воды. Содержимое пробирки сильно встряхнуть. В присутствии иода слой бензола или бензина окрасится в фиолетовый

цвет даже в том случае, если в растворе находится и бром. Если иода нет, то слой бензола или бензина окрасится в желтый цвет, что указывает на присутствие брома. Если же в задаче нет I^- и Br^- , то слой бензола или бензина останется бесцветным.

Когда органический растворитель окрасится в характерный для иода фиолетовый цвет, для открытия иона Br^- к полученной смеси продолжать приливать по каплям хлорную воду, каждый раз перемешивая содержимое пробирки встряхиванием. Приливать хлорную воду до тех пор, пока слой органического растворителя не окрасится в желтый цвет (при наличии иона Br^-) или обесцветится (в отсутствии иона Br^-).

Параллельно с указанной реакцией ион I^- можно также обнаружить реакцией с KNO_2 в кислом растворе в присутствии крахмала.

10. Анион Cl^- . Ион Cl^- открывают различно в зависимости от того, есть или нет в смеси анионы I^- или Br^- .

а. Ионы I^- и Br^- отсутствуют. В 4—5 капель раствора влить несколько капель раствора $AgNO_3$ и 8—10 капель разбавленной HNO_3 . Смесь нагреть, выпавший осадок отцентрифугировать. Промыв осадок в пробирке 2—3 раза горячей водой, обработать его 2 н. раствором NH_4OH . Для открытия иона Cl^- к прозрачному аммиачному раствору прибавить до кислой реакции разбавленную HNO_3 . Выпадение белого творожистого осадка указывает на присутствие иона Cl^- .

б. Ионы I^- и Br^- присутствуют. Влить в коническую пробирку 5—6 капель раствора и 4—5 капель HNO_3 (плотность 1,2). Нагреть на водяной бане. Затем прилить по каплям раствор $AgNO_3$ до прекращения выделения осадка. Отцентрифугировать осадок и отделить его от раствора. Промыть (в пробирке) осадок 3—4 раза горячей водой и прилить к нему 6—7 капель 10—12%-ного раствора углекислого аммония $(NH_4)_2CO_3$. Смесь энергично взболтать. При этом $AgCl$ растворяется, образуя комплексную соль $[Ag(NH_3)_2]Cl$, а AgI и $AgBr$ остаются в осадке.

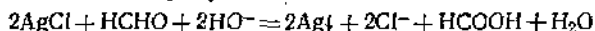
Нерастворившийся осадок отцентрифугировать и отбросить, а раствор разделить на две части и проделать с ним следующие реакции: 1) к одной части раствора прибавить HNO_3 до кислой реакции — появление белой мути указывает на присутствие иона Cl^- ; 2) к другой части раствора прибавить несколько капель раствора KBr — появление желтого осадка или мути указывает на присутствие иона Ag^+ , а значит и иона Cl^- .

в. Ионы Br^- отсутствуют. В 4—5 капель раствора, подкисленного разбавленной HNO_3 , влить по каплям раствор $AgNO_3$ до прекращения выделения осадка. Отцентрифугировать осадок и отделить его от раствора. Раствор отбросить, а осадок промыть 2—3 раза разбавленной HNO_3 и прибавить к нему (в пробирке) несколько капель концентрированного раствора аммиака. Смесь энергично взболтать и немедленно отцентрифугировать (AgI несколько растворим в растворе аммиака). Аммиачный раствор

поместить в пробирку и подкислить разбавленной HNO_3 . Выпадение белого осадка указывает на присутствие иона Cl^- .

г. Ионы I^- отсутствуют. Открытие иона Cl^- в комбинации с ионом Br^- рекомендуется вести одним из следующих методов: либо так, как описано в подпункте б (в присутствии ионов Br^- и I^-), либо следующим образом.

В 5—7 капель раствора, подкисленного несколькими каплями HNO_3 (плотность 1,2), прибавить по каплям раствор AgNO_3 до прекращения выделения осадка. Отцентрифугировать осадок и отделить его от раствора. Раствор отбросить, а осадок промыть в пробирке 2—3 раза горячей водой и прибавить к нему смесь, состоящую из одной капли формалина и 10 капель 0,1 н. раствора NaOH . При этом AgCl восстанавливается щелочным раствором формалина до металлического серебра:



а AgBr остается в осадке. Смесь энергично взболтать. Осадок отцентрифугировать и отбросить, а раствор перенести в чистую пробирку, подкислить его раствором HNO_3 (плотность 1,2) и прибавить к нему 1—2 капли раствора AgNO_3 . Белый осадок AgCl указывает на присутствие иона Cl^- .

11. Анион NO_2^- открывается в предварительных испытаниях по образованию бурого газа при действии кислоты на исследуемый раствор (стр. 172, п. 1) и по выделению иода из иодистого калия во время пробы на анионы-окислители (стр. 176, п. 4).

Выводы, полученные при предварительном испытании, можно подтвердить, проделав реакцию с сульфаниловой кислотой и альфа-нафтиламином (стр. 173, п. 4).

12. Анион NO_3^- . а. Без NO_2^- и I^- анион NO_3^- открывают в отдельной пробе реакцией с FeSO_4 (стр. 171, п. 2).

б. В присутствии ионов NO_2^- анион NO_3^- открывают реакцией с металлическим алюминием или цинком в щелочной среде (стр. 171, п. 3) после удаления NO_2^- . Анион NO_3^- удалить кипячением подкисленного серной кислотой исследуемого раствора до прекращения выделения окислов азота.

в. В присутствии иона I^- анион NO_3^- открывается реакцией с металлическим алюминием или цинком в щелочной среде (стр. 171, п. 3).

Реакции с металлическим алюминием или цинком мешает еще ион NH_4^+ , который также должен быть предварительно удален кипячением испытуемой пробы с едкой щелочью.

13. Анион CH_3COO^- открывают взаимодействием его с этиловым спиртом или хлорным железом (см. реакции анионов CH_3COO^- , стр. 174, пп. 2 и 3). Рекомендуется проделать также п. 1 (стр. 173) с серной кислотой.

14. Анион CNS^- открывают из отдельной порции раствора хлорным железом в кислой среде (стр. 101, п. 3).

Глава XIX

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ (СОЛИ)

Анализ соли сводится к открытию катиона и аниона. Мы рассмотрим только один случай: анализ растворимой соли.

Соль для анализа может быть дана в растворе или в сухом виде. Ее надо растворить в небольшом количестве воды при нагревании.

§ 94. Открытие катиона

Анализ рекомендуется начинать с открытия катиона, так как часто открытый катион исключает некоторые анионы, а иногда и целые их группы. Например, Ba^{2+} или Pb^{2+} в кислом растворе делает невозможным присутствие иона SO_4^{2-} . Если же ион Ba^{2+} найден в растворе, имеющем нейтральную или щелочную реакцию, в нем не могут присутствовать и все остальные анионы 1-й группы.

Точно так же по наличию Ag^+ в прозрачном растворе можно заключить об отсутствии анионов 2-й группы. Если к тому же реакция среды нейтральная, то не могут присутствовать и все анионы 1-й группы, кроме иона SO_4^{2-} , так как все соответствующие соли серебра не растворимы в воде (за исключением Ag_2SO_4).

При открытии катиона сначала определяют принадлежность его к той или иной аналитической группе. Затем переходят к анализу найденной группы.

§ 95. Определение группы

1. В 4—5 капель исследуемого раствора влить несколько капель HCl . Если выпадает белый осадок, не растворимый в избытке HCl , то катион принадлежит к 1-й подгруппе 4-й группы (стр. 126, п. 2).

2. Если осадок от HCl не выпадает, пропустить через нагретый раствор H_2S . Желтый, оранжевый или бурый осадок указывает на принадлежность катиона к 5-й группе — в осадке может быть сернистый мышьяк, сернистая сурьма или сернистое олово (стр. 144,

п. 3). Черный осадок указывает на принадлежность катиона только к 2-й подгруппе 4-й группы (стр. 128, п. 6).

3. Если осадок от H_2S не выпадает, значит катионов 5 и 4-й (2-я подгруппа) групп нет. Взять еще 4—5 капель исследуемого раствора, влить в него раствор NH_4Cl , NH_4OH до слабощелочной реакции и несколько капель раствора $(NH_4)_2S$. Выпадение осадка указывает на присутствие катионов 3-й группы (стр. 110, п. 3 и дальше).

4. Если осадок от $(NH_4)_2S$ не выпадает, прибавить $(NH_4)_2CO_3$. Выпадение осадка указывает на присутствие катионов 2-й группы (стр. 91, п. 2 и дальше).

5. Если осадок от $(NH_4)_2CO_3$ не выпадает, значит присутствуют катионы 1-й группы (стр. 83 и дальше).

Установив группу, открывают катион характерными для него реакциями.

§ 96. Открытие аниона

Для открытия аниона большое значение имеет принадлежность обнаруженного катиона к той или иной аналитической группе. Если анализируемая соль содержит катион 1 или 2-й группы, то открывать анион непосредственно из исследуемого раствора. Для этого сначала установить группу, к которой принадлежит искомый анион, а затем определить его с помощью качественных реакций (стр. 182).

Если анализируемая соль содержит катион 3, 4 или 5-й группы, то полностью его отделить. Это надо сделать потому, что некоторые катионы тяжелых металлов мешают открытию тех или иных анионов, так как взаимодействуют с прибавляемыми реактивами на анионы. Удалять катионы тяжелых металлов осаждением их насыщенным раствором соды. Для этого к 15—20 каплям исследуемого раствора добавить 7—8 капель раствора соды и кипятить 2—3 мин. Выпавший от действия Na_2CO_3 осадок отцентрифугировать и отбросить.

Полученный центрифугат после испытания на полноту осаждения разделить на три части.

а. В одну часть влить разбавленную HNO_3 или CH_3COOH до нейтральной реакции (проба на лакмус). Раствор прокипятить для удаления CO_2 ; использовать эту порцию для открытия анионов 1-й группы.

б. К другой части прибавить разбавленную HNO_3 до кислой реакции (проба на лакмус). Эту порцию использовать для открытия анионов 2-й группы.

в. В третью часть влить разбавленную H_2SO_4 до нейтральной реакции (проба на лакмус) и прокипятить ее для удаления CO_2 . Эту порцию использовать для открытия анионов 3-й группы.

§ 97. Определение группы

1. В 2—3 капли нейтрального раствора (§ 96, п. а) или первоначального (при отсутствии катионов тяжелых металлов) влить несколько капель BaCl_2 . Если осадок выпадает, значит анионы 1-й группы присутствуют, если же осадок не выпадает, то их нет.

2. В 2—3 капли кислого раствора (§ 96, п. б) или подкисленного азотной кислотой первоначального (при отсутствии катионов тяжелых металлов) влить несколько капель раствора AgNO_3 . Выпадение осадка указывает на присутствие анионов 2-й группы.

3. В нейтральном (§ 96, п. в) или в нейтрализованном разбавленной H_2SO_4 первоначальном растворе (при отсутствии катионов тяжелых металлов) открыть анионы 3-й группы.

Установив группу, к которой принадлежит анион исследуемой соли, проделать реакции на анионы так, как указано в ходе анализа всех анионов (стр. 176).

Часть третья

Количественный анализ

ВВЕДЕНИЕ

§ 98. Методы количественного анализа

Количественный анализ определяет точное весовое количество (выражаемое обычно в процентах) каждого элемента или иона, входящего в состав исследуемого вещества.

Методы количественного анализа разнообразны. Они отличаются друг от друга как по конструкциям приборов, применяемых для измерения реагирующих веществ, так и по способам измерения изменения свойств веществ при химическом взаимодействии между ними. Мы рассмотрим только три метода: весовой, объемный и колориметрический. Описание каждого из них будет дано в соответствующем месте.

§ 99. Аналитические весы

2) 1. Устройство весов. В количественном химическом анализе очень важная операция — это взвешивание. Оно должно быть возможно более точным. Чаще всего пользуются *аналитическими весами*. Такие весы, имеющие предельную нагрузку 200 г, дают возможность отвешивать с точностью до десятитысячных долей грамма (обычно до 0,0002 г). Эти весы имеют очень тонкую конструкцию и, чтобы сохранить точность и чувствительность их, требуется осторожное обращение с весами.

Аналитические весы представляют собой равноплечий рычаг (рис. 26). Главные части — колонка и коромысло. На верхней части колонки прикреплен тщательно отполированная небольшая площадка из агата или стали, на которую сверху опирается коромысло. В нижней центральной части коромысла перпендикулярно его оси укреплена стальная или агатовая призма так, что нижнее ребро ее опирается на полированную площадку колонки весов.

На концах коромысла на равном расстоянии от центральной призмы укреплены еще две призмы, ребра которых обращены кверху. На призмах висят чашки весов. Рабочие ребра всех трех призм должны находиться в одной горизонтальной плоскости.

При работе острые ребра призм постепенно стираются и закругляются, в результате чего трение увеличивается и, следовательно, чувствительность весов уменьшается. Во избежание этого весы

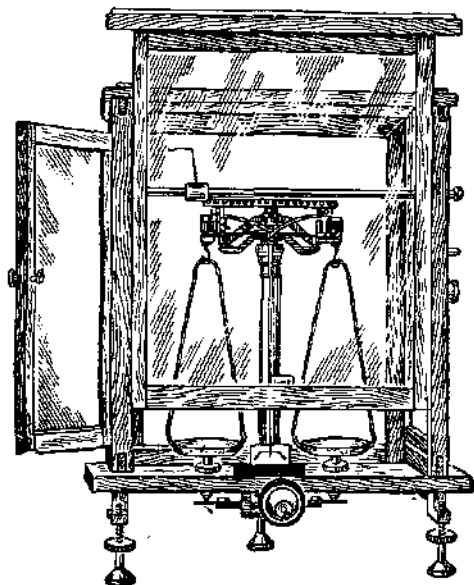


Рис. 26. Аналитические весы (общий вид)

снабжают особым приспособлением, называемым *арретиром*, позволяющим приподнимать ребра призм над площадками, когда весы не работают, и снова, когда нужно, опускать их на площадки. Это простое приспособление служит главным образом для предупреждения изнашивания призм и площадки — чрезвычайно важных и ценных частей весов. В таком виде — с приподнятым коромыслом — весы должны находиться в нерабочем состоянии и во время взвешивания в те моменты, когда на чашку весов кладут груз или снимают груз с нее.

Коромысло весов бывает различной формы. Наиболее распространены треугольная и прямоугольная формы. Коромысло должно быть равноплечим; малейшее изменение в длине одной половины коромысла влечет за собой неправильное показание. Чтобы можно было регулировать неравноплечечь коромысла, на его концах прикреплены небольшие стерженьки с нарезкой, по которой пере-

двигается небольшая гайка. Передвигая гайку в ту или другую сторону, можно устранить погрешности, вызываемые неравноплечеством весов.

Аналитические весы устанавливают на столе или особой подставке строго горизонтально. Для соблюдения горизонтальности ножки футляра весов имеют регулирующие приспособления, а внутри футляра находится отвес, по которому определяется вертикальное положение колонки весов.

На коромысле весов нанесены деления от центральной призмы до точки привеса чашек по одну и другую сторону. Таких делений с каждой стороны имеется 10, которые в свою очередь делятся на 10 или 5 более мелких делений. Деления эти предназначены для навешивания так называемого *гусарика*, или *рейтера*.

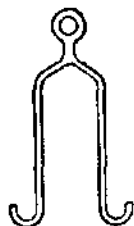


Рис. 27. Гусарик

Гусарик (рейтер) представляет собой гирику из тонкой алюминиевой или платиновой проволоки подковообразной формы с петелькой сверху (рис. 27). При помощи особого приспособления его можно передвигать вдоль коромысла в нужном направлении. Гусарик заменяет неудобные в работе очень мелкие (менее 10 мг) гирики из разновеса и вместе с тем служит для определения при взвешивании долей миллиграмма. Вес гусарика равен 10 мг. Будучи подвешен на нулевой точке, он не оказывает влияния на равновесие. Установка гусарика на крайнее деление шкалы равносильно помещению на чашку весов гириky в 10 мг. Перемещения гусарика по направлению к нулевому делению соответственно уменьшает нагрузку. Так, гусарик весом 10 мг, помещенный на деление 3,5, оказывает такое же действие, какое оказала бы гирика весом 3,5 мг, помещенная на чашку весов. Следовательно, гусариком можно пользоваться так же, как и разновесками.

Чтобы яснее видеть степень наклона коромысла весов в ту или другую сторону, к нижней части коромысла прикрепляют указатель в виде стрелки. Заостренный нижний конец стрелки при качаниях коромысла плавно передвигается вдоль шкалы с делениями, прикрепленной к основанию колонки. В центре этой шкалы имеется нулевое деление, отвечающее горизонтальному положению коромысла, т. е. равносильному положению весов; по обе стороны от него нанесено по десять делений. Удобнее, если эти деления шкалы начинаются от нуля с левой стороны и заканчиваются 20-м делением с правой; тогда в середине шкалы находится 10-е деление.

В верхней части стрелки весов имеется небольшая гайка, которую можно перемещать вверх и вниз. Эта гайка служит для увеличения или уменьшения чувствительности весов; при передвижении ее кверху чувствительность увеличивается, так как центр тяжести и точка опоры сближаются; при передвижении вниз чувствительность весов уменьшается.

Равновесие коромысла будет устойчивым, когда центр тяжести его будет лежать ниже точки опоры, т. е. ниже острого ребра средней призмы весов.

Для помещения гирек и навесок при взвешивании служат чашки круглой формы. Для предохранения от окисления поверхность чашек покрыта тонким слоем золота, хрома или никеля.

Чашки снабжены дужками, при помощи которых они подвешиваются на сережки.

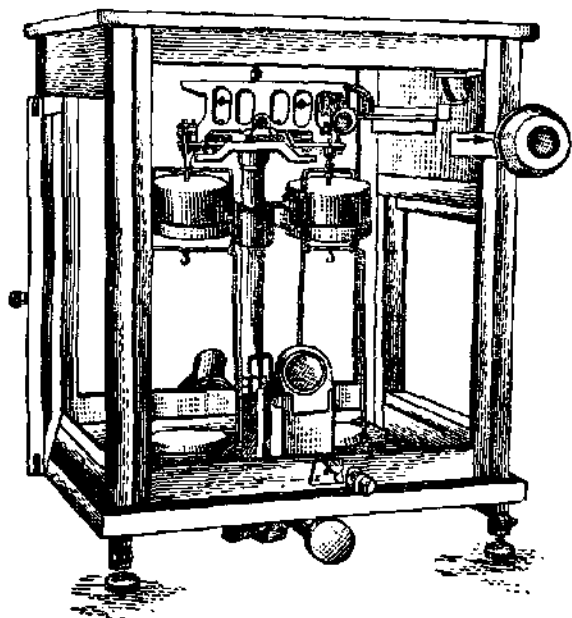


Рис. 28. Аналитические демпферные весы АДВ-200

В верхней части дужек или на сережке имеются специальные крючки для подвешиваемых предметов, на чашках и сережках нанесены отличительные обозначения (точки или цифры 1, 2), указывающие, на какую призму — правую или левую — они должны быть надеты. Для защиты от пыли, сырости, воздушных потоков и тепловых излучений весы заключены в застекленный деревянный футляр с двумя боковыми дверцами и передней стенкой, которая может быть поднята и удержана на любой высоте при помощи противовесов.

Для быстрого взвешивания очень удобны демпферные весы (рис. 28), которые в отличие от обычных аналитических весов снабжены воздушными успокоителями (демпферами), останавливающими стрелку весов, а также автоматическим устройством для накладывания миллиграммовых разновесов.

На правом конце коромысла этих весов имеется планка, на которую при помощи рычажков навешивают миллиграммовые разновески, сделанные в виде колец из алюминиевой проволоки различного сечения. Такое устройство позволяет навешивать на планку от 10 до 990 мг. Все рычажки управляются при помощи одной ручки, расположенной снаружи на правой стороне футляра. Ручка состоит из двух дисков с нанесенными на них цифрами. Если

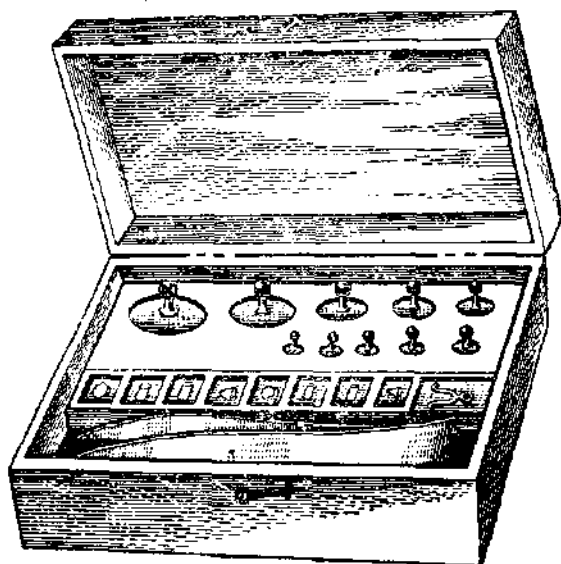


Рис. 29. Аналитический разновес

на обоих дисках ручки против указательной стрелки стоят нули, то это значит, что все разновески-кольца подняты и не касаются планки. При повороте дисков ручки в другое положение рычажки опустятся и разновески «сядут» на планку. Числа на дисках ручки покажут общий вес разновесок, помещенных на планку весов. Например, если против указательной стрелки на внешнем диске стоит цифра 4, а на внутреннем — 60, то в этом случае на планку нагружено 460 мг.

Тысячные и десятитысячные доли грамма отсчитывают на этих весах по отклонению стрелки от нулевого деления шкалы, изображенной в увеличенном виде на световом экране.

2. Разновес. Для взвешивания на аналитических весах служит набор гирек, которые помещаются в особой коробке со специально сделанными гнездами для каждой гирьки. Одну гирьку называют разновеской, а набор гирек — разновесом (рис. 29).

Набор гирек бывает 5:2:2:1 или 5:2:1:1:1. Это значит, что в коробке находятся гири весом 50; 20; 20; 10; 5; 2; 2; 1 г или 50; 20; 10; 10; 10; 5; 2; 1; 1; 1 г. Доли грамма даются в той же системе, причем, чтобы легче отличить мелкие разновески друг от друга, их делают разной формы: гири в 0,5 и 0,05 г — в виде шестиугольников, 0,2 и 0,02 г — в виде квадратов, 0,1 и 0,01 г — в виде треугольников. Крупные разновески делают обычно из латуни и покрывают слоем платины или золота, а мелкие — из металла, мало поддающегося окислению, например из алюминия или никеля.

В коробках гири располагаются в определенном порядке, облегчающем пользование ими. Разновески от 500 мг и ниже помещают в особом отделении коробки и прикрывают сверху пластинкой из толстого стекла. Брать гири руками нельзя. В каждой коробке имеется специальный пинцет с наконечниками из кости или пластмассы; брать гири разрешается только этим пинцетом. По окончании взвешивания находившиеся в употреблении гири нужно тотчас же помещать в предназначенные для них гнезда и закрывать коробку.

Во время работы гири могут несколько стираться и загрязняться, что приведет к изменению их веса, поэтому необходимо время от времени проверять разновес. К каждому разновесу должно быть приложено свидетельство о произведенной проверке.

§ 100. Требования, предъявляемые к аналитическим весам

Исправные и вполне пригодные для точных взвешиваний аналитические весы должны быть правильными, чувствительными и устойчивыми.

П р а в и л ь н ы м и весами считают такие, у которых: 1) плечи рычага (коромысла) имеют равную длину и одинаковый вес; 2) центр тяжести коромысла лежит ниже точки опоры (ниже ребра средней призмы) и на одной с ней вертикальной линии; 3) точка опоры (призма), а также точки привеса чашек (призмы) лежат в одной плоскости; 4) призмы параллельны друг другу.

Ч у в с т в и т е л ь н ы м и называются такие весы, которые от перегрузки в 1 мг одной из одинаково нагруженных чашек сильно отклоняются от равновесия, что определяется отклонением стрелки весов от равновесного положения (3—5) делений.

У с т о й ч и в ы м и весами являются такие, у которых коромысло, выведенное из горизонтального положения, через некоторое время возвращается в свое первоначальное положение.

Нарушение хотя бы одного из этих условий ведет к неверным показаниям весов. Точность и чувствительность весов могут быть нарушены при неправильном обращении и недостаточном уходе за ними, в результате частых сотрясений и перегрузки весов; отрицательно на качестве весов могут отразиться и условия хранения: сырость, пары кислот, газы.

4. § 101. Взвешивание на аналитических весах

Прежде чем приступить к взвешиванию, необходимо определить точку равновесия. Для этого ненагруженное коромысло со снятым гусариком осторожно опускают при помощи арретира на ребро средней призмы и наблюдают качание стрелки весов по шкале вправо и влево. Первые два качания отбрасывают, при следующих же отмечают число делений шкалы, которое проходит стрелка вправо и влево от нулевой точки, находящейся посередине, или от цифры 10 (для шкалы с десятым делением посередине). Если числа делений вправо и влево не совпадают, то нулевая точка

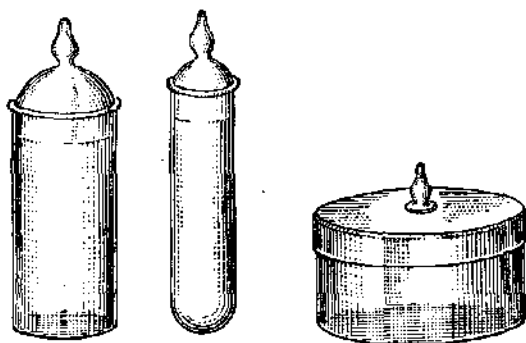


Рис. 30. Стаканчики для взвешивания (бюксы)

сдвинута и ее необходимо вновь поставить на место. Для этого нужно соответственно подвинуть маленькие гайки, которые вращаются на винтовых стержнях, составляющих продолжение коромысла по обе стороны.

Студентам, впервые приступающим к работе с аналитическими весами, не разрешается самостоятельно устанавливать весы. Студенты должны обращаться за помощью к преподавателю, так как весы требуют крайне осторожного и умелого обращения.

После того как равновесие весов будет установлено, приступают к взвешиванию. Подлежащий взвешиванию предмет кладут на левую чашку весов, а гири — на правую. Взвешиваемое тело нельзя класть непосредственно на чашку весов; его кладут либо в весовой стаканчик с пришлифованной крышечкой, называемый *бюксом* (рис. 30), либо на часовое стекло, либо, наконец, в тигель, пробирку и т. п.

Взвешиваемый предмет должен иметь ту же температуру, что и весы, для чего за 20—30 мин до взвешивания его оставляют в комнате около весов, желательно в эксикаторе (рис. 31). Нижнюю часть эксикатора заполняют водоотнимающим веществом (прокаленный хлористый кальций, концентрированная серная кислота, фосфорный ангидрид), а в верхней помещают на фарфоровой пластинке с отверстиями вещество, подлежащее высушиванию или

охлаждению. В целях герметичности борта крышки эксикатора слегка смазывают вазелином.

Когда в эксикатор помещают горячий тигель, то рекомендуется в течение первых двух минут несколько раз на мгновение сдвигать крышку эксикатора в сторону, чтобы выпустить расширяющийся от нагревания воздух. Иначе давлением воздуха в эксикаторе крышка может быть приподнята и даже сброшена. Открывая эксикатор, крышку сдвигают в сторону, не поднимая ее. При перенесении эксикатора его берут обеими руками так, чтобы большие пальцы плотно прижимали крышку.

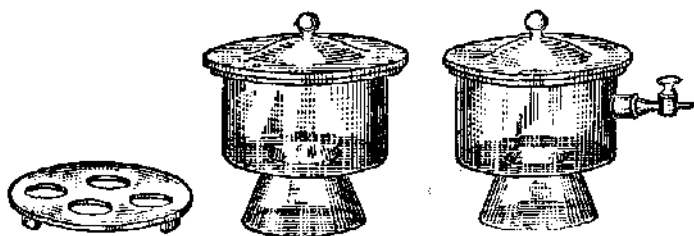


Рис. 31. Эксикаторы и вставка к ним

Когда помещают взвешиваемый предмет на чашку, весы необходимо арретировать, т. е. привести в нерабочее состояние, иначе произойдет резкий толчок, сережки весов и даже коромысло могут сойти со своего места. Арретировать весы необходимо также при накладывании и смене разновесок.

На правую чашку весов помещают разновески, придерживаясь определенной системы. Первой на чашку весов ставят предположительно несколько более тяжелую гирьку, чем взвешиваемый предмет. Если при осторожном опускании коромысла стрелка сразу отклонится влево, это укажет на то, что взята слишком тяжелая гирька. Тогда весы арретируют, снимают разновеску и ставят вместо нее следующую по порядку меньшую. Если при опускании коромысла стрелка отклоняется вправо, то взятая гирька легче взвешиваемого предмета. Тогда опять арретируют весы, кладут следующую разновеску и снова наблюдают, достигнуто ли равновесие. Так последовательно доходят до самой мелкой разновески. Если и при этом качания стрелки весов будут различны, то равновесия достигают при помощи гусарика. Передвигать гусарик по шкале нужно также последовательно, начиная с середины правого плеча в ту или другую сторону. Так продолжают до того момента, когда качание стрелки в обе стороны будет одинаково. После этого взвешивание можно считать законченным.

Во время установления равновесия при помощи гусарика дверцы весов должны быть закрыты.

По окончании взвешивания приступают к подсчету разновесок. Сначала подсчитывают разновески по пустым гнездам коромысла.

записывают их и определяют положение гусарика на шкале. Допустим, что в гнездах нет следующих разновесок: 10; 2; 0,2; 0,1; 0,02; 0,01, а гусарик находится на седьмом мелком делении между 4 и 5-м большими делениями. Вес груза, следовательно, равняется 14,8347 г.

Пинцетом берут с чашки все разновески одну за другой, начиная с большей, и кладут их в гнезда коробки, проверяя, все ли они были записаны. После этого проверяют показания гусарика, снова подсчитывают и считают взвешивание правильно выполненным лишь тогда, когда обе величины совпадают. Все записи результатов взвешивания должны иметь четыре знака после запятой, даже если бы последние были нулями. Например, вес 12,6150 г, казалось, можно было бы написать 12,615 г или вместо 3,4500 г написать 3,45. Однако последние записи без нулей указали бы, что на миллиграммы и децимиллиграммы не было обращено внимания. Если же нули сохранить, то это укажет, что определения делались не только до сантиграмма, но и учитывались миллиграммы и даже децимиллиграммы.

Из всего сказанного о весах и взвешивании вытекают и те правила, которые должен твердо усвоить занимающийся и которым он должен неуклонно следовать.

§ 6 § 102. Правила обращения с весами и правила взвешивания

1. Перед взвешиванием проверить равновесие весов.
2. Во время взвешивания сидеть точно против весов.
3. Весы должны быть установлены вертикально по отвесу.
4. Внутри шкафа аналитических весов не должно находиться посторонних предметов, кроме стаканчика с прокаленным хлористым кальцием для поглощения влаги.
5. Весы должны содержаться в чистоте.
6. Взвешиваемые предметы должны иметь температуру воздуха.
7. Взвешиваемое вещество нельзя непосредственно класть на чашку весов; все вещества надо взвешивать в соответствующем сосуде: в стаканчике, в чашке, на часовом стекле и т. п. Внешняя сторона посуды, в которой производится взвешивание, должна быть чистой и сухой.
8. Не нагружать весы сверх нормы.
9. Прежде чем положить предмет на весы или снять его с весов и перед тем, как заменить одни разновески другими, обязательно арретировать весы.
10. При взвешивании разновески помещать на середину правой чашки весов, а взвешиваемый предмет — на середину левой.
11. Опускать и поднимать гусарик осторожным плавным вращением рукоятки до отказа, следя при этом за тем, чтобы чашки весов не раскачивались в стороны. Арретирование производить в момент, когда стрелка находится у среднего деления шкалы.

12. Ни в коем случае не трогать руками разновесок, а класть их на весы и снимать с весов пинцетом.

13. Отсчеты колебаний весов производить только при закрытых дверцах, причем первые два отсчета отбросить.

14. Разновески должны находиться либо на чашке весов, либо в коробке на своих местах. Нельзя складывать разновески в беспорядке или оставлять их на столе.

15. Запись результатов взвешивания производить по пустым гнездам в разновесе, проверяя записанное при укладке разновесок по местам.

16. При колебании весов во время взвешивания отклонения стрелки не должны превышать шести делений от среднего деления шкалы.

17. По окончании взвешивания арретировать весы, снять с чашек груз и разновески, закрыть дверцы, снять гусарик с коромысла и повесить на крючок, после чего вдвинуть стержень внутрь шкафа.

18. Каждый анализ проводить на одних и тех же весах и с тем же разновесом.

19. Запрещается пользоваться аналитическими весами с малой точностью.

20. В случае неисправности весов ни в коем случае не пытаться исправить их самостоятельно, обязательно обращаться к преподавателю.

§ 103. Отбор средней пробы для анализа

Анализируемые вещества не всегда представляют собой однородную массу. Поэтому необходимо знать, как правильно отобрать среднюю пробу для анализа из всей массы данного вещества. Проба



Рис. 32. Фарфоровая ступка с пестиком

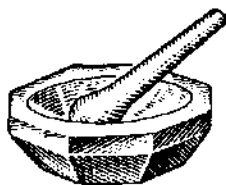


Рис. 33. Агатовая ступка с пестиком

по составу должна представлять действительно средний образец исследуемого материала. Укажем основные положения отбора средней пробы для анализа. Если тело жидкое, его тщательно перемешивают и затем отбирают образец для анализа. Если же исследуемое вещество твердое и неоднородное, берут по нескольку проб из разных мест с таким расчетом, чтобы его было достаточно для производства всех определений. Все взятые пробы перемешивают и растирают в очень тонкий порошок. Измельчение производят в фарфоровой (рис. 32) или агатовой (рис. 33) ступке. Очень твердые вещества измельчают в стальной ступке.

Измельченное вещество иногда просеивают через тонкую материю или мелкое сито. Оставшиеся высеvky снова растирают до тех пор, пока весь материал не превратится в тонкий однородный порошок. Этот порошок помещают в чистый бюкс и из него берут навески для анализа.

§ 104. Высушивание

Многие твердые вещества при соприкосновении с воздухом поглощают из него влагу. Количество поглощенной влаги зависит от степени гигроскопичности вещества и от относительной влажности воздуха.

Ввиду того, что меняющееся содержание гигроскопической влаги в исследуемом веществе будет отражаться на результатах анализа, его перед анализом нужно обязательно высушить. Сушить можно на воздухе между листами фильтровальной бумаги или в эксикаторе над хлористым кальцием, серной кислотой или другими поглотителями влаги.

Если вещество не содержит кристаллизационной воды и летучих веществ и нет опасности разложения вещества от нагревания, то пробу сушат при температуре не выше 100—120° С в сушильном шкафу (рис. 34). Во время сушки пробу необходимо периодически взвешивать до постоянного веса, что укажет на удаление всей влаги.

Взвешивают и высушивают пробу в бюксах. Бюксы для сушки ставят в сушильный шкаф со снятой крышкой. После сушки их не надо закрывать до тех пор, пока бюксы не остынут, иначе потом трудно открыть крышку.

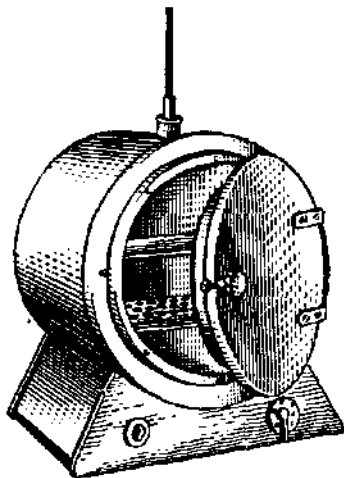


Рис. 34. Сушильный шкаф с электрическим обогревом

§ 105. Лабораторный журнал

Каждый студент, работающий в лаборатории, обязательно ведет конспективную запись всех работ в отдельной тетради, называемой лабораторным журналом. Лабораторный журнал — это отчет студента о выполненной работе. Все записи вносить в журнал по возможности сразу и только во время работы. Вести записи следует по определенной схеме и так, чтобы в них было легко разобраться при проверке полученных результатов.

Все вычисления результатов анализа следует производить в лабораторном журнале, а не на клочках бумаги.

Для каждого определения рекомендуется отвести две страницы: на одной записывают данные непосредственных измерений и другие

сведения (время выполнения анализа, метод исследования, количество вещества, взятого для анализа, количество полученного осадка или израсходованного реактива и пр.), на другой — все вычисления. Порядок расположения записей будет показан при описании отдельных анализов.

§ 106. Мытье посуды

Результаты количественного анализа в значительной мере зависят от чистоты применяемой посуды. Пользоваться надо совершенно чистой посудой.

Мыть посуду следует вначале водой, все загрязнения как внутри, так и снаружи тщательно оттирать ершами. Затем повторить эту операцию, заменив воду мыльным раствором или же раствором соды. Потом уже сполоснуть посуду несколько раз водопроводной водой, а под конец 2—3 раза дистиллированной водой; в случае надобности просушить.

Если такими способами отмыть посуду не удастся, необходимо применить так называемую *хромовую смесь* — смесь растворов двуххромовокислого калия $K_2Cr_2O_7$ и концентрированной серной кислоты. Для ее приготовления берут 500 мл воды и 150—200 г технического двуххромовокислого калия; к смеси осторожно добавляют концентрированную серную кислоту до объема 1 л. Хромовой смесью можно пользоваться много раз, а поэтому после употребления ее выливают обратно в тот сосуд, откуда она была взята. Обращаться с ней следует осторожно, избегая разбрызгивания, так как при попадании на ткань она мгновенно разрушает ее. Если хромовая смесь попадает на руки или лицо, эту часть тела необходимо немедленно промыть большим количеством воды.

Действие хромовой смеси основано на ее окислительной способности. При восстановлении двуххромовокислого калия (признак — появление зеленой окраски) смесь становится непригодной к употреблению.

Мытье стеклянной посуды хромовой смесью производится следующим образом. Отмываемый сосуд заполняют указанной смесью и оставляют на несколько часов. После этого смесь сливают в склянку, а сосуд промывают водопроводной водой и под конец споласкивают изнутри небольшим количеством дистиллированной воды.

Иногда мерную посуду очищают изнутри водяным паром. Этим достигается не только очистка сосуда, но и выщелачивание из стекла растворимых составных частей.

Посуда считается чистой, если на ней нельзя заметить никаких загрязнений и если вода стекает со стенок ровным слоем, нигде не оставляя капель.

Глава XX

ВЕСОВОЙ АНАЛИЗ

§ 107. Общие сведения

Весовой анализ — один из методов количественного химического анализа, в котором количество определяемой составной части устанавливается взвешиванием на аналитических весах нерастворимого соединения известного состава.

Сущность весового анализа заключается в том, что подлежащую определению составную часть анализируемого вещества различными операциями количественно, т. е. полностью, выделяют из вещества в виде осадка, собирают на фильтре, высушивают, прокаливают в тигле и взвешивают. Зная вес полученного осадка, по его химической формуле определяют, сколько в нем содержится искомой составной части.

Пример. Требуется определить процентное содержание бария в хлористом барии ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

На аналитических весах отвешивают навеску (например 0,4125 г) хлористого бария, растворяют в воде, подкисляют соляной кислотой, нагревают почти до кипения. В такой раствор понемногу вливают нагретую серную кислоту. При этом весь барий из состава хлористого бария переходит в практически не растворимый в воде сернокислый барий BaSO_4 — белый кристаллический осадок.

Осадку дают отстояться, приливают еще небольшое количество серной кислоты, чтобы убедиться, что ее взято достаточно и что бария в растворе уже не осталось. Затем сливают жидкость через фильтр, переносят на него самым тщательным образом, без потерь, весь осадок из стакана и промывают горячей водой до исчезновения в промывных водах реакции на серную кислоту. Фильтр с осадком переносят в предварительно прокаленный и взвешенный тигель, высушивают, сжигают, прокаливают и после охлаждения в эксикаторе взвешивают.

Прокаливание и взвешивание повторяют до достижения постоянного веса, т. е. до тех пор, пока вес тигля после двух последовательных прокаливаний станет одинаковым или будет отличаться

не более чем на 0,0002 г. Вычитая из найденного веса вес тигля, находят вес сернокислого бария BaSO_4 (в г):

вес тигля с BaSO_4	5,6324
вес пустого тигля	5,2383
вес BaSO_4	0,3941

Зная, что в 1 моль сернокислого бария (233,43 г) содержится 1 атом бария (137,36 г), вычисляют содержание бария в прокаленном сернокислом барии:

$$\begin{aligned} 137,36 \text{ г Ba} & \text{—} 233,43 \text{ г BaSO}_4 \\ x \text{ г Ba} & \text{—} 0,3941 \text{ г BaSO}_4 \\ x &= \frac{0,3941 \cdot 137,36}{233,43} = 0,2319 \text{ г Ba.} \end{aligned}$$

Далее вычисляют процентное содержание бария в хлористом барии $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

$$\begin{aligned} 0,2319 \text{ г Ba} & \text{—} 0,4125 \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ y \text{ г Ba} & \text{—} 100 \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ y &= \frac{0,2319 \cdot 100}{0,4125} = 56,23\% \text{ Ba.} \end{aligned}$$

Иногда в весовом анализе определяют не вес осадка, а уменьшение веса исследуемого вещества после того, как оно высушено, прокалено и пр. Так, например, содержание гигроскопической воды находят путем высушивания; содержание CO_2 в углекислых солях определяют по уменьшению веса после прокаливания их.

Иногда составную часть переводят в газообразное соединение определенного состава и поглощают соответствующими растворителями, по увеличению веса которых устанавливают вес поглощенного соединения. Таким путем, например, в элементарном органическом анализе определяют углерод. Его переводят сжиганием анализируемого вещества в углекислый газ, который поглощается взвешенным предварительно раствором КОН.

Весовой анализ применяют в лабораторно-клинических исследованиях для определения серной кислоты и ее солей в моче, а в санитарно-гигиеническом анализе — для определения сернокислых соединений в воде и т. д.

При определении состава веществ весовым методом важнейшее значение имеют следующие вопросы: какое количество исследуемого вещества надо взять для анализа, в каком объеме растворителя следует растворить его, сколько прибавить реактива и др.

§ 108. Взятие навески

Подготовив вещество для анализа, отвешивают на аналитических весах определенное количество его, называемое навеской, которая и поступает в дальнейшую работу. Чем большая взята

навеска, тем точнее результат анализа. Но с большими навесками работа затруднительна и требует слишком много времени, поэтому лучше брать по возможности небольшую навеску. Величина взятой навески зависит от количества того вещества, которое будет определено в дальнейшем путем взвешивания. Если проба содержит недостаточное количество искомого элемента или соединения, то навеска должна быть больше и наоборот.

На выборе величины навески отражается также точность метода определения, ибо при чувствительном методе, естественно, можно уверенно работать и с меньшими количествами вещества. Практически рекомендуется брать такие количества, чтобы вес прокаленного осадка, образующегося в аморфном, студенистом виде, был около 0,2—0,3 г, а вес прокаленного кристаллического осадка — около 0,5 г.

Произведя предварительный расчет, определяют, сколько приблизительно надо взять вещества для анализа, после чего приступают к отвешиванию навески.

Готовя навеску, можно поступить двояко: сначала взвесить пустой бюкс, а затем бюкс с веществом (разность дает вес взятого вещества) или взвесить сначала бюкс с веществом, отсыпать осторожно в стакан или колбу достаточное количество и взвесить бюкс вновь (разность также даст вес взятой пробы). Начинаящим следует рекомендовать первый способ, так как второй требует наличия некоторых навыков в работе. Прямое взвешивание по первому методу нельзя применять в тех случаях, когда вещество летучее, гигроскопичное или легко изменяется на воздухе.

§ 109. Растворение навески

Взятую для анализа навеску растворяют. Предварительно устанавливают, в чем следует растворить исследуемое вещество. В качестве растворителя применяют дистиллированную воду, кислоты и другие жидкости. Поступают так.

В пробирку насыпают небольшое количество мелкоизмельченного вещества, вливают в него 5—10 мл дистиллированной воды и нагревают. В том случае, если вещество растворилось, других проб не делают. Если же вещество в дистиллированной воде не растворилось или растворилось только частично, пробуют растворить его в кислоте (соляной или азотной). После того как растворитель подобран, навеску вещества количественно переносят в химический стакан (рис. 35) или колбу и растворяют. Растворять следует медленно, для чего растворитель приливать не сразу, а понемногу,

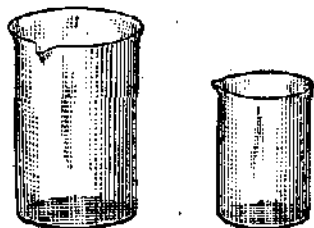


Рис. 35. Химические стаканы

по стеклянной палочке, нижний конец которой прикасается к внутренней поверхности стенки сосуда.

Часто для ускорения растворения жидкость нагревают на водяной бане. Если при растворении в кислотах выделяется газ, например CO_2 или H_2S , то сосуд покрывают часовым стеклом. После растворения навески осевшие на часовом стекле брызги смывают дистиллированной водой из промывалки в тот же стакан, затем полученный раствор разбавляют дистиллированной водой до 100—150 мл.

§ 110. Осаждение

Чтобы получить осадок вещества, служащего для количественного определения искомого элемента, применяют чаще всего химические стаканы, реже — широкогорлые конические колбы. Осаждение обыкновенно проводят в горячих (но не кипящих) растворах, так как выпадающие при этом осадки легче отделяются от жидкости и получаются более чистыми. Как правило, реактив следует прибавлять к раствору очень медленно, по каплям, непрерывно перемешивая раствор стеклянной палочкой. Лучше всего прибавлять реактив из пипетки или бюретки, но не из цилиндра или колбы.

Во избежание потерь необходимо не допускать разбрызгивания раствора, что достигается приливанием реактива по внутренней стенке стакана. Осаждение должно быть полным, в чем убеждаются пробой на полноту осаждения посредством приливания нескольких капель осаждающего реактива к просветленному от осевшего осадка раствору. Если при этом не появляется муть, то осаждение можно считать полным. Если же имеется помутнение, то полнота осаждения не достигнута и нужно прилить еще 2—3 мл осадителя.

После того как раствор отстоится и жидкость над осадком станет прозрачной, снова делают пробу на полноту осаждения. Как будет сказано ниже, полнота осаждения достигается прибавлением некоторого избытка осаждающего реактива. Слишком большой избыток осадителя часто, наоборот, увеличивает растворимость осадка вследствие образования комплексных соединений, кислых солей и т. п.

Выпавший осадок нельзя отфильтровывать непосредственно после охлаждения. Горячий раствор с осадком необходимо оставить в покое на некоторое время, чем достигается наиболее полное взаимодействие реагирующих веществ и образование крупнокристаллических, легко фильтруемых и менее загрязненных осадков. В некоторых случаях для этого требуется 0,5—1 ч; иногда жидкость с осадком приходится оставлять в покое на сутки.

В весовом методе количественного анализа операция осаждения — основная. Условия осаждения того или другого вещества детально изучаются, и лучшие условия рекомендуются в соответствующей прописи. В силу этого при выполнении той или иной

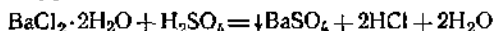
операции необходимо точно соблюдать все рекомендуемые условия осаждения, так как малейшее изменение указанных условий часто может привести к ошибкам.

§ 111. Расчет количества осадителя

Количество осадителя, необходимое для полного осаждения, зависит от величины взятой для анализа навески вещества, но обычно осадителя берут больше приблизительно в полтора раза. Избыток реактива необходим для понижения растворимости осадка (см. произведение растворимости, стр. 33).

Приведем примерный расчет количества осадителя, необходимого для полноты осаждения.

Допустим, для анализа была взята навеска 0,3456 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для осаждения берут серную кислоту, которая реагирует с хлористым барием по уравнению:



Из уравнения следует, что на каждую грамм-молекулу (т. е. на 244,31 г) хлористого бария расходуется 98,08 г H_2SO_4 , а для навески 0,3456 г требуется:

$$\frac{98,08 \cdot 0,3456}{244,31} = 0,1386 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Если осаждающая серная кислота 10%-ная, т. е. в 100 г раствора ее содержится 10 г, то H_2SO_4 требуется:

$$\frac{0,1386 \cdot 100}{10} = 1,386 \text{ г}.$$

Для полноты осаждения вместо вычисленного количества (1,386 г) берут в полтора раза больше, т. е. около 2 г H_2SO_4 . Так как отвесить такое количество кислоты затруднительно, лучше брать ее по объему, для чего нужно знать ее плотность. По табл. 2 (см. приложение) плотность 10%-ной серной кислоты равна 1,07. Очевидно, необходимые для осаждения 2 г серной кислоты содержатся приблизительно в 2 мл 10%-ного раствора.

§ 112. Фильтрация

Фильтрованием отделяют осадок от жидкости. Чтобы дальнейший результат взвешивания был истинным, необходимо полностью собрать полученный осадок. Чаще всего для фильтрации применяют бумажные фильтры.

Обычно в лабораториях пользуются готовыми беззольными фильтрами, особым образом обработанными соляной и фтористоводородной кислотами. Беззольные фильтры различают по диаметру и плотности бумаги. Размер фильтра определяется только количеством осадка, а не объемом фильтруемого раствора. Фильтр

должен быть заполнен осадком не более чем на $\frac{1}{3}$ своей вместимости, иначе осадок нельзя хорошо промыть.

Для отфильтровывания мелкокристаллических осадков следует пользоваться более плотными фильтрами. Чем плотнее бумага, тем медленнее фильтруется раствор, а потому плотные фильтры следует применять только тогда, когда это действительно необходимо. Так как осадок полностью отделить от фильтра трудно, то дальнейшая работа с осадком производится вместе с фильтром.

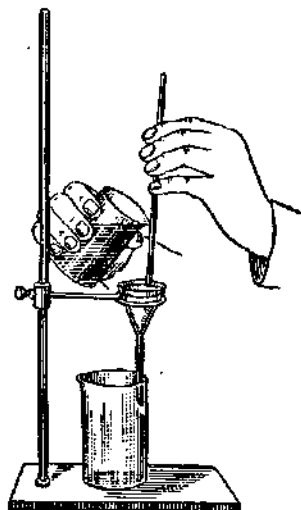


Рис. 36. Фильтрация

Соответствующий по величине и плотности фильтр складывают обычным способом и вставляют в стеклянную воронку с углом 60° . Если фильтр подобран к воронке правильно, то он плотно прилегает к ее стенкам. В противном случае его вынимают и переделывают складку так, чтобы, будучи снова вложен в воронку, фильтр плотно прилегал к ней.

Уложив фильтр в воронку, смачивают водой его верхнюю часть и так прижимают бумагу к стенке, чтобы между стеклом и фильтром не оставалось воздуха. Затем фильтр приблизительно наполовину заполняют дистиллированной водой и следят за тем, чтобы трубка воронки при просачивании воды была нацело заполнена ею.

Укладывают фильтр в воронку так, что его края на 0,5—1 см находятся ниже краев воронки. Стекло над краем воронки должно быть всегда сухим, иначе при сливании частички осадка вследствие капиллярности поднимутся выше и могут перейти через край фильтра.

Воронку с уложенным в нем фильтром помещают в кольцо штатива и подставляют под нее чистый стакан так, чтобы конец трубки воронки касался внутренней стенки стакана и во все время фильтрования находился над уровнем собирающейся в стакан жидкости. Фильтруя, применяют следующие приемы.

В одну руку берут стакан с фильтруемой жидкостью и с отстоявшимся осадком, а в другую — стеклянную палочку. Палочку держат вертикально над воронкой так, чтобы конец ее близко подходил к верхней части фильтра, но не касался его (рис. 36). Стакан подносят вплотную к палочке и, осторожно наклонив, начинают сливать по ней жидкость на фильтр, стараясь не взмутить осадка. Воронку наполняют жидкостью так, чтобы до края фильтра оставалось 0,5—1 см. По мере уменьшения объема жидкости в воронку подливают из стакана новую порцию, следя за тем, чтобы осадок оставался в стакане.

Пока приливают прозрачную жидкость, фильтрование идет быстро; но когда на фильтр вместе с жидкостью начинают попадать частички осадка, фильтрование замедляется. Стеклянную палочку переносят обратно в стакан. Стакан ставят на стол и выжидают, пока уровень жидкости в воронке не понизится примерно на $\frac{3}{4}$ первоначальной высоты. Затем снова приливают жидкость в воронку до первоначального уровня. Класть палочку на стол, конечно, нельзя, так как приставшие к ней частицы могут быть потеряны.

Слив с осадка на фильтр почти всю отстоявшуюся прозрачную жидкость, начинают промывать оставшийся в стакане осадок методом *декантации*. Точность анализа в значительной мере зависит от выбора промывной жидкости и ее количества. Выбирая жидкость для промывания осадка, учитывают главным образом растворимость осадка и склонность его переходить в коллоидное состояние. Если осадок в воде заметно растворяется, то его нельзя промывать чистой водой. В этом случае надо брать разбавленный водный раствор, содержащий одноименный с осадком ион.

Если осадок склонен к образованию коллоидных растворов, то его нужно промывать разбавленным водным раствором какого-нибудь электролита-коагулятора, который впоследствии может быть удален из осадка прокаливанием.

Промывая осадок декантацией, струю промывной жидкости из промывалки направляют так, чтобы она смывала со стенок стакана приставшие к ним частицы. Возмущают весь осадок палочкой и дают ему осесть на дно стакана. Количество промывной жидкости, которое должно быть прилито в стакан, зависит от свойств осадка, количества его, величины частичек и пр.; вопрос о количестве жидкости в каждом отдельном случае разрешается самим работающим. Когда жидкость над осадком станет прозрачной, ее снова сливают через фильтр. Затем в стакан приливают новую порцию промывной жидкости и весь процесс повторяют 4—5 раз.

Промывать декантацией рекомендуется главным образом студенистые осадки, которые легко забивают поры фильтра и тем самым замедляют фильтрование; крупнозернистые осадки фильтруются легко, и поэтому их следует промывать непосредственно на фильтре.

Промытый в стакане осадок переносят на фильтр, через который производилась декантация. Делают это так. В стакан с осадком вливают 15—20 мл промывной жидкости, тщательно перемешивают и, наклонив стакан, осторожно переливают по стеклянной палочке полученную суспензию на фильтр. Эту операцию повторяют до тех пор, пока почти весь осадок не будет перенесен на фильтр.

Оставшиеся на стенках стакана частицы осадка несколько раз тщательно смывают на фильтр струйкой промывной жидкости из промывалки, как это показано на рис. 37. После этого в стакане (на дне и стенках) еще могут остаться прочно приставшие частички осадка, которые надо обязательно собрать и перенести на фильтр.

Для этого берут другую стеклянную палочку, на конец которой надевают чистую, плотно пригнанную к ней резиновую трубку длиной 10—15 мм. Смочив последнюю водой и налив в стакан

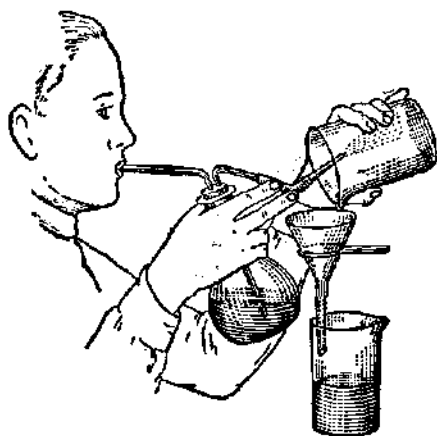


Рис. 37. Вымывание из стакана последних остатков осадка струей воды из промывалки

немного промывной жидкости, концом палочки с резиной соскабливают осадок со стенок и постепенно сливают на фильтр, после чего стакан и палочку споласкивают несколько раз водой из промывалки.

Убедившись, что в стакане не осталось осадка, промывают его на фильтре. Напомним, что фильтр должен быть наполнен осадком не более чем на $\frac{1}{3}$, иначе трудно будет полностью промыть его.

§ 113. Фильтрация через фильтрующие тигли

В некоторых случаях, когда осадок изменяется под влиянием продуктов неполного сгорания фильтра (например, AgCl отчасти восстанавливается до металлического серебра), фильтрацию нужно производить не через бумажные фильтры, а через тигли для

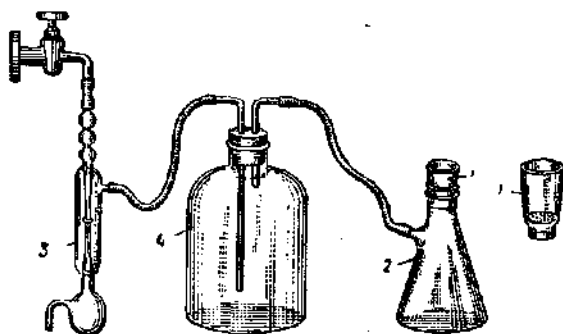


Рис. 38. Фильтрация через фильтрующий тигель:

1 — фильтрующий тигель; 2 — колба Бунзена; 3 — водоструйный насос; 4 — предохранительная склянка

фильтрации (рис. 38). Такие тигли представляют собой небольшие стеклянные сосуды, внутри которых впаяна пористая стеклянная пластинка. Эта пластинка, заменяя фильтровальную бумагу, и является фильтрующим слоем.

В продаже имеется четыре сорта тиглей, обозначаемых номерами (от № 1 до № 4). С возрастанием номера размеры пор стеклянной пластинки убывают. Для целей анализа наиболее пригодны мелкопористые тигли (№ 3 и 4).

Фильтруют через тигли под вакуумом. Для этого на отросток тигля 1 (см. рисунок) одевают резиновое кольцо и вставляют его в горло колбы Бунзена 2. Боковой отросток колбы соединяют с водоструйным насосом 3 через предохранительную склянку 4. Во время работы в колбе создается вакуум. Вследствие этого атмосферное давление проталкивает жидкость через поры стеклянного фильтра, в то время как осадок задерживается.

§ 114. Промывание осадка

Осадок на фильтре промывают для того, чтобы окончательно удалить из него растворимые вещества. При окончательном промывании осадка струю жидкости направляют на фильтр так, чтобы она попала не в середину воронки (в этом случае осадок разбрызгивается), а на часть фильтра, не занятую осадком. Струей обводят весь фильтр, стараясь смыть осадок в вершину конуса (рис. 39). Наполнив таким образом воронку промывной жидкостью до указанного уровня (0,5—1 см от края фильтра), дают стечь всей жидкости, после чего приливают новую ее порцию. Как уже упоминалось, каждую следующую порцию приливают на фильтр лишь после того, как предыдущая полностью стекла с него.

После 4—5 промываний берут пробу на полноту промывания. Для этого к нескольким миллилитрам жидкости (которая стекла с фильтра последней), собранным в отдельную чистую пробирку, добавляют несколько капель соответствующего реактива. Если появится хотя бы едва заметное помутнение, промывание продолжают. Оно считается законченным, когда промывная жидкость не дает реакции с реактивом на удаляемый ион.

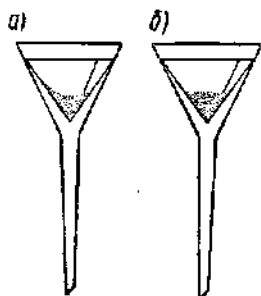


Рис. 39. Промывание осадка на фильтре: а—вид до промывания; б—вид после промывания

§ 115. Высушивание и прокаливание осадка

Промытый осадок обычно сушат в сушильном шкафу. Воронку с фильтром помещают в отверстие выдвижной полки шкафа в вертикальном положении, покрыв сверху фильтровальной бумагой, чтобы предохранить ее от попадания посторонних веществ. Температуру в шкафу поддерживают около 70—80° С.

Если фильтр не надо сжигать в этот же день, помещать его в сушильный шкаф не следует, так как он успеет высохнуть и при комнатной температуре.

Прокаливают осадок в предварительно прокаленном и взвешенном фарфоровом или платиновом тигле. Тигель подготавливают к анализу заблаговременно, одновременно с промыванием и высушиванием осадка. Прокаливают его до постоянного веса в тех же условиях, в каких будет затем прокаливаться осадок. С этой целью чистый и совершенно сухой тигель вставляют в фарфоровый треугольник, помещенный на кольцо штатива (рис. 40), и нагревают

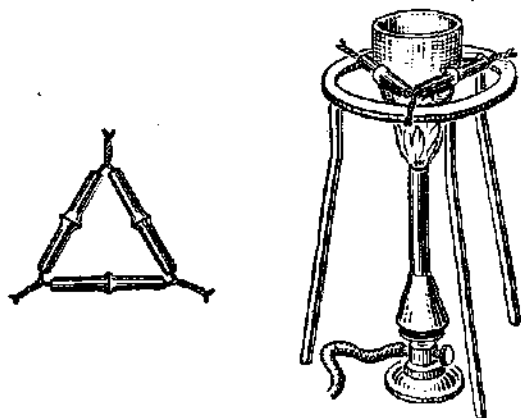


Рис. 40. Фарфоровый треугольник и прокаливание в нем тигля

15—20 мин на горелке так, чтобы дно тигля было на несколько миллиметров выше синего конуса пламени. Затем переносят тигель тигельными щипцами в эксикатор и охлаждают там до комнатной температуры. Взвесив остывший тигель, снова прокаливают его 10—15 мин и после охлаждения в эксикаторе опять взвешивают. Если вес не изменился или изменился не более чем на 0,0001 г, то постоянство веса достигнуто и в тигель можно поместить подсушенный осадок. В противном случае прокаливание повторяют еще раз.

Обычно осадок прокаливают вместе с фильтром. Для этого фильтр вместе с осадком осторожно вынимают из воронки, свертывают пакетиком и тщательно укладывают вершиной конуса вверх во взвешенный тигель. Прокаливают в пламени газовой горелки или в тигельной, или в муфельной печи (рис. 41), что зависит от свойств осадка, характера работы, оборудования лаборатории и других условий.

При прокаливании в пламени горелки тигель вставляют вертикально в треугольник на кольцо штатива. Сначала нагревают очень осторожно над небольшим пламенем горелки, чтобы фильтр совершенно высох, а затем медленно обуглился. При сильном горении фильтра возможно распыление тонких частиц осадка. Если случайно фильтр воспламенится, то ни в коем случае нельзя дуть на него, а нужно немедленно отставить горелку и выждать, пока пламя не погаснет.

Когда весь фильтр обуглится и прекратится выделение газов из тигля, уголь сжигают, усиливая нагревание (увеличивают пламя горелки). На этой стадии, чтобы ускорить прокаливание, тигель положить в треугольник лучше наклонно и время от времени поворачивать щипцами. Благодаря такому приему выгорает налет угля на стенках тигля. Когда весь уголь сгорит, тиглю вновь придать вертикальное положение и продолжают нагревать на газовой горелке 20—30 мин. Когда прокаливание закончено, тигель слегка охлаждают на воздухе, а затем еще в горячем состоянии переносят щипцами в эксикатор.

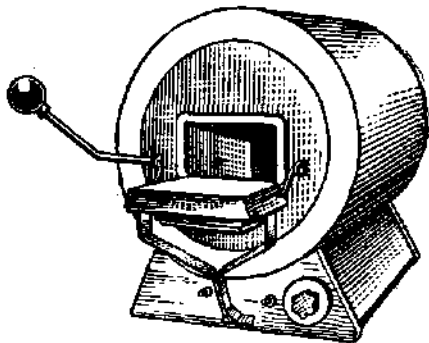


Рис. 41. Муфельная печь типа МП-1

Примерно через 15—20 мин после охлаждения тигель взвешивают, вновь прокаливают 10—15 мин, охлаждают в эксикаторе и еще раз взвешивают. Если два последних веса разнятся между собой не более чем на 0,2 мг, то считают, что постоянный вес достигнут и прокаливание прекращают.

Как уже было указано, осадки некоторых веществ — AgCl , BaCrO_4 и др. — при прокаливании частично восстанавливаются углем и продуктами неполного сгорания фильтра. Прокаливать такие осадки описанным выше способом нельзя. В этих случаях можно поступить двояко.

1. Высушенный осадок предварительно возможно полнее снимают с фильтра на листок глянцевой бумаги. Фильтр помещают в тигель, сжигают его до полного озоления, переносят туда же ранее отделенный осадок и прокаливают его до постоянного веса.

2. Осадок собирают не в бумажный фильтр, а в тигель для фильтрования и высушивают до постоянного веса. Тигель максимально нагревают до $500\text{--}600^\circ\text{C}$, причем нагревают и охлаждают постепенно. Разумеется, тигель перед употреблением нужно тщательно очистить и высушить до постоянного веса при той температуре, при которой должно производиться определение.

ПРИМЕРЫ ВЕСОВЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ.
АНАЛИЗ ХЛОРИСТОГО БАРИЯ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (МОЛ. В. 244,31)

§ 116. Перекристаллизация

Технический хлористый барий (как и все технические соли) обычно содержит примеси тех веществ, из которых его получают. Поэтому, прежде чем приступить к определению состава хлористого бария, необходимо получить его в химически чистом виде путем перекристаллизации. Делают это так.

Готовят насыщенный раствор его при 100° . С этой целью на технических весах отвешивают около 30 г хлористого бария и растворяют, нагревая, в 40 мл дистиллированной воды. Получается насыщенный раствор, причем некоторая часть не растворяется. Горячий раствор быстро фильтруют через складчатый фильтр, вставленный в воронку с отбитой трубкой. Фильтрат собирают, постоянно помешивая, в фарфоровую чашку, погруженную в снег или воду со льдом (рис. 42). В этих условиях из раствора выпадают мелкие кристаллы $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые отфильтровывают через воронку Бюхнера. Затем, слабо отсасывая водоструйным насосом, окончательно освобождают соль от маточного раствора.

Полученные кристаллы осторожно сбрасывают на сложенный вчетверо лист фильтровальной бумаги, при помощи стеклянной палочки рассыпают тонким слоем и, прикрыв другим листом фильтровальной бумаги, слег-

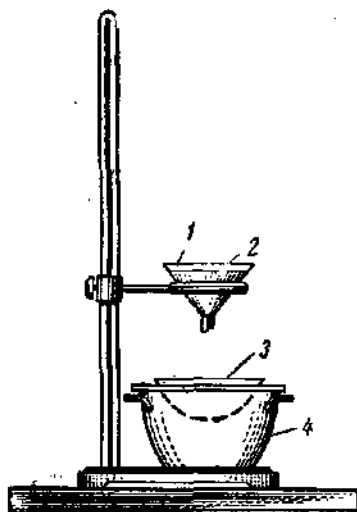


Рис. 42. Прибор для перекристаллизации солей:

1 — воронка без носика; 2 — складчатый фильтр; 3 — фарфоровая чашка; 4 — водяная баня, наполненная снегом или водой со льдом

ка отжимают от жидкости. Затем осадок переносят на новые чистые листы бумаги и снова отжимают; двух-трех отжиманий бывает достаточно. После этого снова переносят кристаллы на лист фильтровальной бумаги и палочкой распределяют вещество по бумаге тонким слоем. Если бумага увлажнится, вещество снова тонким слоем рассыпают на свежий лист фильтровальной бумаги и так поступают до тех пор, пока кристаллы не перестанут прилипать к палочке. Чтобы узнать, достаточно ли сухи кристаллы, соль размешивают палочкой, после чего ударяют ею о стол; если кристаллы высохли, они легко осыплются. Очищенный хлористый барий помещают в стеклянную банку с притертой пробкой и хранят в обычных условиях. Анализ хлористого бария состоит из определения процентного содержания воды, бария и хлора.

§ 117. Определение кристаллизационной воды

Кристаллизационную воду, входящую в состав кристаллогидрата хлористого бария, легко вычислить по убыли веса соли после нагревания в сушильном шкафу. Для этой цели достаточно иметь около 1 г соли $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, «чистой для анализа» или химически чистой (х. ч.).

Ход определения. В з я т и е н а в е с к и. Тщательно вымытый и насухо протертый снаружи полотенцем бюкс сушат с открытой крышкой 30—40 мин в сушильном шкафу при 125—130° С. Горячий бюкс (тоже с открытой крышкой) переносят в эксикатор на 15—20 мин для охлаждения. После этого его точно взвешивают на аналитических весах; вес записывают в лабораторный журнал. Помещают в бюкс около 1 г измельченного в ступке до грубого порошка кристаллогидрата хлористого бария. Закрыв бюкс крышкой, еще раз взвешивают на аналитических весах. Вес бюкса вместе с кристаллогидратом также записывают в журнал.

В ы с у ш и в а н и е. Бюкс с навеской ставят в сушильный шкаф, нагретый до 125—130° С. Крышку бюкса кладут на него боком (т. е. перевернутой на ребро), чтобы водяные пары могли свободно улетучиваться из бюкса. Через 1 ч бюкс с крышкой переносят тигельными щипцами в эксикатор с безводным хлористым кальцием (эксикатор должен находиться около весов). Через 15—20 мин остывший бюкс вынимают из эксикатора, закрывают его крышкой, точно взвешивают, вес записывают. Затем бюкс открывают, снова нагревают в сушильном шкафу при той же температуре 0,5—1 ч, охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и опять взвешивают.

Если повторное взвешивание дает тот же результат, что и первое, то это указывает на полное обезвоживание хлористого бария. В противном случае высушивание продолжают до тех пор, пока не будет достигнут постоянный вес с точностью до 0,0002 г.

Вычисления (пример). Вычисления проводят следующим образом (вес в г):

вес бюкса с $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20,9438
вес пустого бюкса	19,8132
навеска $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,1306
вес бюкса после прокалывания	
первое взвешивание	20,7834
второе »	20,7766
третье »	20,7766
вес воды в навеске	0,1672

Так как в 1,1306 г кристаллогидрата найдено 0,1672 г воды, то в 100 г его воды должно содержаться:

$$\frac{0,1672 \cdot 100}{1,1306} = 14,79\%.$$

Теоретическое процентное содержание кристаллизационной воды, найденное из формулы $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, равняется:

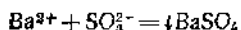
$$\frac{2 \cdot 18,016 \cdot 100}{244,31} = 14,75\%,$$

где 18,016 — молекулярный вес воды; 244,31 — молекулярный вес $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, практически найденная и теоретически высчитанная величины различаются между собой всего на 0,04%, что может быть объяснено погрешностями взвешивания. Столь малой величиной можно пренебречь, и работу по определению количества кристаллизационной воды в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ следует считать выполненной правильно. Если ошибка превышает 0,05%, определение необходимо повторить и добиться правильного результата.

§ 118. Определение бария

Определяя содержание бария, учитывают следующую реакцию:



Осадок BaSO_4 трудно растворим в воде ($\text{IP}_{\text{BaSO}_4} = 1,2 \cdot 10^{-10}$). Так как растворимость BaSO_4 в присутствии одноименного иона SO_4^{2-} еще более понижается, небольшой потерей BaSO_4 при осаждении можно пренебречь. Ион Ba^{2+} осаждают действием серной кислоты. Если серная кислота при осаждении ею и адсорбируется, то при прокаливании осадка она улетучивается.

Приступая к выполнению анализа, следует иметь в виду, что сернокислый барий обладает ярко выраженной склонностью к образованию очень мелких кристаллов, которые при фильтровании легко проходят через поры фильтровальной бумаги. Поэтому при осаждении BaSO_4 необходимо стремиться создать такие условия, которые благоприятствуют образованию крупнокристаллического осадка. Полученный осадок сернокислого бария собирают на фильтр, прокаливают и взвешивают.

Ход определения. Взятие и растворение навески. На аналитических весах взвешивают часовое стекло и записывают его вес в журнал. На тех же весах точно отвешивают около 0,3 г хлористого бария, количественно переносят в химический стакан с носиком емкостью 200—300 мл и растворяют в воде. Переносить навеску с часового стекла в стакан рекомендуется так. Сначала очень осторожно пересыпать навеску в стакан. Затем, держа стекло наклонно над стаканом, тщательно обмыть его струей дистиллированной воды из промывалки; при этом, конечно, вся жидкость с него должна стекать в стакан. После прибавления 3—5 мл 2 н. раствора соляной кислоты (для предупреждения образования коллоидного раствора BaSO_4) дистиллированной водой доводят общий объем жидкости в стакане приблизительно до 100 мл.

О с а ж д е н и е. Стакан закрывают часовым стеклом; полученный раствор нагревают почти до кипения. Одновременно в другой чистый химический стакан (можно в колбочку) отмеривают 3—4 мл 2 н. H_2SO_4 (расчет потребного количества реактива см. на стр. 199), разбавляют ее дистиллированной водой до 30 мл, нагревают до кипения и приливают к горячему раствору хлористого бария. Серную кислоту нужно приливать очень медленно, по каплям, все время перемешивая раствор стеклянной палочкой. Во время перемешивания надо стараться не касаться палочкой стенок и дна стакана, чтобы осадок не пристал к стеклу.

Когда вся серная кислота будет прилита, стакан с полученным осадком (палочка остается в стакане) тотчас же помещают на 2—3 ч на кипящую водяную баню, чтобы сернокислый барий осел на дно стакана.

Как только осадок полностью соберется на дне стакана, берут пробу на полноту осаждения. Для этого к прозрачному раствору осторожно по стеклянной палочке приливают 1—2 капли серной кислоты. Если раствор останется прозрачным, то осаждение полное. Если же будет новое помутнение, то барий осажден не полностью и нужно снова прилить к раствору 2—3 мл серной кислоты. Дав раствору отстояться, еще раз взять пробу на полноту осаждения.

Убедившись в полноте осаждения, вынимают из раствора палочку и над стаканом тщательно смывают струей горячей воды из промывалки приставшие к палочке частицы осадка. Затем стакан с осадком накрывают часовым стеклом или фильтровальной бумагой и оставляют стоять на 3—4 ч или до следующего занятия. Медленное охлаждение способствует образованию крупнокристаллического осадка, который затем хорошо отфильтровывается.

Ф и л ь т р о в а н и е и п р о м ы в а н и е о с а д к а. Осадок BaSO_4 отфильтровывают через плотный беззольный фильтр («синяя лента»). Такой фильтр вкладывают в воронку, которую помещают в кольцо штатива и подставляют под нее чистый стакан. Жидкость осторожно декантируют по стеклянной палочке на фильтр (нужно сливать жидкость с осадка так, чтобы не замутилась ее). Когда будет слита почти вся жидкость, промывают осадок 3—4 раза декантацией, прибавляя каждый раз по 20—25 мл горячей, сильно разбавленной серной кислоты (примерно 0,1%) и каждый раз как можно полнее сливая ее с осадка на фильтр. Когда декантация будет закончена, соблюдая все правила предосторожности, количественно переносят осадок на фильтр и промывают его холодной дистиллированной водой до тех пор, пока в промывной воде при помощи AgNO_3 нельзя будет обнаружить присутствие ионов хлора.

В ы с у ш и в а н и е и п р о к а л и в а н и е о с а д к а. По окончании промывания воронку вместе с осадком сернокислого бария накрывают листочком фильтровальной бумаги и ставят в сушильный шкаф. После высушивания фильтр вместе с осадком аккуратно переносят в предварительно промытый, прокаленный

и взвешенный фарфоровый тигель и приступают к прокаливанию осадка. При этой операции следят за тем, чтобы фильтр постепенно обугливался, но не вспыхивал (подробно о высушивании и прокаливании см. на стр. 203).

Прокаливание продолжают до полного озоления фильтра, т. е. до тех пор, пока содержимое тигля не побелеет и не исчезнет черный налет как на стенках тигля, так и в самом осадке. Затем переносят тигель в эксикатор, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают. Чтобы быть уверенным в постоянстве веса осадка, прокаливают тигель еще раз 10—15 мин, охлаждают его в эксикаторе и снова взвешивают. Обычно двух прокаливаний бывает достаточно, чтобы получить постоянный вес осадка.

Вычисления (пример). Вычисления производят следующим образом (вес в г):

вес стекла с $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,5801
вес пустого стекла	6,2345
навеска $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,3456
вес тигля с BaSO_4	12,3518
вес пустого тигля	12,0230
вес BaSO_4	0,3288

Составляем и решаем пропорцию:

в 233,42 г BaSO_4 содержится 137,36 г Ba,

в 0,3288 г BaSO_4 * x г Ba;

$$x = \frac{0,3288 \cdot 137,36}{233,42} = 0,1935 \text{ г Ba.}$$

Если в навеске 0,3456 г найдено 0,1935 г бария, то содержание в процентах будет:

$$\frac{0,1935 \cdot 100}{0,3456} = 55,99\%.$$

Чтобы судить о точности определения, рассчитаем теоретическое процентное содержание бария в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и сопоставим эту величину с экспериментально найденной:

в 244,31 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержится 137,36 г Ba,

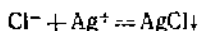
в 100 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ * x г Ba;

$$x = \frac{137,36 \cdot 100}{244,31} = 56,23\%.$$

Таким образом, экспериментально найденная величина отличается от теоретически вычисленной на 0,24%.

§ 119. Определение хлора

Наименее растворимое соединение серебра — AgCl , в виде которого ион Cl^- и определяется ($\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$). Для осаждения иона хлора применяют раствор AgNO_3 , с которым Cl^- вступает в реакцию:



Осадок AgCl легко переходит в коллоидное состояние, поэтому осаждение ионов хлора действием AgNO_3 надо проводить при нагревании и в присутствии коагулятора HNO_3 . Для завершения коагуляции осадку дают постоять в течение нескольких часов. При этих условиях AgCl выпадает на дно в виде белого хлопьевидного осадка, по весу которого можно определить количество хлора в исследуемом растворе.

Осадок AgCl весьма чувствителен к свету; на дневном свету он довольно быстро начинает темнеть вследствие частичного восстановления до металлического серебра. Во избежание этого при отстаивании стакан с осадком рекомендуется завернуть в черную бумагу или перенести в темное место (в шкаф).

Ход определения. О с а ж д е н и е AgCl . На аналитических весах отвешивают около 0,25 г хлористого бария, высыпая его в химический стакан на 200—300 мл так, чтобы ни одной крупинки вещества не пропало. Растворяют в 70—80 мл дистиллированной воды при нагревании на водяной бане. К горячему раствору прибавляют 1 мл разбавленной азотной кислоты (1 : 1). Вода и азотная кислота не должны содержать ионов хлора (и с п ы т а н и е с р а с т в о р о м AgNO_3). Вычисленный объем нормального раствора AgNO_3 , необходимый для осаждения ионов хлора, вливают по палочке в стакан с раствором хлористого бария. Затем все время помешивают жидкость, не касаясь палочкой стенок стакана, пока осадок не соберется в комки.

По окончании прибавления AgNO_3 раствор нагревают 3—5 мин на водяной бане до 70—80° С. Нагревание и перемешивание смеси в присутствии HNO_3 способствуют коагуляции частиц осадка, которые собираются на дне стакана в виде белой тяжелой творожистой массы. Когда AgCl полностью осядет на дно стакана, делают пробу на полноту осаждения ионов хлора, приливая к прозрачной жидкости над осадком несколько капель раствора AgNO_3 . Если снова образуется муть, прибавляют еще 2—3 мл раствора AgNO_3 . Если муть не образуется, стакан с оставленной в нем палочкой накрывают, обертывают черной бумагой и ставят на 1—2 ч в темное место.

Ф и л ь т р о в а н и е и п р о м ы в а н и е о с а д к а. Осадок AgCl не рекомендуется отфильтровывать через бумажный фильтр, так как при этом имеется много возможностей для потери осадка. Лучше это делать через тигель. Вообще следует заметить, что во всех случаях, когда применение фильтрующих тиглей допустимо, следует пользоваться именно ими, а не бумажными фильтрами.

Фильтр № 4 с резиновым кольцом вставляют в горло колбы для отсасывания (стр. 202), хорошо промывают его, слабо отсасывая, сначала горячей очень разбавленной азотной кислотой (0,05%), а затем горячей дистиллированной водой для удаления из фильтра всех растворимых веществ. По окончании промывания его вынимают из колбы и высушивают до постоянного веса при 130° С.

Взвешенный фильтр снова вставляют в колбу и фильтруют, слабо

отсасывая. Отстоявшуюся прозрачную жидкость осторожно сливают с осадка по стеклянной палочке в фильтр (палочка должна касаться внутренней стенки).

Фильтр рекомендуется наполнять жидкостью не более чем на $\frac{3}{4}$ его объема. Закончив сливание жидкости над осадком, промывают осадок два-три раза (декантация) горячей водой с небольшой добавкой азотной кислоты. Затем количественно переносят осадок на фильтр так же, как при фильтровании через бумажный фильтр. Продолжают промывание осадка сначала разбавленным раствором азотной кислоты (0,05%), затем дистиллированной водой.

Промывать необходимо до тех пор, пока фильтрат не будет давать осадка или мути AgCl с раствором хлористого бария. Затем фильтр с осадком вынимают из колбы, закрывают фильтровальной бумагой и высушивают в сушильном шкафу при 130°C до постоянного веса.

Вычисления (пример). Вычисления производят следующим образом (вес в г):

вес стекла с $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,8307
вес пустого стекла	6,5804
вес $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,2503
вес фильтра с AgCl	17,5038
вес одного фильтра	17,2108
вес AgCl	0,2930

Составляем и решаем пропорцию:

в 143,34 г AgCl содержится 35,46 г Cl ,

в 0,2930 г AgCl содержится x г Cl ;

$$x = \frac{35,46 \cdot 0,2930}{143,34} = 0,0725 \text{ г.}$$

Если в навеске 0,2503 г хлористого бария найдено 0,0725 г хлора, то в 100 г его будет y :

$$y = \frac{0,0725 \cdot 100}{0,2503} = 28,97\%.$$

Процентное содержание элемента хлора, вычисленное из формулы $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, составляет 29,02%.

Ошибка анализа: $29,02 - 28,97 = 0,05\%$.

Следовательно, найденный состав хлористого бария (в %):

воды кристаллизационной	14,79
бария	55,99
хлора	28,97
	99,75

До 100% не хватает 0,25%, что вполне объясняется неизбежными ошибками при анализе.

Глава XXI

ОБЪЕМНЫЙ АНАЛИЗ

§ 120. Общие сведения

Как уже ранее сказано, в весовом анализе определяемая составная часть анализируемого вещества избытком осаждающего реактива количественно переводится в труднорастворимое соединение определенного состава, по весу которого вычисляют эту составную часть вещества. В объемном же анализе количественное определение составных частей анализируемого вещества производится точным измерением объема реактива известной концентрации, израсходованного на реакцию с определенным объемом раствора исследуемого вещества; избытка реактива обычно не добавляют.

Химические реакции, используемые в объемном анализе, должны протекать быстро и количественно, т. е. до полного израсходования обоих взаимодействующих веществ. Конец реакции отвечает стехиометрическому уравнению между двумя реагирующими веществами. Поэтому важно точно уловить конец реакции.

Допустим, имеется раствор едкого натра с точным содержанием 0,004 г NaOH в 1 мл. Нейтрализуя определенным объемом такого раствора кислоту, рассчитывают концентрацию последней. Делают это так. К точно отмеренному и помещенному в коническую колбу объему соляной кислоты (например к 20 мл) неизвестной концентрации осторожно, по каплям, приливают из бюретки раствор едкого натра до полной нейтрализации соляной кислоты. Этот момент называется *эквивалентной точкой*, или *теоретической точкой конца титрования*. Чтобы заметить достижение эквивалентной точки, к кислоте прибавляют несколько капель раствора лакмуса. Когда реакция между едким натром и соляной кислотой дойдет до конца, лакмус в растворе изменит свой красный цвет на фиолетовый и покажет конец реакции. Реакция нейтрализации кислоты в этот момент считается законченной.

Вспомогательные реактивы, которые позволяют установить конец химической реакции по изменению цвета раствора или по образованию осадка, называются *индикаторами*.

§ 121. Измерительная посуда

Мерные цилиндры. Мерные цилиндры (рис. 43) употребляются для отмеривания жидкостей, когда точность не имеет большого значения. Они удобны для смешивания жидкостей и разбавления известного объема одной жидкости другой. По высоте цилиндра

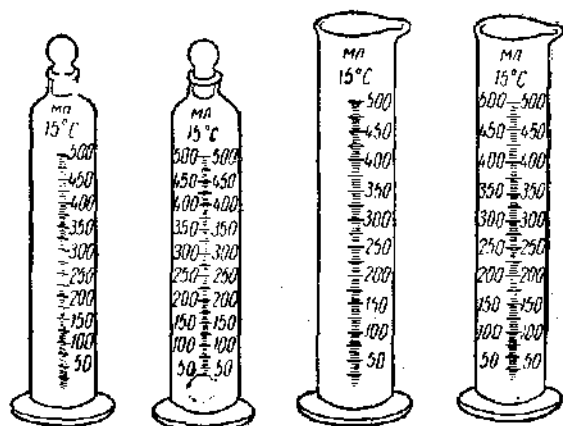


Рис. 43. Мерные цилиндры

имеются деления, соответствующие одному или нескольким миллилитрам жидкости в зависимости от емкости цилиндра. При отмеривании глаз всегда должен находиться на одном уровне с нижним мениском.

Мерные колбы. Мерные колбы употребляют главным образом для приготовления растворов определенной концентрации. Это обыкновенные плоскодонные колбы, только с более узкой и длинной шейкой (рис. 44). На шейке нанесена метка в виде кольца, показывающая, до какого уровня необходимо налить в колбу жидкость, чтобы получить указанный на широкой части колбы объем.

На всех мерных колбах, кроме объема, указана и температура, при которой этот объем будет равен истинному (ведь с изменением температуры изменяется и объем жидкости). Обычно измерительные сосуды калибруются при 15 или 20° С.

Наполняют колбу сначала через вставленную в нее воронку, а затем из пипетки так, чтобы нижний мениск был против черты.

Колбу закрывают стеклянной притертой пробкой. Иногда мерные колбы делают и без пробок. В таком случае их закрывают обыкновенными чистыми корковыми или каучуковыми пробками. Для жидкостей, влияющих на корковые или каучуковые пробки (растворы иода, перманганата, азотнокислого серебра), необходимо применять колбы только со стеклянными притертыми пробками.

Перед употреблением колба должна быть тщательно вымыта и высушена.

Пипетки. Пипетки употребляются в тех случаях, когда нужно из приготовленного раствора взять некоторый точный объем жидкости и перенести его в другой сосуд. Пипетки — это стеклянные трубки с расширением в середине, несколько суженные на нижнем конце (рис. 45). На средней, расширенной, части пипетки указан ее объем и температура, при которой проводилась градуировка. Метка, обозначающая емкость данной пипетки, делается на ее верхней части.

Пипетки градуируются на 2, 5, 10, 15, 20, 25 и 50 мл. Пипетки больших размеров почти не употребляются; иногда применяют маленькие пипетки, дающие возможность измерять тысячные доли миллилитра (микропипетки).

Наполняют пипетки, засасывая жидкость ртом: удерживая пипетку тремя пальцами правой руки, глубоко погружают суженный конец в раствор, который и засасы-

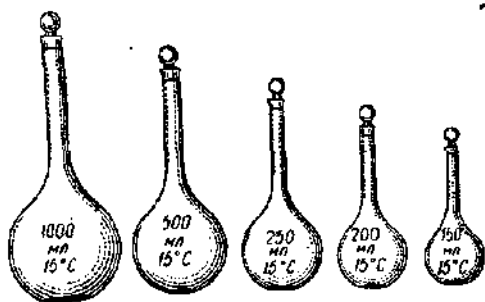


Рис. 44. Измерительные колбы

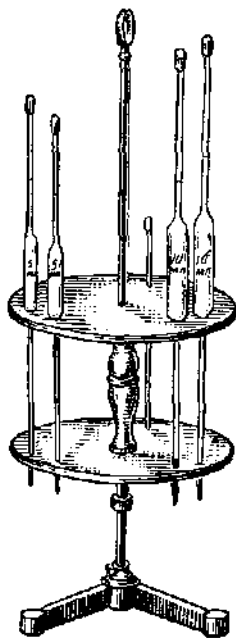


Рис. 45. Штатив с пипетками

вают через верхнюю часть трубки. Всасывать стараться не легкими, а щеками, сокращая мышцы щек. Нужно следить, чтобы в пипетку изо рта не попала слюна, иначе раствор не будет годен для употребления. Жидкость всасывают несколько выше метки и затем быстро зажимают верхнее отверстие указательным пальцем, чтобы жидкость из пипетки не выливалась. Наполненную пипетку несколько приподнимают так, чтобы кончик ее вышел только из жидкости, но не из сосуда, из которого берут жидкость. Затем, держа глаз на уровне метки, осторожно ослабляют давление пальца, слегка приподнимают его конец, и жидкость вытекает по каплям. Как только нижняя часть мениска достигнет линии метки, отверстие плотно закрывают пальцем и отмеренную жидкость выливают в другой сосуд.

Опорожняя пипетку, поступают так. Конец наполненной пипетки вводят внутрь сосуда и прикасаются к стенке (рис. 46). Отнимают указательный палец и дают жидкости свободно вытекать. Когда вся жидкость выльется, нужно подождать 20—30 сек, после чего вынуть пипетку из сосуда. Капельку жидкости, оставшуюся в кончике пипетки, не следует выдувать или удалять иным способом, так

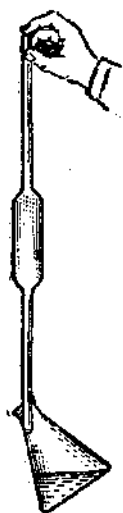


Рис. 46. Выливание жидкости из пипетки

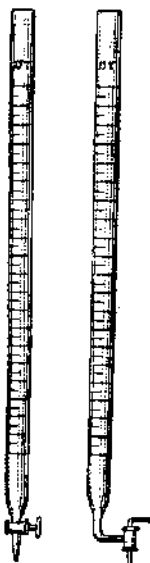


Рис. 47. Бюретки

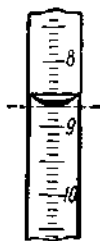


Рис. 48. Мениск, образуемый жидкостью в бюретке

как она была принята во внимание при калибровании пипетки. Для удаления оставшейся в пипетке воды перед наполнением раствором ее необходимо несколько раз сполоснуть этим же раствором. После окончания работы пипетку нужно промыть дистиллированной водой.

Пипетки сохраняют в стойке в вертикальном положении, прикрыв сверху специальными колпачками или пробирками.

Бюретки. Бюретки служат для титрования и точного отмеривания объема израсходованного реактива. Это стеклянные трубки (рис. 47), нижний конец которых сужен и снабжен либо пришлифованным стеклянным краном с пипеткой, либо просто оттянутым концом, который при помощи отрезка резиновой трубки соединяется с пипеткой.

Наиболее употребительны бюретки емкостью от 10 до 50 мл. Деления начинаются сверху, где на некотором расстоянии от края поставлена нулевая черта. От нее книзу идут большие деления по 1 мл до нижней метки. Целые миллилитры подразделены на десятые доли (меньшие черточки).

Объем вылитой из бюретки жидкости определяется по разности уровней до и после титрования, ~~поэтому необходимо научиться~~ производить отсчеты уровня жидкости в бюретке очень точно. Точность отсчета затрудняется тем, что мениск в бюретке не плоский, а вогнутый (рис. 48). Видимая форма мениска в некоторой степени зависит от условий освещения, поэтому при отсчете удобно позади бюретки вплотную к ней поместить белую бумагу. При отсчете глаз должен находиться на уровне мениска.

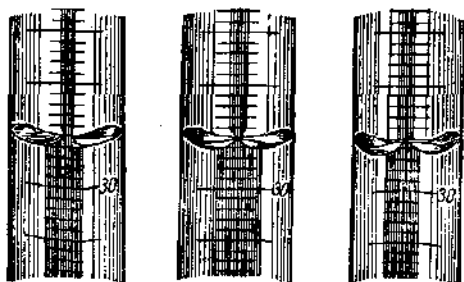


Рис. 49. Мениск, образуемый жидкостью в бюретках с белой полосой

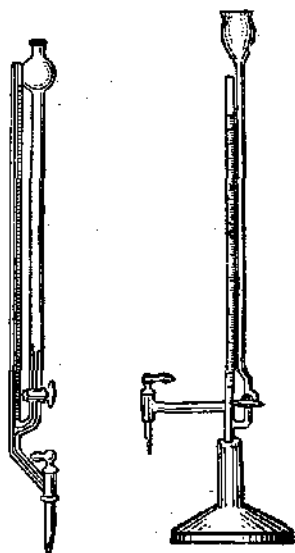


Рис. 50. Микробюретки

Очень удобны для отсчетов бюретки, на задней стенке которых имеется широкая белая полоса из молочного стекла с синей линией посередине (рис. 49). Кроме того, имеются и другие приспособления для уточнения отсчетов (например черно-белая бумага, различные визиры).

Для особенно точного отмеривания жидкости при титровании употребляют микробюретки емкостью 1—2 мл с делениями 0,01 или 0,02 мл (рис. 50).

§ 122. Подготовка к титрованию

1. Тщательно моют и очищают бюретку, как описано в § 106 (стр. 194). Стенки чистой бюретки смачиваются равномерно. После стекания жидкости на стенках бюретки не должно оставаться капель.

2. Приводят в рабочее состояние затвор, стеклянный кран и втулку, для чего их моют, вытирают досуха и слегка смазывают вазелином. Хорошо смазанный кран должен быть прозрачным, а не матовым. Затем проверяют, насколько хорошо кран бюретки удерживает раствор: наполняют бюретку чистой водой при закрытом кране и наблюдают, не пропускает ли он воду.

Бюретки со стеклянными кранами нельзя заполнять раствором щелочей, так как в этом случае кран «заедает» и его почти не удается открыть. Наоборот, для веществ, реагирующих с каучуком (KMnO_4 , I_2 , AgNO_3), не следует применять затворы с каучуковыми трубками.

3. Ополаскивают бюретку два-три раза небольшим количеством рабочего раствора для удаления остатков воды.

4. Укрепляют бюретку вертикально в лапке, обернув ее в месте зажима бумагой или одев пробку.

5. Заполняют бюретку через воронку титрованным раствором немного выше нуля, затем часть раствора спускают в подставленный стакан для вытеснения воздуха из резиновой трубочки и пипетки.

6. Заполнив бюретку, воронку вынимают и доводят уровень жидкости до нулевой черты. На кончике бюретки не должно оставаться капли раствора (ее снимают прикосновением стакана).

§ 123. Титрование

1. Каждое титрование начинают с нулевого деления.

2. Жидкость из бюретки выливают медленно, так как иначе на стенках бюретки останется значительное количество раствора, который будет стекать во время отсчета. Поэтому отсчет производят через 1—2 мин после того, как кран закрыт.

3. Необходимо тщательно избегать нагревания бюретки от рук.

4. При отсчете жидкости глаз держат точно на уровне мениска. У окрашенных жидкостей отсчет производят по верхнему мениску, у неокрашенных — по нижнему.

5. По окончании работы бюретку заполняют водой выше нулевого деления и закрывают сверху пробиркой.

Определение объема капли. Точность объемно-аналитических определений во многом зависит от величины капли, вытекающей из бюретки: чем меньше капля, тем большая точность достигается при анализе.

Объем вытекающей капли зависит от величины отверстия стеклянного крана или носика бюретки. Объем капли, выпускаемой из бюретки, можно определить следующим образом. До нулевого деления бюретки наливают дистиллированную воду, после чего из нее выпускают 100 капель воды; отмечая новое положение мениска, определяют общий объем вылитых из бюретки 100 капель. Разделив этот объем на 100, получают средний объем одной капли. Рекомендуется произвести не менее трех таких определений, из которых взять среднее значение.

§ 124. Титр и титрованные растворы

Титр — это количество граммов растворенного вещества в 1 мл раствора. Сам раствор, титр которого известен, называется *титрованным, или рабочим, раствором*, а процесс приливания титрованного раствора к другому раствору (или наоборот) с целью определения титра последнего называется *титрованием*.

Титр рабочего раствора обозначают буквой T с индексом справа внизу, указывающим название растворенного вещества. Например: $T_{\text{HCl}} = 0,003645 \text{ г/мл}$. Это означает, что в 1 мл раствора содержится 0,003645 г хлористого водорода.

В массовых однотипных определениях удобнее выражать титр не в граммах рабочего вещества, а в граммах определяемого вещества, реагирующего с 1 мл рабочего раствора. Такой титр называется *титром по определяемому веществу*. Например:

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = 0,005620 \text{ г/мл}.$$

Это значит, что 1 мл раствора KMnO_4 окисляет 0,005620 г Fe.

§ 125. Расчеты в объемно-аналитических определениях

Способ приготовления рабочих титрованных растворов требуемой концентрации состоит в том, что точно отвешенную на аналитических весах навеску вещества количественно переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде и затем доливают воду до метки.

Выше было сказано, что в объемном анализе концентрации рабочих титрованных растворов обычно принято выражать числом грамм-эквивалентов вещества в 1 л раствора, т. е. их нормальностями. Так, готовят растворы: 1 н., 0,1 н., 0,01 н., 0,02 н. и др. Поэтому, прежде чем приступить к приготовлению раствора требуемой нормальности, необходимо предварительно рассчитать, какое количество вещества следует взять.

Расчет навески для приготовления титрованного раствора определенной нормальности производится следующим образом.

Допустим, надо приготовить 0,1 н. раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В 1 л такого раствора, как видно из нормальности, должно содержаться 0,1 г-экв. Так как 1 г-экв $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равен 63,03 г, то децинормальный раствор ее должен содержать десятую долю этой величины:

$$63,03 \cdot 0,1 = 6,303 \text{ г } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ в } 1 \text{ л}.$$

Точно так же можно рассчитать навеску и для приготовления 0,02 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В данном случае в 1 л раствора должно содержаться:

$$63,03 \cdot 0,02 = 1,26 \text{ г } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

Аналогичные вычисления производятся и в том случае, когда требуется приготовить несколько литров титрованного раствора требуемой нормальности.

Допустим, надо приготовить 3,5 л 0,1 н. раствора КОН. Грамм-эквивалент КОН равен 56 г. Одна десятая грамм-эквивалента равна 5,6 г. Такое количество КОН должно содержаться в 1 л 0,1 н. раствора, а в 3,5 л 19,60 г.

Пользование нормальными растворами чрезвычайно удобно, так как растворы одинаковой нормальности реагируют между собой всегда равными объемами. Например, на титрование 10 мл 0,1 н. раствора КОН пойдет как раз такой же объем 0,1 н. раствора H_2SO_4 .

Нетрудно понять, что если нормальность растворов неодинакова, то раствора, нормальность которого меньше, при титровании будет израсходовано в соответствующее число раз больше по объему. Например, на нейтрализацию 10 мл 0,2 н. раствора серной кислоты потребуются 20 мл 0,1 н. или 40 мл 0,05 н. раствора едкого натра.

Таким образом, *объемы растворов, количественно реагирующие между собой, обратно пропорциональны их нормальностям.*

Обозначив объем и нормальность одного из реагирующих растворов соответственно через V_1 и N_1 , а второго раствора — через V_2 и N_2 , будем иметь:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}, \text{ или } N_1 V_1 = N_2 V_2. \quad (1)$$

Отсюда

$$N_2 = \frac{V_1 N_1}{V_2} \text{ и } V_2 = \frac{V_1 N_1}{N_2}. \quad (2)$$

Пример 1. На титрование 25 мл 0,1237 н. HCl израсходовано 23,42 мл раствора КОН. Вычислить нормальность КОН.

Подставляя в формулу (2) числовые значения, получим:

$$N_{\text{KOH}} = \frac{25 \cdot 0,1237}{23,42} = 0,1320 \text{ г-экв/л.}$$

Пример 2. Сколько миллилитров 0,1 н. раствора серной кислоты потребуются для нейтрализации 40 мл 0,15 н. раствора щелочи?

Подставляя в формулу (2) числовые значения, получим:

$$V_{\text{H}} = \frac{0,15 \cdot 40}{0,1} = 60 \text{ мл.}$$

Пример 3. На нейтрализацию 40 мл раствора серной кислоты пошло 24 мл 0,2 н. раствора щелочи. Вычислить количество H_2SO_4 во взятом объеме раствора.

Нормальность серной кислоты:

$$N_{H_2SO_4} = \frac{0,2 \cdot 24}{40} = 0,12 \text{ г-экв/л.}$$

Так как 1 г-экв H_2SO_4 равен 49 г, то в 1 л раствора:

$$49 \cdot 0,12 = 5,88 \text{ г } H_2SO_4,$$

а в 1 мл — в 1000 раз меньше. Значит, в 40 мл раствора будет:

$$\frac{5,88 \cdot 40}{1000} = 0,2352 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Нередки случаи, когда требуется определить нормальность раствора, зная его титр, и, наоборот, вычислить титр раствора, если известна его нормальность. Чтобы перейти от выражения концентрации в виде титра к нормальности раствора (или наоборот), необходимо иметь в виду следующее. Так как нормальность указывает число грамм-эквивалентов (или его долей) растворенного вещества в 1 л раствора, то, умножив величину грамм-эквивалента $\mathcal{E}$ данного вещества на нормальность N раствора, получим количество вещества в г/л.

Титр T — количество граммов вещества в 1 мл раствора. Поэтому

$$T = \frac{\mathcal{E} \cdot N}{1000}, \quad (3)$$

или

$$N = \frac{T \cdot 1000}{\mathcal{E}}. \quad (4)$$

Например, титр 0,1326 н. раствора серной кислоты (1 г-эке = 49 г) будет:

$$T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{49 \cdot 0,1326}{1000} = 0,006500 \text{ г/мл.}$$

Нормальность раствора едкого натра (1 г-эке = 40 г), титр которого 0,004600 г/мл, будет:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{0,004600 \cdot 1000}{40} = 0,1150 \text{ г-эке/л.}$$

§ 126. Коэффициент поправки (фактор нормальности) титрованных растворов

В аналитической практике часто вместо раствора с точной нормальностью (0,1 н., 0,01 н. и т. д.) пользуются раствором, концентрация которого близка к этой кратной нормальности (0,087 н., 0,1185 н., 0,00958 н., 0,1132 н. и т. д.). Однако ввиду того, что растворы с точной нормальностью более удобны для расчетов, объем титрованного раствора с фактически имеющейся нормальностью обычно приводят к объему раствора с точной нормальностью. Чтобы делать подобные пересчеты, вводят так называемый поправочный коэффициент K . На этот коэффициент надо умножить число миллилитров, пошедших на титрование некрatного нормального раствора, чтобы узнать, какому количеству миллилитров кратного нормального раствора оно соответствует:

$$V_{\text{кр}} = K V_{\text{нр}}$$

где $V_{кр}$ — объем раствора с кратной (0,1; 0,01 и т. д.) нормальностью; $V_{пр}$ — объем раствора с практически имеющейся нормальностью.

Поправочный коэффициент K можно вычислить следующими способами:

$$K = \frac{N_{пр}}{N_{кр}}; \quad K = \frac{T_{пр}}{T_{кр}}; \quad K = \frac{V_{кр}}{V_{пр}},$$

где $N_{кр}$ и $T_{кр}$ — теоретически рассчитанные кратные нормальность и титр раствора; $N_{пр}$ и $T_{пр}$ — практически имеющиеся нормальность и титр раствора.

Наконец, поправочный коэффициент можно вычислить по навеске:

$$K = \frac{\text{практически взятая навеска}}{\text{теоретически рассчитанная навеска}}$$

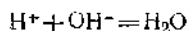
Из сказанного следует, что поправочный коэффициент есть отношение концентрации фактически имеющегося титрованного раствора к концентрации раствора с теоретически рассчитанной кратной нормальностью. Следовательно, для растворов более концентрированных, чем растворы с теоретически строго рассчитанной нормальностью, поправочный коэффициент, очевидно, будет всегда больше единицы, а для менее концентрированных — меньше единицы.

§ 127. Классификация объемно-аналитических методов

В зависимости от реакции, которая лежит в основе определения, главные методы, применяемые в объемном анализе, можно разделить на три группы:

- 1) метод нейтрализации (*ацидиметрия и алкаиметрия*);
- 2) метод окисления-восстановления (*оксидиметрия*);
- 3) метод осаждения.

Метод нейтрализации, как показывает само название, основан на реакции взаимодействия ионов H^+ кислоты с ионами OH^- щелочи с образованием мало диссоциированных молекул воды.



Метод окисления-восстановления основан на применении реакций окисления-восстановления для определения концентрации растворов. В зависимости от применяемого титрованного раствора окислителя различают несколько частных методов оксидиметрии. Наиболее употребительны из них следующие:

а) *перманганатиметрия*, в котором титрованным раствором служит раствор $KMnO_4$, главным образом в кислой среде;

б) *подометрия*, в котором титрованным раствором служит раствор иода.

Метод осаждения основан на процессах осаждения определяемого элемента в виде какого-либо труднорастворимого соединения.

МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Методом нейтрализации называется один из разделов объемного анализа, в котором рассматриваются теория и практические приемы количественного определения кислот и щелочей.

Для количественного определения кислот надо иметь раствор щелочи определенной концентрации и наоборот. Конец реакции между ними определяют по изменению цвета индикатора (лакмус, метилоранжевый, фенолфталеин и др.), прибавленного к реагирующей среде в количестве 2—3 капель.

В зависимости от того, что определяется — кислота или щелочь, различают метод определения кислот — *ациометрию* и метод определения щелочей — *алкалиметрию**. По существу принципиальной разницы между этими методами нет, так как оба они основаны на одной и той же реакции нейтрализации. В качестве рабочих титрованных растворов в методе нейтрализации обычно применяют растворы сильных кислот (например HCl и H_2SO_4) и щелочей (NaOH и KOH).

Метод нейтрализации широко используется в клиническом анализе для определения кислотности мочи, желудочного сока, состава женского молока и других биологических жидкостей. В санитарно-гигиеническом анализе метод нейтрализации применяется для определения кислотности различного рода пищевых веществ (муки, хлеба, мяса, молока и т. д.).

§ 128. Буферные растворы

Буферными растворами (буферами) называются растворы, рН которых не изменяется от их разбавления и лишь слабо изменяется от прибавления небольших количеств сильной кислоты или щелочи. Такими свойствами обладают растворы, содержащие слабую кислоту или слабое основание в присутствии своих солей. Например, ацетатный буфер — раствор смеси CH_3COOH и CH_3COONa , аммиачный буфер — раствор смеси NH_4OH и NH_4Cl .

Иногда для приготовления буферного раствора применяют смесь кислот и средней солей, например так называемый карбонатный буфер: $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$. В этом случае ион HCO_3^- играет роль слабой кислоты, в то время как Na_2CO_3 — соль этой кислоты.

* Acidum — кислота, alkali — щелочь, metreo — измеряю.

Рассмотрим для примера поведение ацетатной буферной смеси при осаждении ионов цинка сероводородом. Константа диссоциации уксусной кислоты:

$$\frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Так как диссоциация CH_3COOH в присутствии сильного электролита CH_3COONa , имеющего с кислотой общий анион, будет ничтожно мала, то равновесную концентрацию недиссоциированных молекул кислоты (CH_3COOH) можно приравнять начальной концентрации кислоты. С другой стороны, уксуснокислый натрий как сильный электролит практически диссоциирует нацело, поэтому $[CH_3COO^-] = [CH_3COONa]$. Следовательно, мы можем выразить концентрацию аниона CH_3COO^- концентрацией всей взятой соли. Отсюда константу диссоциации уксусной кислоты для буферной системы можно выразить так:

$$\frac{[H^+] \cdot [CH_3COONa]}{[CH_3COOH]} = K = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Тогда концентрация водородных ионов в этом буферном растворе:

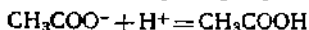
$$[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]}$$

А вообще концентрация ионов водорода в растворе слабой кислоты и ее соли определяется так:

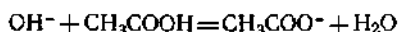
$$[H^+] = K \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}$$

Это соотношение показывает, что $[H^+]$ зависит главным образом от отношения концентраций кислоты и соли. Поэтому разбавление раствора почти не отражается на концентрации ионов водорода. Действительно, разбавляя буферную систему, мы тем самым уменьшаем в одинаковой степени как концентрацию кислоты, так и концентрацию ее соли, и, таким образом, соотношения между кислотой и солью остаются ненарушенными.

Добавление к буферной смеси небольших количеств сильной кислоты или щелочи тоже сравнительно слабо отражается на величине pH раствора. Это объясняется тем, что при прибавлении кислоты ее ионы H^+ связываются с аннионами CH_3COO^- уксуснокислого натрия в недиссоциированные молекулы уксусной кислоты:



При добавлении сильного основания, т. е. OH^- -ионов, последние будут взаимодействовать с недиссоциированными молекулами уксусной кислоты:



Следовательно, и здесь pH раствора сохраняется почти постоянным. Аналогичные свойства проявляет также буферная смесь,

составленная из слабого основания и его соли с сильной кислотой, например NH_4OH и NH_4Cl . В этом растворе концентрация ионов будет:

$$[\text{OH}^-] = K \frac{[\text{щелочь}]}{[\text{соль}]} \quad \text{и} \quad [\text{H}^+] = K \frac{[\text{соль}]}{[\text{щелочь}]}$$

Буферные растворы играют большую роль как в химии, так и в биологии, ибо многие биологические жидкости — кровь, лимфа, тканевая жидкость — являются буферами. Пользуясь буферами, можно приготовить растворы с любыми необходимыми для работы величинами pH и изготовить стандартные растворы для колориметрического определения pH.

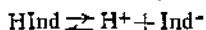
§ 129. Индикаторы метода нейтрализации

В методе нейтрализации конец химической реакции (*эквивалентная точка*) при титровании определяется при помощи *индикаторов* (указателей), которые изменяют окраску раствора и позволяют установить момент окончания реакции.

Индикаторы представляют собой органические красители сложного строения со слабыми кислотными или основными свойствами, легко меняющие свою окраску в зависимости от кислотности и щелочности среды.

Индикаторы могут быть одноцветными или двухцветными. У одноцветных индикаторов недиссоциированные молекулы бесцветны, а ионы окрашены. Двухцветные индикаторы характеризуются тем, что недиссоциированные молекулы их окрашены в один цвет, например красный, а ионы в другой цвет, например желтый. Примером одноцветных индикаторов может служить фенолфталеин, двухцветных — метилоранжевый.

При объемно-аналитических определениях наиболее часто употребляются индикаторы, являющиеся слабыми органическими кислотами. В растворе такого индикатора имеется равновесие:



где HInd — недиссоциированная молекула индикатора (кислоты), Ind^- — ее анион.

Из этого равновесного состояния следует, что если к раствору, содержащему индикатор, прибавить какую-либо кислоту, то концентрация ионов H^+ увеличится, и равновесие по закону действующих масс сместится влево, т. е. в сторону образования недиссоциированных молекул HInd.

Так как при титровании анализируемого раствора индикатор прибавляется в количестве нескольких капель, то малейший избыток кислоты сдвигает равновесие настолько, что концентрация анионов Ind^- в растворе практически становится равной нулю и окраска раствора будет обусловлена цветом недиссоциированных

молекул индикатора. Наоборот, уменьшение концентрации ионов H^+ вызывает диссоциацию нового количества молекул индикатора. Так, если к раствору, содержащему индикатор, прибавить какую-либо щелочь, то появляющиеся в растворе гидроксильные ионы OH^- начнут связывать ионы H^+ индикатора в недиссоциированные молекулы H_2O ; равновесие по закону действующих масс сместится вправо, т. е. в сторону увеличения в растворе концентрации анионов Ind^- , и при небольшом избытке щелочи окраска раствора будет обусловлена цветом ионов индикатора.

Таким образом, перемена окраски индикатора связана с изменением рН раствора. Следует, однако, иметь в виду, что у большинства из применяемых в методе нейтрализации индикаторов переход одной окраски в другую происходит не в точке строгой нейтральности раствора, т. е. не при рН 7, а в слабокислой или слабощелочной среде. Проследим, например, за изменением окраски метилоранжевого в зависимости от изменения рН раствора. С этой целью к раствору щелочи прибавим 1—2 капли метилоранжевого. Раствор примет желтую окраску. Будем к этому раствору постепенно приливать разбавленную соляную кислоту. Концентрация щелочи в растворе станет уменьшаться и рН раствора убывать, но желтая окраска раствора продолжает сохраняться до тех пор, пока рН его не достигнет 4,4, т. е. реакция раствора станет слабокислой. Только с этого момента при дальнейшем добавлении кислоты окраска раствора начинает постепенно переходить из желтой в розовую. Когда раствор достигнет рН 3,1, окраска его станет ярко-розовой, которая от новых порций добавленной кислоты не изменится. Таким образом, метилоранжевый позволяет заметить момент окончания реакций между кислотой и щелочью не в точке их эквивалентности, а в интервале рН 4,4—3,1, т. е. в области некоторого избытка ионов H^+ по сравнению с ионами OH^- в растворе.

Если нейтрализовать кислоту в присутствии фенолфталеина, то изменение окраски индикатора произойдет в интервале значений рН от 8 до 10. Следовательно, фенолфталеин дает возможность обнаружить конец реакции между кислотой и щелочью в слабощелочной среде.

Тот промежуток между двумя значениями рН, в котором происходит постепенное изменение окраски индикатора, называется *интервалом перехода*, или *зоной перемены окраски* индикатора. Величина интервала перехода индикатора в среднем равна двум единицам рН. Значение рН, лежащее внутри зоны перехода индикатора, при котором практически заканчивают титрование, называется *показателем*, или *точкой*, *титрования индикатора*.

Из изложенного следует, что, определяя эквивалентную точку титрования кислот и оснований с разными индикаторами, мы заканчиваем титрование при различных значениях рН. Зона перемены окраски, а следовательно, и показатель титрования, зависят от природы индикатора.

Таблица индикаторов

Название индикатора	Интервал перехода окраски в pH	Окраска		Показатель титрования	Количество индикатора на 10 мл титруемого раствора
		в кислой среде	в щелочной среде		
Метилоранжевый	3,1—4,4	Розовая	Желтая	3,75	1 капля 0,05%-ного раствора в воде
Метилкрасный . .	4,4—6,2	Красная	То же	5,3	1 капля 0,2%-ного раствора в 90%-ном спирте
Нейтральный крас- ный	6,8—8,0	То же	То же	7,4	1 капля 0,1%-ного раствора в воде
Лакмус	5,0—8,0	То же	Синяя	6,5	5 капель 0,5%-ного раствора в воде
Фенолфталеин . .	8,0—10,0	Бесцветная	Красная	9,0	1—2 капли 0,1%-ного раствора в 70%-ном спирте
Тимолфталеин . .	9,3—10,5	То же	Синяя	9,9	1 капля 0,1%-ного раствора в 90%-ном спирте

§ 130. Кривые титрования

Как было сказано в методе нейтрализации конец взаимодействия между реагирующими веществами (эквивалентная точка) при титровании выявляется по изменению окраски добавляемого к раствору индикатора. Чтобы правильно подобрать индикатор, необходимо предварительно проследить, как в различных, наиболее типичных, случаях изменяется кислотность или щелочность раствора по мере течения процесса нейтрализации. Эти изменения pH, происходящие при нейтрализации различных по способности к диссоциации кислот и оснований, принято изображать графически. Такие графические изображения называют *кривыми титрования*, или *кривыми нейтрализации*.

Рассмотрим, как изменяется кислотность или щелочность раствора при титровании в следующих случаях: а) титрование сильной кислоты щелочью, б) титрование слабой кислоты щелочью, в) титрование слабого основания сильной кислотой, г) титрование слабой кислоты слабым основанием (или наоборот), д) титрование многоосновных кислот.

Титрование сильной кислоты щелочью. Допустим, что мы титруем 0,1 н. раствор HCl 0,1 н. раствором NaOH. В процессе титрования (нейтрализации) концентрация водородных ионов (соответ-

ственно рН) среды меняется. До начала титрования концентрация водородных ионов в исходной 0,1 н. кислоте составляет 0,1 (или 10^{-1}) г-ион/л. Следовательно, рН этого раствора равен 1. Когда 90% HCl будет оттитровано, ионов H^+ останется 10% от первоначального количества, т. е. $0,1 \cdot 0,1 = 0,01$ (или 10^{-2}) г-ион/л. Очевидно, рН раствора в этот момент станет равен 2. При нейтрализации 99% соляной кислоты концентрация ионов H^+ понизится до $0,1 \cdot 0,01 = 0,001$ (или 10^{-3}) г-ион/л, что соответствует значению рН 3. Подобным же образом найдем, что при нейтрализации 99,9% кислоты в растворе останется всего лишь $0,1 \cdot 0,001 = 0,0001$ (или 10^{-4}) г-ион H^+ в литре, а рН раствора увеличится до 4. В момент полной нейтрализации HCl раствор содержит только NaCl и рН 7.

Прибавление к титруемому раствору избытка щелочи ведет к увеличению рН раствора. Так, если прилить 100%-ный избыток ее, то при допущении неизменности общего объема раствор становится 0,1 н. относительно NaOH. Концентрация ионов OH^- в таком растворе равна 0,1 (или 10^{-1}) г-ион/л. Отсюда найдем, что $[H^+] = 10^{-14} : 10^{-1} = 10^{-13}$, а рН 13.

При добавлении 10%-ного избытка едкого натра щелочность раствора, т. е. $[OH^-] = [NaOH]$, была бы 0,01 (или 10^{-2}) г-ион/л. Таким образом $[H^+] = 10^{-14} : 10^{-2} = 10^{-12}$, а рН 12 и т. д.

Полученные результаты сопоставлены в табл. 2 и представлены в виде кривой на рис. 51.

Из таблицы видно, что концентрация водородных ионов (соответственно рН) вначале изменяется постепенно и достигает значения 10^{-4} г-ион/л (рН 4), когда нейтрализовано 99,9% кислоты. От дальнейшего прибавления едкого натра $[H^+]$ падает скачком: на нейтрализацию последних количеств кислоты (0,1%) и от добавления такого же избытка едкого натра (0,1%) приходится изменение $[H^+]$ от 10^{-4} до 10^{-10} г-ион/л, что соответствует изменению рН на 6 единиц (от 4 до 10). Поэтому кривая титрования (см. рис. 51) около эквивалентной точки идет практически перпендикулярно оси абсцисс. Такое резкое изменение рН раствора около эквивалентной точки, вызванное добавлением одной капли рабочего раствора, называется скачком титрования (нейтрализации).

Точка на кривой титрования, соответствующая нейтральности раствора, находится как раз посредине скачка титрования. От дальнейшего прибавления избытка едкого натра ход кривой титрования

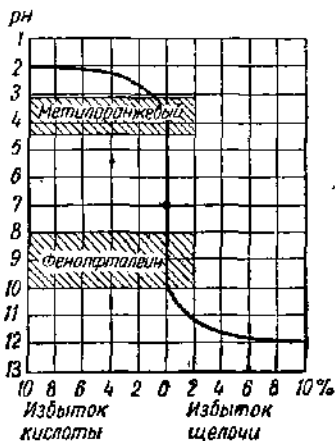


Рис. 51. Кривая титрования 0,1 н. раствора HCl 0,1 н. раствором NaOH (или обратно)

Таблица 2

Изменение $[H^+]$ и pH при титровании 0,1 н. HCl раствором NaOH

Нейтрализовано кислоты в %	$[H^+]$	pH	Характер среды
0	10^{-1}	1	Кислый
90	10^{-2}	2	»
99	10^{-3}	3	»
99,9	10^{-4}	4	»
100	10^{-7}	7	Нейтральный

Прибавлен избыток NaOH

0,1	10^{-10}	10	Щелочной
1	10^{-11}	11	»
10	10^{-12}	12	»
100	10^{-13}	13	»

изменяется вполне аналогично описанному выше (при избытке кислоты), но, разумеется, в обратном порядке. Следовательно, в случае титрования сильной кислоты щелочью (или обратно) эквивалентная точка совпадает с нейтральной точкой. Причина этого ясна: в момент эквивалентности в растворе находится только соль NaCl, образованная сильной кислотой и сильным основанием. Как известно, такие соли гидролизу не подвергаются, а потому pH раствора таких солей, как у чистой воды, равен 7.

Титрование слабой кислоты щелочью. Допустим, титруем уксусную кислоту едким натром. По мере прибавления щелочи к кислоте в растворе образуется соль CH_3COONa . Когда вся кислота будет нейтрализована, $[H^+]$ и pH раствора практически зависят только от присутствия в растворе CH_3COONa . Вследствие гидролиза этой соли раствор приобретает щелочную реакцию, а потому эквивалентная точка титрования лежит при $pH > 7$.

Для случая нейтрализации 0,1 н. раствора уксусной кислоты едким натром вычисление величин $[H^+]$ и pH приводит к результатам, приведенным в табл. 3.

Нанося на график данные таблицы, получим кривую титрования слабой кислоты сильной щелочью (рис. 52).

Анализ таблицы и кривой позволяет сделать следующие выводы.

1. Кривая титрования раствора уксусной кислоты начинается ближе к линии нейтральности (pH 7), чем кривая титрования раствора HCl, и с самого начала имеет заметный наклон к оси абсцисс.

2. Эквивалентная точка при титровании CH_3COOH не совпадает с нейтральной точкой раствора (pH 7); она лежит в части кривой, отвечающей щелочной области, а именно при pH 8,87. Это объясняется тем, что в момент эквивалентности получается раствор только CH_3COONa , pH которого равен 8,87. Следовательно, ней-

Таблица 3

Изменение $[H^+]$ и pH при титровании 0,1 н.
раствора CH_3COOH раствором $NaOH$

Нейтрализовано кислоты в %	$[H^+]$	pH	Примечание
0	$1,35 \cdot 10^{-3}$	2,87	
10	$1,60 \cdot 10^{-4}$	3,80	
50	$1,80 \cdot 10^{-5}$	4,75	
90	$2,00 \cdot 10^{-6}$	5,70	
99	$1,80 \cdot 10^{-7}$	6,75	

Нейтральная среда pH 7

99,9	$1,80 \cdot 10^{-8}$	7,73	Эквивалентное ко- личество кислоты и щелочи
100	$1,35 \cdot 10^{-9}$	8,87	

Прибавлен избыток щелочи

0,1	10^{-10}	10	
1	10^{-11}	11	
10	10^{-12}	12	

тральная точка находится выше эквивалентной точки. При титровании эквивалентная точка еще не достигнута, тогда как нейтральная точка уже оказывается перейденной.

3. Скачок pH на кривой титрования в данном случае значительно меньше, чем в случае титрования HCl ; этот скачок составляет всего 2,27 (от pH 7,73 при 0,1%-ном избытке кислоты до pH 10 при 0,1%-ном избытке щелочи). Это объясняется тем, что система $CH_3COOH - CH_3COONa$, образующаяся в процессе титрования уксусной кислоты раствором едкого натра, обладает буферным действием, т. е. свойством противодействовать изменению pH при добавлении к ней небольшого количества щелочи. В случае кислот более слабых, чем уксусная, кривая титрования их щелочью идет еще отложе, без резких изменений в эквивалентной точке. Чем слабее титруемая кислота, тем при большем pH наступает момент эквивалентности.

Титрование слабого основания сильной кислотой. Допустим, титруем водный раствор аммиака NH_4OH соляной кислотой. В результате реакции образуется соль NH_4Cl , от присутствия которой в растворе практически зависят в момент эквивалентности $[H^+]$ и pH. Вследствие гидролиза NH_4Cl раствор приобретает кислую реакцию, поэтому эквивалентная точка титрования лежит при $pH < 7$.

Для случая титрования 0,1 н. раствора аммиака соляной кислотой вычисление $[H^+]$ и pH приводит к результатам, приведенным в табл. 4.

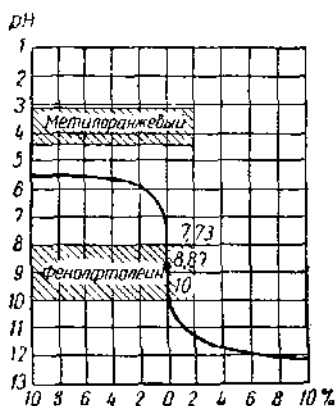


Рис. 52. Кривая титрования 0,1 н. раствора CH_3COOH 0,1 н. раствором $NaOH$ (или обратно)

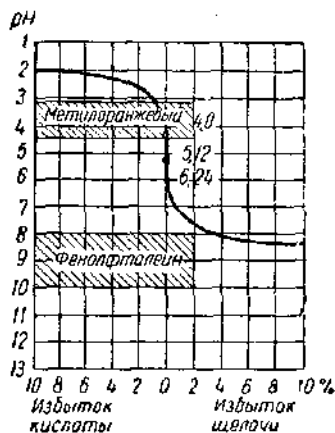


Рис. 53. Кривая титрования 0,1 н. раствора NH_4OH 0,1 н. раствором соляной кислоты (или обратно)

Анализ таблицы и кривой титрования (рис. 53) приводит к следующим выводам.

Таблица 4

Изменение $[H^+]$ и pH при титровании 0,1 н. раствора аммиака соляной кислотой

Нейтрализовано NH ₄ OH в %	[H ⁺]	pH	Примечание
0	7,50·10 ⁻¹²	11,13	
50	5,55·10 ⁻¹⁰	9,25	
90	5,00·10 ⁻⁹	8,30	
99	6,55·10 ⁻⁸	7,25	
Нейтральная среда (pH 7)			
99,9	5,55·10 ⁻⁷	6,24	Эквивалентное ко- личество щелочи и кислоты
100	7,42·10 ⁻⁸	5,12	
Прибавлен избыток кислоты			
0,1	10 ⁻⁴	4	
1	10 ⁻³	3	
10	10 ⁻²	2	

1. Эквивалентная точка не совпадает с нейтральной точкой раствора (рН 7); она лежит в кислой области (рН 5,12). Это объясняется тем, что в момент эквивалентности получается раствор только NH_4Cl , рН которого 5,12.

2. Скачок рН на кривой титрования в этом случае составляет 2,24 (от 6,24 при 0,1%-ном избытке раствора аммиака до 4 при 0,1%-ном избытке кислоты).

Титрование слабой кислоты слабым основанием или наоборот. При титровании слабой кислоты, например CH_3COOH , слабым основанием, например NH_4OH , скачок на кривой титрования (рис. 54) почти совершенно исчезает. При взаимодействии растворов названных веществ резкого изменения окраски индикаторов от одной капли кислоты или

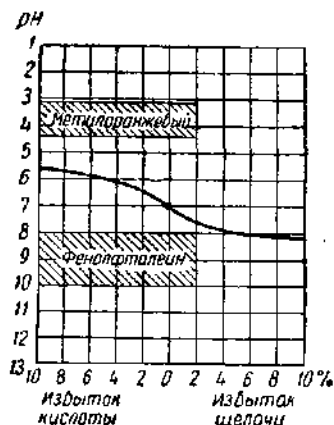


Рис. 54. Кривая титрования 0,1 н. CH_3COOH 0,1 н. раствором NH_4OH (или наоборот)

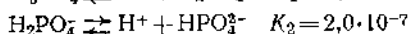
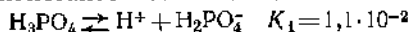
резкого изменения окраски индикаторов от одной капли кислоты или



Рис. 55. Кривая титрования многоосновной кислоты

основания не происходит, поэтому точное титрование в данном случае становится невозможным и, следовательно, на практике не применяется.

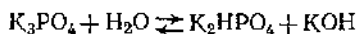
Титрование многоосновных кислот. Многоосновные кислоты, как известно, диссоциируют ступенчато. Например, ионизация H_3PO_4 протекает в три ступени, причем каждая ступень характеризуется своей константой диссоциации:



Ступенчатая диссоциация сильных кислот не оказывает влияния на характер кривых титрования, которые имеют такой же вид, как и кривые одноосновных кислот. Так, на кривых титрования HCl и H_2SO_4 наблюдается только одна точка эквивалентности.

Совершенно иначе обстоит дело при титровании слабых многоосновных кислот. В этом случае кривые титрования имеют несколько перегибов, отвечающих разным ступеням диссоциации. Например, кривая титрования фосфорной кислоты щелочью должна иметь

три точки эквивалентности и соответственно им три скачка рН (рис. 55). Однако все эти перегибы кривой недостаточно четко выражены, особенно около второй и третьей точек эквивалентности. Практически удается установить более или менее точно первую точку эквивалентности, вторая плохо выражена, а третья почти отсутствует. Это объясняется тем, что образующаяся при титровании соль K_3PO_4 подвергается гидролизу:



Вследствие этого щелочность конечного раствора очень близка к щелочности рабочего раствора КОН. Чаще всего при титровании слабой, многоосновной кислоты точки эквивалентности, соответствующие отдельным ступеням диссоциации, представляется возможным определить в том случае, когда константы диссоциации отличаются между собой не менее чем в миллион раз.

§ 131. Выбор индикатора для определения конца титрования

Применяя индикаторы для определения конца титрования в методе нейтрализации, необходимо помнить, что наступление нейтральной реакции среды, определяемое изменением цвета индикатора, не всегда совпадает с моментом эквивалентности реагирующих веществ. Очевидно, в каждом случае титрования необходимо применять такой индикатор, который изменяет свою окраску как раз при той или близкой к той концентрации водородных ионов (или рН), которая соответствует моменту эквивалентности между данной кислотой и данным основанием. В этом отношении существенное значение имеют кривые нейтрализации: точка перегиба соответствующей кривой нейтрализации показывает, какой индикатор даст более точные показания. Точка перегиба кривой должна находиться в пределах интервала перехода индикатора. По этим данным выбирают индикатор для каждого случая.

Рассмотрим три случая.

Титрование сильной кислоты щелочью. Если титровать, например, 0,1 н. раствор соляной кислоты 0,1 н. раствором едкого натра, то кривая титрования даст резкий скачок при $[H^+] = 10^{-4} - 10^{-10}$ г-ион/л (рН от 4 до 10) в избытке кислоты или щелочи до 0,1%, т. е. в пределах одной капли 0,1 н. раствора. В силу этого при титровании сильных кислот щелочами можно применять любой индикатор, зона перехода которого лежит в пределах рН от 4 до 10: метилоранжевый, метилкрасный, нейтральный красный, фенолфталеин и др. Все эти индикаторы от одной последней капли прибавляемого 0,1 н. раствора кислоты или щелочи дают резкий переход окраски.

Титрование слабой кислоты щелочью. При титровании, например, 0,1 н. раствора уксусной кислоты 0,1 н. раствором едкого на-

ра кривая титрования сдвинута в щелочную сторону, перегиб ее менее резкий и находится в пределах рН от 8 до 10. Для определения конца реакции в данном случае могут быть применены, очевидно, только те индикаторы, которые именно в этом промежутке рН меняют окраску. Из числа индикаторов, приведенных в табл. 1, такому условию отвечают: фенолфталеин с интервалом перехода окраски при рН от 8 до 10 и тимолфталеин с интервалом от 9,3 до 10,5. Метилоранжевый не подходит, так как меняет свою окраску из красной в оранжево-желтую в интервале рН от 3,1 до 4,4. Не годится и метилкрасный, так как его интервал перехода окраски находится между 4,2 и 6,2.

Титрование слабого основания сильной кислотой. При титровании, например, 0,1 н. раствора аммиака 0,1 н. раствором соляной кислоты кривая титрования, в противоположность предыдущему случаю, сдвинута в кислую сторону, перегиб ее лежит в пределах рН от 3 до 6. Для определения конца реакции в данном случае могут быть применены следующие индикаторы (из числа приведенных в табл. 1) метилоранжевый (интервал перехода от 3,1 до 4,4) и метилкрасный (от 4,4 до 6,2).

§ 132. Количество прибавляемого индикатора и порядок титрования

Точность титрования зависит не только от свойств применяемого индикатора, но и от его количества. Большая точность достигается тогда, когда индикатора прибавляют немного, не более 2 капель на 20—25 мл титруемого раствора. Начинающие впервые титровать часто приливают значительно больше индикатора, полагая, что так легче заметить конец реакции (точку эквивалентности). В действительности же получается совсем иначе. Индикатор, прибавленный в избытке, требует затраты большего количества титрующей жидкости и медленно изменяет окраску. Правда, окраска раствора получается более яркая, но перемену ее уловить значительно труднее. А нужно как раз, чтобы окраска индикатора изменялась быстро и резко. Только в таком случае легко уловить момент достижения эквивалентной точки и, следовательно, получить более точные результаты анализа.

На точность результатов анализа оказывает влияние не только количество и качество индикатора, но и порядок титрования. Например, при титровании соляной кислоты едким натром индикатором может служить фенолфталеин или метилоранжевый. Но все же лучше взять фенолфталеин. Дело в том, что если, взяв в качестве индикатора метилоранжевый, приливать к кислоте щелочь из бюретки, то переход индикатора должен произойти от розового цвета к желтому. Переход от розовой окраски к желтой воспринимается глазом с трудом и не может быть уловлен точно. Для глаза более заметен переход от желтого к розовому, поэтому титрование с метил-

оранжевым производят от щелочи к кислоте, т. е. приливают к щелочной кислоте из бюретки.

Наоборот, когда в качестве индикатора берут фенолфталеин, то удобнее титровать от кислоты к щелочи, так как при этом легче заметить окрашивание раствора в розовый цвет, чем обесцвечивание розовой окраски. Однако в этом случае порядок титрования не имеет такого большого значения, как при употреблении метилоранжевого, так как и переход окрашенного раствора в бесцветный улавливается достаточно точно.

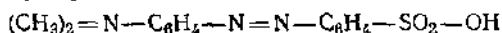
Чтобы лучше уловить изменение окраски индикатора в момент окончания титрования, рекомендуется сравнивать окраску исследуемого раствора с окраской так называемых «свидетелей». Раствор свидетеля должен иметь приблизительно тот же объем и тот же состав, что и анализируемый раствор в конце титрования. Количество капель индикатора, прибавленное в обоих случаях, должно быть также одинаковым. Исследуемый раствор в момент окончания титрования должен иметь точно такую же окраску, какую имеет раствор свидетеля.

Применение свидетеля при титровании позволяет очень легко определить момент конца нейтрализации.

§ 133. Краткие сведения о некоторых индикаторах

Число индикаторов, предложенных для метода нейтрализации, очень велико. Большинство их обычно применяется для отдельных специфических определений. Общеупотребительны лишь очень немногие, главным образом метилоранжевый и фенолфталеин. Наблюдения показывают, что результаты, полученные при помощи их, имеют большую точность. Поэтому мы остановимся подробнее на этих двух индикаторах.

Метилоранжевый. Это азокраситель — парадиметил-аминазобензолсульфо-кислота



или натриевая соль этой кислоты.

Метилоранжевый — сравнительно более сильная кислота, чем лакмус, и несколько сильнее уксусной кислоты. Его константа диссоциации $4,6 \cdot 10^{-4}$, интервал превращения в пределах рН от 3,1 до 4,4. Применяется при титровании сильных кислот и щелочей, а также слабых оснований. Для титрования слабых кислот он не годится.

В достаточно кислых растворах метилоранжевый находится в виде недиссоциированных молекул красного (розового) цвета, в нейтральной и щелочной среде — диссоциирован и окрашивает раствор в желтый цвет. Для титрования готовят раствор, содержащий 0,5 г порошка в 1 л воды. Такой раствор, хотя и очень разбавленный, имеет оранжевый цвет вследствие одновременного присутствия

В нем желтых ионов и красных молекул индикатора. При разбавлении водой диссоциация увеличивается, а раствор приобретает более желтую окраску. Для титрования берут 1—2 капли приготовленного указанным способом раствора индикатора на каждые 25 мл титруемого раствора; при употреблении же больших количеств возникает промежуточная окраска (оранжевая), которая затрудняет определение конца титрования.

Фенолфталеин. Это вещество ароматического ряда со слабыми кислотными свойствами; в нерастворенном виде имеет состав $(C_6H_4)_3(CO)_2(OH)_2$. Константа диссоциации $8 \cdot 10^{-10}$. Молекулы его бесцветны, а анионы окрашены в ярко-красный цвет.

В нейтральных, кислых и даже слабощелочных растворах фенолфталеин содержится в виде недиссоциированных молекул и не окрашивает раствора, в щелочных же растворах он диссоциирован и окрашивает раствор в красный цвет. Интервал превращения в пределах pH от 8 до 10.

Вследствие большой чувствительности к кислотам титрованию с фенолфталеином мешает присутствие уголекислоты, которую всегда в этих случаях надо удалять предварительным кипячением растворов. Фенолфталеин применяется при титровании всех кислот и сильных щелочей; для титрования слабых оснований употреблять его нельзя. В концентрированных растворах щелочей разлагается, поэтому при титровании такие растворы должны быть предварительно сильно разбавлены водой.

Для употребления обыкновенно готовят 1%-ный раствор в спирте, растворяя 1 г фенолфталеина в 100 мл 90%-ного спирта. Для титрования берут 1—2 капли индикатора на каждые 25 мл титруемого раствора.

§ 134. Приготовление рабочих титрованных растворов

Как уже было сказано, для определения количества исследуемого вещества методом объемного анализа необходимо иметь раствор, точная концентрация которого должна быть известна. Такой раствор очень легко приготовить в тех случаях, когда растворяемое вещество можно иметь в практически чистом виде. Для этого точную навеску вещества растворяют в воде, налитой в мерную колбу, и затем добавляют воду до метки. Разделив навеску взятого вещества на объем раствора в миллилитрах, находят количество растворенного вещества в 1 мл раствора, т. е. титр данного раствора.

Таким путем можно готовить титрованные растворы легко очищаемых веществ, таких, как бихромат калия $K_2Cr_2O_7$, щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, щавелевокислый натрий $Na_2C_2O_4$, бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и др. К сожалению, такой способ не всегда возможен. Как известно, большинство веществ вследствие легкой изменчивости их на воздухе (гигроскопичность, окисляемость кислородом воздуха, взаимодействие с уголекислым газом и др.) недоста-

точно чисты, а потому растворы с точным титром не могут быть приготовлены из них указанным способом. Серная кислота, например, всегда содержит воду, удалить которую очень трудно, так как кислота поглощает влагу даже из воздуха. Едкий натр всегда содержит гигроскопическую воду и некоторое количество углекислого натрия Na_2CO_3 вследствие поглощения CO_2 из воздуха. Хлористый водород употребляется всегда в виде раствора, поэтому после приготовления рабочего раствора титр его известен только приблизительно.

Из подобных веществ сначала, пользуясь грубой навеской, готовят раствор такой концентрации, которая была бы близка к требуемой нормальности, а затем точно устанавливают титр полученного раствора. Установка титра в отдельных случаях производится весовым путем. Например, для установки титра соляной кислоты определенный объем ее осаждают AgNO_3 , полученный осадок AgCl взвешивают и по количеству его определяют титр соляной кислоты.

Чаще всего установку титра растворов проводят объемным путем. Рабочим раствором, титр которого желают установить, титруют определенное (отвешенное) количество растворенного химически чистого вещества, которое по своим качествам может быть применено как исходное вещество для установки титра.

Например, титр раствора NaOH может быть установлен в результате титрования им раствора щавелевой кислоты, которая удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к исходным веществам. Титр ее может быть найден путем деления точной навески на объем раствора. Следует отметить, что при установке титра путем титрования не обязательно пользоваться исходными веществами. Например, установить титр раствора NaOH можно также путем титрования его соляной кислотой, титр которой установлен по соответствующему исходному веществу. Такой метод удобен в том отношении, что при нем уменьшается количество потребных исходных веществ и, следовательно, экономится время, затрачиваемое на их очистку. Однако он менее точен, так как погрешности, допускаемые при установке отдельных титров, при этом суммируются.

Если титр раствора определяют, исходя из навески растворенного вещества, то такой титр называют приготовленным. Если же титр определяют на основании навески другого исходного вещества, его называют установленным.

Ввиду того, что от точности титра раствора исходного вещества зависит точность установленных титров и точность результатов анализа; исходные вещества должны удовлетворять ряду требований. Исходное вещество должно:

1) легко получаться в чистом виде, состав его должен быть хорошо известен и точно соответствовать химической формуле;

2) быть устойчивым при хранении как в сухом виде, так и в виде раствора;

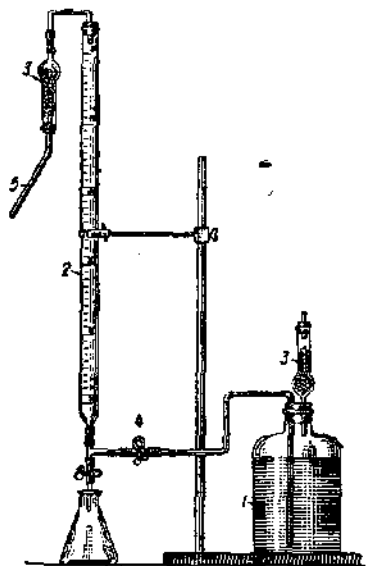
3) обладать большим молекулярным весом. Чем больше молекулярный вес, тем большую навеску вещества приходится брать для установки титра и тем меньше процент ошибки при взвешивании;

4) сравнительно легко растворяться в воде;

5) реагировать с раствором, титр которого устанавливается по строго определенному уравнению и с относительно большой скоростью.

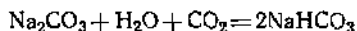
При установке титра растворов необходимо проводить не менее трех параллельных определений. Результаты определений могут расходиться не больше чем на 0,1—0,2%.

Титрованные растворы рекомендуется хранить в специальных установках (рис. 56). Подобные установки предохраняют титрованные растворы от пыли, CO_2 и влаги.



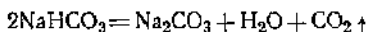
§ 135. Исходные вещества для установки титра

1. Сода Na_2CO_3 ($M = 105,99$, $\vartheta = 53$ г). Если имеющаяся в лаборатории сода недостаточно чиста, то предварительно необходимо очистить ее перекристаллизацией. Из перекристаллизованной соды готовят насыщенный раствор, охлаждают его и пропускают через него медленную струю углекислого газа. Через некоторое время из раствора начинает выкристаллизовываться кислый углекислый натрий NaHCO_3 :



Примеси, которые имелись в соде, остаются в растворе.

Осадок кислого углекислого натрия переносят на воронку Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной дистиллированной воды, отсасывают и высушивают. Высушенный NaHCO_3 путем прокаливании при $270\text{—}300^\circ\text{C}$ в платиновом тигле снова превращается в Na_2CO_3 :



Прокаливать можно в электрической печи или на песчаной бане. Прокаленный тигель с содой помещают для остывания в эксикатор.

Рис. 56. Установка для титрования:
1 — бутылка; 2 — бюретка; 3 — погло-
тительные трубки; 4 — зажим; 5 —
трубка

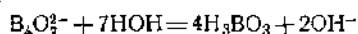
При установке титра кислоты по соде в качестве индикатора применяют метилоранжевый.

2. Бурa $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($M = 381,42$, $\vartheta = 190,71$ г). Бурa — одно из лучших веществ, применяемых для установки титра. Она легко получается в чистом виде, не гигроскопична, хорошо титруется сильными кислотами с метилкрасным, а также с метилоранжевым. Перед употреблением ее необходимо очистить перекристаллизацией. Производят это следующим образом.

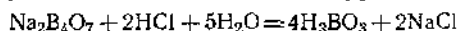
При температуре не выше 60°C готовят насыщенный водный раствор буры, который в горячем состоянии фильтруют через бумажный плоеный фильтр в стакан. Погружая стакан в холодную воду, профильтрованный насыщенный раствор постепенно охлаждают. При охлаждении из раствора выделяются кристаллы буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Чтобы получить возможно более мелкие кристаллы, раствор в стакане непрерывно помешивают стеклянной палочкой. Выпавшие кристаллы отфильтровывают через воронку Бюхнера, промывают холодной дистиллированной водой, отсасывают, отжимают между листами чистой фильтровальной бумаги, рассыпают на фильтровальной бумаге и высушивают на воздухе, время от времени перемешивая стеклянной палочкой. Высушивают до тех пор, пока кристаллы буры не перестанут прилипать к сухой стеклянной палочке.

Применение буры для установки титра раствора кислоты основано на том, что бурa как соль очень слабой борной кислоты H_3BO_3 и сильного основания NaOH легко гидролизуется и сообщает раствору щелочную реакцию:



Бурa реагирует с соляной кислотой по уравнению:



Следовательно, образующиеся при гидролизе буры свободные ионы OH^- связываются ионами H^+ прибавляемой соляной кислоты, вследствие чего гидролиз идет до конца. Количество образовавшейся щелочи будет эквивалентно количеству взятой буры.

Грамм-эквивалент буры, как следует из приведенной реакции с соляной кислотой, равен половине ее грамм-молекулярного веса, т. е. $381,42 : 2 = 190,71$ г.

Для установки титра кислоты берут навеску буры около 0,4—0,5 г.

3. Щавелевая кислота ($M = 126,07$, $\vartheta = 63,04$ г). Как исходное вещество она имеет ряд существенных недостатков: обычно загрязнена солями калия и кальция; трудно получается в чистом виде; при хранении выветривается и теряет кристаллизационную воду. Кроме того, совершенно обезвоженная щавелевая кислота весьма гигроскопична, что создает некоторые неудобства

ее применения. Растворы ее при хранении постепенно изменяют свой титр. Для установки титра рекомендуется применять только свежеперекристаллизованные препараты щавелевой кислоты. Всякий раз, когда приготавливают некоторую порцию свежеперекристаллизованной щавелевой кислоты, сразу развешивают ее на серию мелких навесок (0,2—0,3 г) и по мере необходимости употребляют их, не взвешивая снова.

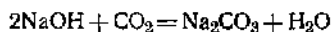
Предложено много способов очистки щавелевой кислоты. Наиболее распространен следующий довольно простой способ.

500 г продажной щавелевой кислоты растворяют в равном по весу количестве 10—15%-ного кипящего раствора соляной кислоты. Раствор охлаждают, помешивая палочкой. Выделившиеся кристаллы собирают на фильтре (фарфоровой воронке Бюхнера), промывают сначала раствором соляной кислоты, затем холодной дистиллированной водой для удаления HCl и снова перекристаллизовывают из воды один или несколько раз — в зависимости от степени загрязнения препарата. Во избежание потери кристаллизационной воды высушивание производят при обыкновенной температуре быстрым отжиманием между листами фильтровальной бумаги.

При титровании в качестве индикатора применяют фенолфталеин.

§ 136. Приготовление приблизительно 0,1 н. раствора едкого натра (NaOH; $M = 40$; $\mathcal{E} = 40$ г)

Для количественного определения кислот нужно иметь титрованный рабочий раствор едкого натра NaOH [можно КОН, иногда и Ba(OH)₂]. Установить нормальность едкого натра отвешиванием точной навески невозможно, так как он очень гигроскопичен и легко притягивает влагу, также поглощает углекислый газ, образуя с ним углекислый натрий и воду:



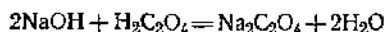
Следовательно, как бы ни был чист едкий натр, он всегда содержит более или менее значительную примесь углекислого натрия и воды. Поэтому вначале готовят раствор едкого натра приблизительно необходимой концентрации, а затем, когда вещество вполне растворилось и раствор хорошо перемешан, устанавливают нормальность раствора на основании его реакции с точной навеской другого вещества, которое по своим свойствам может служить исходным веществом.

Обычно для работы употребляют 0,1 н. раствор NaOH. Для приготовления 1 л такого раствора надо было бы взять $40 \cdot 0,1 = 4$ г его. Но так как NaOH содержит примеси Na₂CO₃ и воды, его отвешивают на технических весах несколько больше — около 5 г. Отвешенное количество NaOH обмывают дистиллированной водой, чтобы удалить имеющийся на поверхности углекислый натрий. Для этой цели навеску помещают в склянку емкостью 1100—1200 мл,

приливают туда 20—30 мл дистиллированной воды и эту воду сейчас же выливают.

Указанную операцию необходимо проводить быстро, чтобы успел раствориться только наружный слой препарата. Затем приливают из измерительного цилиндра 1 л прокипяченной и охлажденной без доступа CO_2 дистиллированной воды и растворяют NaOH . Приготовленный раствор сохраняют, плотно закрыв склянку резиновой пробкой.

Нормальность едкого натра устанавливают различными способами. Чаще всего ее определяют по щавелевой кислоте, которая реагирует с едким натром по уравнению:



Поскольку в данном уравнении щавелевая кислота реагирует с двумя молекулами NaOH , ее грамм-эквивалент равен половине грамм-молекулярного веса, т. е. $126,07 : 2 = 63,04$ г, а 0,1 г-эква будет $63,04 \cdot 0,1 = 6,304$ г.

Для определения нормальности 0,1 н. раствора NaOH необходимо иметь раствор щавелевой кислоты приблизительно такой же концентрации. Если нужно приготовить точно 0,1 н. раствор кислоты, то приходится отвешивать строго определенное количество, а именно 0,1 г-эква (т. е. 6,304 г). Если не стремятся получить строго 0,1 н. раствор, то отвешивают хотя и точно, но произвольное количество щавелевой кислоты, приближающееся к 6,304 г.

Отвешенное количество переносят в воронку с возможно более широким просветом и коротким носиком, которая вставлена в мерную колбу емкостью 1 л. Вещество постепенно смывают в колбу из промывалки дистиллированной водой, дают ему вполне раствориться и доводят раствор водой (из пипетки) до метки. После этого, закрыв колбу пробкой, хорошо перемешивают раствор. Таким образом, зная количество отвешенного вещества, вычисляют его нормальность.

Положим, что щавелевой кислоты отвешено для приготовления 1 л раствора 6,1740 г; вычислим нормальность этого раствора. Напомним, что нормальность указывает число грамм-эквивалентов или долю грамм-эквивалента растворенного вещества в 1 л раствора. Так как грамм-эквивалент щавелевой кислоты равен 63,04 г, то навеска 6,1740 г составляет какую-то долю от этой величины, а именно: $\frac{6,1740}{63,04} = 0,0980$. Следовательно, приготовленный раствор 0,0980 н.

При титровании раствора едкого натра щавелевой кислотой в качестве индикатора применяют фенолфталеин. В коническую колбу на 100—200 мл отмеривают пипеткой 20 мл раствора щавелевой кислоты. Затем прибавляют 2—3 капли раствора фенолфталеина и, поместив колбу на белую бумагу, начинают осторожно приливать из бюретки раствор едкого натра, постоянно помешивая.

Первые порции приливаемой щелочи не будут оказывать никакого видимого действия на раствор. Затем начинает появляться окраска, которая при взбалтывании исчезает. К концу титрования исчезновение окраски происходит медленнее; наконец, раствор сохраняет розовый оттенок. Это указывает на конец титрования. Если эта окраска быстро исчезает, надо прибавить еще одну каплю раствора NaOH.

Титрование считается оконченным, если розовая окраска сохраняется по крайней мере 1 мин. В дальнейшем розовая окраска может исчезнуть. Это зависит от поглощения углекислого газа из воздуха, который, растворяясь в жидкости, нейтрализует получившийся в ней небольшой избыток щелочи и обесцвечивает раствор. Титрование повторяют два-три раза и берут среднее арифметическое из сделанных отсчетов. Колебания отдельных отсчетов при точной работе не должны превышать 0,5%.

Пример. Допустим, что при титровании 20 мл 0,0980 н. раствора щавелевой кислоты израсходовано раствора NaOH (в мл):

первое титрование	—	21,32
второе	»	— 21,38
третье	»	— 21,34
среднее	—	21,35

После титрования вычисляют нормальность и титр раствора едкого натра:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{V \cdot N}{V_1} = \frac{20 \cdot 0,0980}{21,35} = 0,0918 \text{ н.};$$

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{Э \cdot N}{1000} = \frac{40 \cdot 0,0918}{1000} = 0,003672 \text{ г/мл.}$$

Те же расчеты можно сделать и иначе. Мы отвесили 6,1740 г щавелевой кислоты и приготовили из нее 1 л раствора; поэтому

$$T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 6,1740 : 1000 = 0,006174 \text{ г/мл.}$$

Для титрования взято 20 мл приготовленного раствора щавелевой кислоты, в которых находилось $0,006174 \cdot 20 = 0,12348 \text{ г}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Грамм-эквивалентные веса щавелевой кислоты и едкого натра равны соответственно 63,04 г и 40 г. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{ll} 40 \text{ г NaOH} & \text{нейтрализуют } 63,04 \text{ г } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \\ x \text{ г NaOH} & \text{»} \quad 0,12348 \text{ г } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}. \end{array}$$

Отсюда

$$x = \frac{40 \cdot 0,12348}{63,04} = 0,078382 \text{ г NaOH.}$$

Это количество NaOH находилось в 21,35 мл раствора; следовательно, титр будет:

$$T_{\text{NaOH}} = 0,078382 : 21,35 = 0,003672 \text{ г/мл.}$$

Нормальность раствора NaOH вычислим по формуле:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{T_{\text{NaOH}} \cdot 1000}{\mathcal{E}_{\text{NaOH}}} = \frac{0,003672 \cdot 1000}{40} = 0,0918 \text{ н.}$$

§ 137. Приготовление приблизительно 0,1 н. раствора соляной кислоты (HCl; $M = 36,47$; $\mathcal{E} = 36,47 \text{ г}$)

Для количественного определения щелочей необходимо иметь титрованный рабочий раствор кислоты, например соляной или серной. Определить нормальность этих кислот отвешиванием невозможно. Как бы точно мы ни отвесили концентрированную кислоту, мы не будем знать истинного ее количества, так как концентрированная соляная кислота всегда выделяет газообразный HCl, а серная кислота очень гигроскопична и всегда содержит воду. Поэтому вначале готовят раствор кислоты приблизительно нужной концентрации, а затем уже устанавливают ее нормальность.

Из всех сильных кислот чаще всего пользуются соляной. Титрованные ее растворы пригодны во всех случаях анализа щелочей. Химически чистая соляная кислота поступает в продажу в виде 37%-ного раствора хлористого водорода. Чтобы приготовить, например, приблизительно 0,1 н. раствор путем разбавления такой кислоты, необходимо более или менее точно знать исходную концентрацию. Ее можно установить, измерив плотность ареометром.

Определив плотность, находят по таблице (приложение 2) концентрацию HCl, ему соответствующую. Зная процентное содержание HCl, легко вычислить и количество концентрированной соляной кислоты, которое необходимо взять на 1 л воды для получения приблизительно 0,1 н. раствора.

Положим плотность концентрированной кислоты 1,19. По таблице находим ее процентную концентрацию: 37,23%.

Чтобы приготовить 1 л 0,1 н. раствора соляной кислоты, надо взять 3,647 г HCl. Рассчитаем, сколько граммов концентрированной кислоты надо взять, чтобы иметь 3,647 г HCl.

Составим пропорцию:

$$\begin{array}{lcl} \text{в } 100 \text{ г концентрированной кислоты содержится } 37,23 \text{ г HCl,} \\ \text{в } x \text{ г} & & \text{3,647 г HCl.} \end{array}$$

Отсюда

$$x = \frac{100 \cdot 3,647}{37,23} = 9,8 \text{ г.}$$

Так как кислоты обычно не отвешивают, а отмеряют их объем, то от весовых единиц нужно перейти к объемным:

1,19 г HCl (плотность 1,19) соответствуют 1 мл раствора,

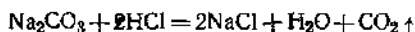
9,8 г HCl (плотность 1,19) соответствуют y мл.

Отсюда

$$y = \frac{1 \cdot 9,8}{1,19} = 8,24 \text{ мл.}$$

Следовательно, для приготовления 1 л 0,1 н. раствора HCl нужно взять 8,24 мл соляной кислоты (плотность 1,19). Обычно отмеривают (мензуркой) немного больше, примерно 9 мл, и разбавляют водой до 1 л. Полученный таким путем раствор является приблизительно 0,1 н. Титр и нормальность его должны быть установлены.

1. Установка титра и нормальности HCl при помощи соды. Установить нормальность соляной кислоты можно с помощью соды как исходного вещества. Расчет ведут, исходя из уравнения:



Видно, что грамм-эквивалент соды равен половине ее грамм-молекулярного веса, т. е. $105,99 : 2 = 53$ г.

Поскольку рабочий раствор кислоты, нормальность которого требуется установить, приблизительно 0,1 н., нужно, чтобы раствор соды был также приблизительно 0,1 н. Следовательно, для приготовления 1 л 0,1 н. раствора соды надо взять $53 \cdot 0,1 = 5,3$ г Na_2CO_3 , а для 250 мл 0,1 н. раствора нужно отвесить $5,3 : 4 = 1,325$ г.

Отвешивают на аналитических весах точную навеску соды, переносят ее в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, доливают раствор водой до метки и тщательно перемешивают.

Нормальность раствора рассчитывают по отвешенному количеству Na_2CO_3 . Пипеткой отбирают 20 мл раствора соды, вносят в коническую колбу, прибавляют 2—3 капли раствора метилоранжевого и титруют из бюретки приготовленным приблизительно 0,1 н. раствором HCl. Кислоту в колбу приливают до тех пор, пока от одной капли в желтой жидкости не появится оттенок оранжево-красного цвета. Первое титрование, как всегда, ориентировочное. Из последующих трех сходных титрований выводят среднее и по нему вычисляют нормальность соляной кислоты.

Пример. На аналитических весах отвесили 1,2982 г соды и растворили в дистиллированной воде в мерной колбе на 250 мл. Следовательно,

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1,2982 \cdot 4}{53} = 0,0980 \text{ н.,}$$

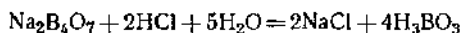
$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1,2982 : 250 = 0,005193 \text{ г/мл.}$$

При титровании на 20 мл раствора соды в среднем было израсходовано, к примеру, 18,81 мл раствора соляной кислоты:

$$N_{\text{HCl}} = \frac{20 \cdot 0,0980}{18,81} = 0,1042 \text{ н.},$$

$$T_{\text{HCl}} = \frac{36,47 \cdot 0,1042}{1000} = 0,003799 \text{ г/мл.}$$

2. Установка титра и нормальности раствора HCl по буре. Нормальность и титр рабочего раствора HCl можно установить, пользуясь в качестве исходного вещества бурой. Как уже указывалось, бура реагирует с соляной кислотой по уравнению:



Из уравнения реакции вытекает, что грамм-эквивалент буры равен половине ее грамм-молекулярного веса, т. е. $381,42 : 2 = 190,71 \text{ г.}$

Следовательно, для приготовления 1 л 0,1 н. раствора нужно взять $190,71 \cdot 0,1 = 19,071 \text{ г.}$, а на 250 мл $19,071 : 4 = 4,7680 \text{ г.}$ буры.

Отвесив на аналитических весах около 5 г буры, тщательно перепосят взятую навеску в хорошо вымытую мерную колбу на 250 мл и растворяют ее в горячей воде. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры и доливают холодную дистиллированную воду до метки. После этого колбу закрывают пробкой и раствор тщательно перемешивают. Нормальность приготовленного раствора буры легко рассчитать по взятой навеске.

Приступая к титрованию, отмеривают пипеткой 25 мл приготовленного раствора буры, переносят в чистую коническую колбу, прибавляют 1—2 капли раствора метилоранжевого и титруют рабочим раствором соляной кислоты до слабо-розовой окраски. Титрование нужно повторить еще 1—2 раза и из сходящихся результатов взять среднее.

П р и м е р. Предположим, что на аналитических весах отвесили 4,6832 г буры, растворили ее в дистиллированной воде в мерной колбе на 250 мл. Нормальность раствора:

$$N_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{4,6832 \cdot 4}{190,71} = 0,0982 \text{ н.}$$

На титрование 25 мл раствора буры пошло в среднем 24,8 мл раствора соляной кислоты. На основании полученных данных вычислим нормальность и титр соляной кислоты:

$$N_{\text{HCl}} = \frac{25 \cdot 0,0982}{24,8} = 0,0990 \text{ н.},$$

$$T_{\text{HCl}} = \frac{36,47 \cdot 0,0990}{1000} = 0,003610 \text{ г/мл.}$$

Для приготовления рабочих титрованных растворов в лабораторной практике часто применяют так называемые *фиксаналы* («стандарт-титры»), представляющие собой запаянные в стеклянную ампулу точно отвешенные количества реактива, необходимого для получения 1 л точно 0,1 или 0,01 н. раствора. Применение фиксаналов весьма целесообразно. Приготовление из них титрованных растворов сводится к тому, чтобы, вскрыв ампулу, количественно перенести содержимое ее в литровую мерную колбу и разбавить водой до метки.

§ 138. Примеры алкалиметрических и ацидиметрических определений

✓ 1. Определение едкого натра NaOH ($M = 40$; $\vartheta = 40$ г). Едкие щелочи довольно быстро поглощают из воздуха CO_2 и H_2O , поэтому их взвешивают в стакане с притертой пробкой. Исследуемый кусок NaOH крупно толкут в фарфоровой ступке, высыпают в стеклянную банку и отвешивают навеску. Измельчать едкие щелочи надо осторожно, так как они разрушительно действуют на органические вещества и, попадая на тело, причиняют ожоги. Во избежание несчастного случая эту операцию нужно проводить в предохранительных очках и не следует слишком наклоняться над ступкой.

Допустим, что навеска оказалась равной 1,0032 г. Ее переносят в колбу на 250 мл, растворяют и разбавляют дистиллированной водой до метки. Отбирают пипеткой 20 мл полученного раствора в коническую колбу, прибавляют 1—2 капли метилоранжевого и титруют 0,0990 н. раствором HCl до появления слабо-розовой окраски.

Положим, что в среднем из трех определений израсходовано 19,4 мл раствора HCl.

Вычисление концентрации щелочи:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{0,990 \cdot 19,4}{20} = 0,0960 \text{ н.}$$

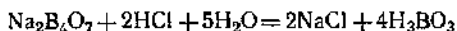
Иначе говоря, во взятой навеске (1,0032 г) содержится:

$$\frac{40 \cdot 0,0960}{4} = 0,960 \text{ г NaOH.}$$

Отсюда содержание в процентах:

$$\frac{0,960 \cdot 100}{1,0032} = 95,69\% \text{ NaOH.}$$

2. Определение буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в продажном препарате ($M = 381,42$; $\vartheta = 190,71$ г). Бура реагирует с соляной кислотой по уравнению:



Отвешивают на аналитических весах приблизительно 5 г буры, переносят в колбу на 250 мл и растворяют в горячей дистиллированной воде. Полученный раствор разбавляют водой, охлаждают до комнатной температуры, доводят водой до метки и затем тщательно перемешивают. В колбу для титрования отбирают пипеткой 25 мл раствора буры, добавляют 1 — 2 капли метилоранжевого и титруют 0,0987 н. раствором HCl до появления не исчезающего слабо-розового окрашивания.

П р и м е р. Пусть отвешено 4,7840 г буры и из нее приготовлено 250 мл раствора. На титрование 25 мл приготовленного раствора буры было израсходовано 24,4 мл 0,0987 н. раствора HCl. Нормальность раствора буры:

$$N_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,0987 \cdot 24,4}{25} = 0,0963 \text{ н.}$$

Следовательно, во взятой навеске (4,7840 г) содержится:

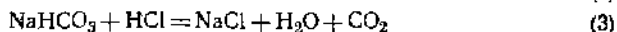
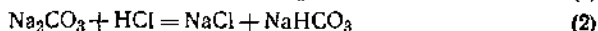
$$\frac{190,71 \cdot 0,0963}{4} = 4,591 \text{ г } \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}.$$

В процентах это составит:

$$\frac{4,591 \cdot 100}{4,7840} = 95,96\% \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}.$$

3. Определение едких и углекислых щелочей при совместном их присутствии. В практике часто приходится определять едкие и углекислые щелочи, когда они находятся в смеси друг с другом. Например, в продажных сортах едкого натра (каустической соды) может быть примесь углекислого натрия. Определение осуществляют двумя методами.

Первый метод основан на последовательном титровании анализируемого раствора кислотой сначала с фенолфталеином, а затем с метилоранжевым. Протекают следующие реакции:



При титровании с фенолфталеином кислота расходуется на нейтрализацию всего NaOH и на превращение Na_2CO_3 в NaHCO_3 по уравнению (2). При титровании же с метилоранжевым кислота затрачивается только на нейтрализацию NaHCO_3 по уравнению (3). Количество кислоты, израсходованной на превращение Na_2CO_3 в NaHCO_3 по уравнению (2) и на нейтрализацию NaHCO_3 по уравнению (3), должно быть одинаковым. Поэтому, вычитая из объема кислоты, прилитой первый раз, объем ее, затраченный при титровании с метилоранжевым, мы находим объем кислоты, затраченный на нейтрализацию NaOH. Отсюда вычисляем количество NaOH.

Удвоив объем кислоты, израсходованной при титровании с метилоранжевым, получим объем ее, пошедший на реакцию с Na_2CO_3 . Отсюда находим количество Na_2CO_3 .

Ход определения. Точно отвешивают на аналитических весах (в бюксе) около 1 г продажного едкого натра, осторожно переносят в мерную колбу на 250 мл и растворяют в дистиллированной воде, не содержащей CO_2 . Раствор доливают до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Отмеривают пипеткой в коническую колбу определенный объем приготовленного раствора, приливают к нему 1 — 2 капли фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором HCl до исчезновения красной окраски от одной капли ее. Объем израсходованной кислоты записывают в лабораторный журнал. Затем в тот же раствор прибавляют 1 — 2 капли метилоранжевого и продолжают титрование до появления не исчезающей слабо-розовой окраски. Объем израсходованной HCl также заносят в лабораторный журнал. Титрование рекомендуется повторить 1 — 2 раза и из отсчетов (для каждого индикатора отдельно) взять средний.

В ы ч и с л е н и е. Допустим, что взяли 1,0319 г едкого натра с примесью углекислого натрия и растворили в воде в мерной колбе на 250 мл. Получился приблизительно 0,1 н. раствор. На титрование 25 мл раствора израсходовано в среднем из трех сходных титрований 0,0988 н. HCl :

в присутствии фенолфталеина 23,9 мл,

в присутствии метилоранжевого 0,9 мл.

Следовательно, на титрование NaOH пошло:

$$23,9 - 0,9 = 23 \text{ мл HCl},$$

а на титрование Na_2CO_3 пошло:

$$0,9 \cdot 2 = 1,8 \text{ мл HCl}.$$

Найдя таким образом объемы HCl , израсходованные на титрование Na_2CO_3 и NaOH , можно легко вычислить и процентное содержание последних в анализируемом образце. С этой целью пересчитывают титр рабочего раствора HCl отдельно по Na_2CO_3 и по NaOH :

$$T_{0,0988 \text{ н. HCl/Na}_2\text{CO}_3} = \frac{53 \cdot 0,0988}{1000} = 0,005236 \text{ г/мл},$$

$$T_{0,0988 \text{ н. HCl/NaOH}} = \frac{40 \cdot 0,0988}{1000} = 0,003953 \text{ г/мл}.$$

Таким образом, в 25 мл нашего раствора находилось:

$$0,005236 \cdot 1,8 = 0,009425 \text{ г Na}_2\text{CO}_3,$$

$$0,003953 \cdot 23 = 0,090919 \text{ г NaOH}.$$

В 1,0319 г анализируемого образца, т. е. в 250 мл раствора, содержится:

$$\frac{0,009425 \cdot 250}{25} = 0,09425 \text{ г Na}_2\text{CO}_3,$$

$$\frac{0,090919 \cdot 250}{25} = 0,90919 \text{ г NaOH},$$

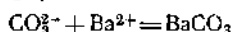
или в процентах:

$$\frac{0,09425 \cdot 100}{1,0319} = 9,13\% \text{ Na}_2\text{CO}_3,$$

$$\frac{0,90919 \cdot 100}{1,0319} = 88,10\% \text{ NaOH}.$$

Рассмотренный нами метод совместного определения едкой и углекислой щелочи при помощи двух индикаторов недостаточно точен, однако им часто пользуются, особенно в заводской практике. Одним из условий при работе этим методом является медленное приливание раствора HCl к анализируемому раствору. При быстром приливании HCl до обесцвечивания фенолфталеина может прореагировать и часть NaHCO_3 .

Второй метод несколько сложнее предыдущего, но дает более точные результаты. Сущность его такова. Сначала в одной порции смеси щелочи с углекислым натрием определяют общее содержание NaOH и Na_2CO_3 титрованием 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии метилоранжевого. Затем к другой порции приливают небольшой избыток раствора хлористого бария и тем самым полностью осаждают Na_2CO_3 (точнее ионы CO_3^{2-}) по уравнению:



Оставшийся в растворе NaOH титруют кислотой в присутствии фенолфталеина до его обесцвечивания. По объему кислоты, израсходованному на титрование, вычисляют количество NaOH. Разница между затраченными объемами кислоты в первом и во втором случаях соответствует количеству кислоты, пошедшей на титрование Na_2CO_3 . Отсюда вычисляют количество Na_2CO_3 , содержащейся в исследуемом веществе.

Так же, как и в предыдущем случае, готовят 250 мл приблизительно 0,1 н. раствора исследуемого вещества. К 25 мл приготовленного раствора прибавляют 1 — 2 капли метилоранжевого и титруют соляной кислотой до появления слабо-розового оттенка.

Допустим, что в среднем из трех титрований израсходовано 25,6 мл 0,0988 н. раствора HCl. Берут еще один такой же объем (25 мл) анализируемого раствора, прибавляют к нему 10 мл 1 н. раствора BaCl_2 и 1 — 2 капли фенолфталеина. Не фильтруя, о ч е н ь м е д л е н н о титруют мутную красную жидкость соляной кислотой до обесцвечивания. Предположим, что израсходовано в среднем 24 мл 0,0988 н. HCl.

Таким образом, на нейтрализацию NaOH израсходовано 24 мл, а на долю Na_2CO_3 приходится:

$$25,6 - 24 = 1,6 \text{ мл } 0,0988 \text{ н. HCl.}$$

В дальнейшем все расчеты ведут точно так же, как было указано для первого метода.

4. Определение жесткости воды. Жесткость воды зависит от содержания в ней растворимых солей кальция и магния. Различают *устраняемую*, или временную, и *постоянную* жесткость воды. Устраняемая жесткость обусловлена наличием в воде кислых углекислых солей кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. При кипячении воды растворимые соли переходят в нерастворимые, которые осаждаются, и жесткость устраняется:



Постоянная жесткость обусловлена присутствием в воде сернокислых и хлористых солей кальция и магния (CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2).

Сернокислые и хлористые соли в кипящей воде не изменяются и остаются в растворе, а потому этим путем постоянная жесткость воды не может быть устранена.

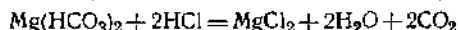
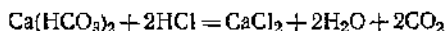
Сумма временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость воды.

Жесткость до последнего времени выражали в условных единицах, называемых *градусами жесткости*. В разных странах эти единицы были различными. В СССР градус жесткости соответствовал содержанию в воде солей кальция и магния в количестве, эквивалентном 10 мг/л СаО. В настоящее время жесткость воды выражается числом миллиграмм-эквивалентов растворимых солей кальция и магния в 1 л воды (ГОСТ 6055—51).

Жесткость воды может колебаться в широких пределах. По величине жесткости вода характеризуется следующим образом:

до 4 мг-эква/л — мягкая,
от 4 до 8 мг-эква/л — средней жесткости,
от 8 до 12 мг-эква/л — жесткая,
выше 12 мг-эква/л — очень жесткая.

Устраняемую жесткость определяют титрованием 100 — 200 мл испытуемой воды раствором минеральной кислоты в присутствии 2 — 3 капель метилоранжевого. Реакции:



Момент окончания реакции определяется при помощи «свидетеля». Для приготовления последнего к 100—200 мл дистиллированной воды прибавляют такое же, как в основном опыте, количество

метилоранжевого и столько капель кислоты, чтобы произошло очень слабое, но заметное порозовение раствора. Число затраченных капель кислоты необходимо записать. При титровании окраску исследуемого раствора доводят до такого оттенка, как и у «свидетеля». Титрование повторяют 2—3 раза и из полученных данных берут среднее.

Допустим, что на титрование 200 мл водопроводной воды затрачено 6,72 мл 0,1042 н. раствора соляной кислоты, а на приготовление «свидетеля» — 4 капли HCl, причем объем одной капли равен 0,03 мл. Следовательно, в действительности на титрование 200 мл воды пошло $6,72 - 4 \cdot 0,03 = 6,6$ мл HCl. Поэтому на титрование 1 л воды должно быть затрачено:

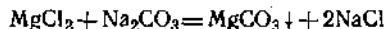
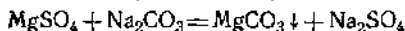
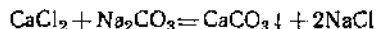
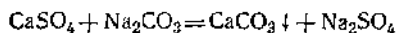
$$6,6 \cdot 5 = 33 \text{ мл раствора HCl.}$$

В ы ч и с л е н и е. В 1 л раствора содержится 0,1042 г-экв HCl, а в 1 мл — 0,1042 мг-экв. Всего на титрование $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, содержащихся в 1 л воды, затрачено:

$$0,1042 \cdot 33 = 3,439 \text{ мг-экв HCl.}$$

Очевидно, такое же количество миллиграмм-эквивалентов этих солей содержится в 1 л водопроводной воды, т. е. устранимая жесткость воды равна 3,439 мг-экв/л.

Определение постоянной жесткости основано на осаждении солей щелочноземельных металлов избытком титрованного раствора Na_2CO_3 . Реакции:



Практически поступают следующим образом. Для каждого титрования берут 100—200 мл исследуемой воды, прибавляют к ней 20 мл рабочего раствора Na_2CO_3 и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. К сухому остатку прибавляют немного дистиллированной воды, свободной от CO_2 . Осадок отфильтровывают через маленький фильтр, промывают несколько раз дистиллированной водой, свободной от CO_2 , и титруют фильтрат вместе с промывными водами кислотой в присутствии метилоранжевого. Отсюда легко вычислить количество Na_2CO_3 , пошедшее на осаждение CaCO_3 и MgCO_3 .

В ы ч и с л е н и е. Допустим, что на 200 мл исследуемой воды израсходовано 20 мл 0,0978 н. раствора Na_2CO_3 . При обратном титровании пошло 16,5 мл 0,0996 н. раствора HCl. Объем раствора прореагировавшей Na_2CO_3 с HCl:

$$V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{16,5 \cdot 0,0996}{0,0978} = 16,8 \text{ мл.}$$

Следовательно, с солями кальция и магния прореагировало $20 - 16,8 = 3,2$ мл раствора Na_2CO_3 . При пересчете на 1 л воды получится:

$$3,2 \cdot 5 = 16 \text{ мл раствора } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

Отсюда постоянная жесткость, рассчитанная как в предыдущем определении, будет:

$$0,0978 \cdot 16 = 1,565 \text{ мг-экв/л}$$

5. Определение аммиака в водных растворах. Приступая к определению процентного содержания аммиака в растворе, необходимо хотя бы приблизительно знать его концентрацию. С этой целью с помощью ареометра измеряют плотность анализируемого раствора и устанавливают концентрацию (приложение 4). Затем рассчитывают, какое количество его необходимо взять для приготовления раствора приблизительно той же концентрации, что и рабочий раствор кислоты.

Отвесив в закрытом бюксе соответствующее количество анализируемого раствора аммиака, переносят навеску в мерную колбу, разбавляют дистиллированной водой до метки и хорошо перемешивают. Из раствора пипеткой отбирают 25 мл, прибавляют 2—3 капли метилоранжевого и титруют рабочим раствором соляной кислоты.

П р и м е р. Допустим, требуется определить процентное содержание аммиака в растворе, плотность которого равна 0,914. Имеющийся рабочий раствор кислоты приблизительно 0,1 н. Чтобы приготовить раствор аммиака той же концентрации, предварительно рассчитывают, какое количество 100% NH_3 надо взять на 1 л раствора.

Так как $\mathcal{E}_{\text{NH}_3} = M_{\text{NH}_3} = 17$ г, то 0,1 н. его раствор должен содержать 1,7 г NH_3 в 1 л. Из приложения 4 видно, что раствор аммиака плотностью 0,914 содержит 23,68% NH_3 .

На основании этого рассчитывают соответствующий объем концентрированного раствора аммиака, который после разбавления водой до метки даст 0,1 н. раствор.

Если в 100 г раствора содержится 23,68 г NH_3 , то 1,7 г NH_3 должно содержаться в 7,2 г. Следовательно, для получения 1 л 0,1 н. раствора надо взять 7,2 г, или в объемных единицах:

$$7,2 : 0,914 = 7,9 \text{ мл концентрированного раствора аммиака.}$$

В бюкс наливают около 5 мл дистиллированной воды и взвешивают на аналитических весах. Вливают сюда из бюретки 7,9 мл концентрированного раствора аммиака, закрывают бюкс пробкой и вновь взвешивают. Предположим, что навеска раствора аммиака оказалась равной 7,1850 г. Разбавив содержимое бюкса водой до 1 л, приступают к титрованию.

Допустим, на 25 мл разбавленного раствора аммиака затрачено в среднем из трех определений 24,9 мл 0,0988 н. раствора соляной кислоты.

В ы ч и с л е н и е. Нормальность раствора аммиака:

$$N_{\text{NH}_3} = \frac{0,0988 \cdot 24,9}{25} = 0,0984 \text{ н.}$$

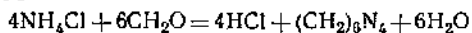
Следовательно, во взятой навеске содержится:

$$17 \cdot 0,0984 = 1,6728 \text{ г NH}_3.$$

Процентное содержание NH_3 в пробе:

$$\frac{1,6728 \cdot 100}{7,1850} = 23,28\%.$$

6. Определение аммиака в солях аммония формальдегидным методом. Способ определения основан на том, что аммонийные соли, реагируя с водным раствором формальдегида (формалином), образуют гексаметиленetetрамин (уротропин) и свободную кислоту в количестве, эквивалентном взятой аммонийной соли. Реакция протекает по уравнению:



Выделившуюся кислоту оттитровывают едкой щелочью в присутствии фенолфталеина. Пошедшее на титрование количество щелочи точно соответствует количеству аммонийной соли.

Раствор формальдегида обычно содержит небольшое количество муравьиной кислоты (HCOOH). Поэтому его рекомендуется предварительно нейтрализовать щелочью по фенолфталеину до бледно-розовой окраски и этот раствор уже использовать для дальнейшей работы.

Х о д о п р е д е л е н и я . Исследуемый раствор аммонийной соли в мерной колбе на 200 или 250 мл доводят до метки дистиллированной водой и содержимое колбы перемешивают. Отмеривают из бюретки 8 мл водного раствора формальдегида в колбу для титрования, прибавляют 2 капли фенолфталеина и несколько капель щелочи до бледно-розового окрашивания. К нейтрализованному формальдегиду прибавляют 20 мл исследуемого раствора и оставляют стоять одну минуту (раствор обесцвечивается), затем титруют раствором щелочи до бледно-розового цвета.

В ы ч и с л е н и е. Количество аммиака в граммах рассчитывают по формуле:

$$g_{\text{NH}_3} = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot \vartheta_{\text{NH}_3} \cdot V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}} \cdot 1000}.$$

Для вычисления процентного содержания аммиака умножают g_{NH_3} на 100 и делят на величину навески соли.

7. Определение серной кислоты. Серную кислоту титруют рабочим раствором щелочи. Имеющийся титрованный раствор щелочи 0,0918 н. Для приготовления раствора кислоты приблизительно той же концентрации предварительно рассчитывают количест-

во 100%-ной H_2SO_4 , необходимое для приготовления определенного объема ее, например 250 мл.

Грамм-эквивалент серной кислоты равен $98,09 : 2 = 49,05$ г. Следовательно, на приготовление 250 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 пойдет:

$$\frac{49,05 \cdot 0,1}{4} = 1,226 \text{ г } 100\% \text{-ной } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

При помощи ареометра определяют плотность анализируемой кислоты и по таблице (см. приложение 2) находят приблизительное процентное содержание ее. Определение плотности жидкости ареометром производится следующим образом. Испытуемую жидкость помещают в высокий цилиндр. Осторожно опускают ареометр в жидкость, следя за тем, чтобы он свободно плавал и не касался стенок цилиндра. Отсчет производят по шкале ареометра: значение деления шкалы, совпадающее с уровнем жидкости, показывает плотность.

Предположим, что плотность серной кислоты равна 1,8. Находят по таблице весовой процент серной кислоты. Он оказывается равным 86,92%. На основании этого рассчитывают соответствующий объем концентрированной кислоты, который после доливания воды до метки даст 0,1 н. раствор.

Если в 100 г анализируемой кислоты содержится 86,92 г H_2SO_4 , то 1,226 г должно содержаться в 1,41 г. Следовательно, для получения 0,1 н. раствора надо взять 1,41 г, или в объемных единицах:

$$\frac{1,41}{1,8} = 0,78 \text{ мл } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ плотностью } 1,8.$$

В бюкс вливают около 1 мл анализируемой кислоты, закрывают его пробкой и точно взвешивают на аналитических весах.

Предположим, что масса анализируемой пробы 1,3716 г. Из навески приготавливают в мерной колбе 250 мл раствора. С этой целью переносят взятую навеску в колбу, доливают дистиллированную воду до метки и хорошо перемешивают. 20 или 25 мл полученного раствора переносят пипеткой в колбу для титрования, добавляют 1—2 капли раствора метилоранжевого и титруют раствором щелочи до перехода розовой окраски в желтую. По результатам титрования производят расчет.

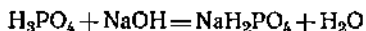
Вычисление. Количество кислоты в граммах рассчитывают по формуле:

$$g_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot \vartheta_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}} \cdot 1000},$$

где V_{NaOH} — объем щелочи (в мл), пошедший на титрование исследуемого раствора серной кислоты.

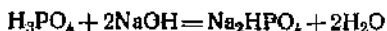
Для вычисления процентного содержания серной кислоты умножают $g_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ на 100 и делят на величину взятой навески.

8. Определение фосфорной кислоты. Фосфорную кислоту титруют раствором щелочи. Для определения H_3PO_4 пользуются двумя индикаторами. При титровании в присутствии метилоранжевого фосфорная кислота титруется как одноосновная. Окраска метилоранжевого изменяется в тот момент, когда вся кислота превратится в дигидрофосфат:



Объясняется это тем, что рН раствора NaH_2PO_4 равен $\approx 4,6$, т. е. лежит вблизи от области перехода метилоранжевого (3,2—4,4).

В присутствии фенолфталеина H_3PO_4 титруется как двухосновная кислота:



Причина этого заключается в том, что раствор Na_2HPO_4 имеет вследствие гидролиза рН 9,7, лежащий в области перехода фенолфталеина (8—10).

Ввиду того что скачок рН около эквивалентных точек пологий, изменение окраски обоих индикаторов не бывает резким. Поэтому фосфорную кислоту рекомендуется титровать щелочью в присутствии «свидетеля». Более резкое изменение окраски фенолфталеина наблюдается в том случае, если к титруемому раствору добавить NaCl .

Ход определения. В колбу с притертой пробкой на 250 мл вносят 2 мл фосфорной кислоты плотностью 1,5, доливают водой до метки и перемешивают. Отбирают пипеткой 20 или 25 мл исследуемого раствора в колбу для титрования, прибавляют 1 каплю раствора метилоранжевого и 5 капель фенолфталеина. Раствор окрашивается в розовый цвет. Титруют щелочью до появления желтой окраски, одинаковой со стандартным раствором. В качестве последнего служит 0,1 М раствор NaH_2PO_4 с метилоранжевым. Отмечают по бюретке объем пошедшего на титрование раствора щелочи. Затем продолжают титрование щелочью до появления оранжевой окраски. Замечают по бюретке объем раствора щелочи, пошедший на титрование фосфорной кислоты в присутствии фенолфталеина. Повторяют титрование 2—3 раза и из полученных результатов берут средний.

Грамм-эквивалент фосфорной кислоты по метилоранжевому равен 98 г, а по фенолфталеину — половине ее грамм-молекулярного веса, т. е. 49 г.

В ы ч и с л е н и е. На титрование 20 мл исследуемого раствора фосфорной кислоты израсходовано в среднем из трех титрований 0,0918 н. NaOH :

в присутствии метилоранжевого — 19,1 мл,

в присутствии фенолфталеина — 38,2 мл.

Количество кислоты в граммах рассчитывают по формуле:

$$g_{H_3PO_4} = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot \mathcal{E}_{H_3PO_4} \cdot V_{колбы}}{V_{пипетки} \cdot 1000}$$

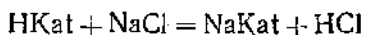
(в присутствии метилоранжевого)

$$g_{H_3PO_4} = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot \mathcal{E}_{H_3PO_4} \cdot V_{колбы}}{V_{пипетки} \cdot 1000}$$

(в присутствии фенолфталеина)

9. Определение ионов натрия в растворе методом ионообменной хроматографии. Существующие способы количественного определения ионов натрия сложны, продолжительны и не отличаются большой точностью. Ионообменный способ значительно проще, занимает меньше времени и дает лучшие результаты.

Метод основан на том, что при пропускании анализируемого раствора хлористого натрия через катионит в Н-форме выделяется соляная кислота в количестве, эквивалентном содержанию соли в растворе, а следовательно, и ионов натрия. Процесс протекает согласно схеме:



Количество выделившейся кислоты определяют титрованием раствором щелочи.

Ход определения. Через колонку, содержащую 10 г катионита в Н-форме, пропускают со скоростью 0,05 — 0,10 мл в секунду раствор соли, содержащий 0,03—0,05 г NaCl. После прохождения основного раствора колонку 4—5 раз промывают 10 мл дистиллированной воды. Собранный фильтрат, содержащий соляную кислоту, титруют 0,05 н. раствором щелочи в присутствии индикатора метилкрасного.

Количество натрия (m) в анализируемом объеме раствора хлористого натрия вычисляют по формуле:

$$m = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH} \cdot \mathcal{E}_{Na}}{1000}$$

где V_{NaOH} — объем щелочи на титрование, мл; N_{NaOH} — нормальность раствора NaOH; $\mathcal{E}_{Na}$ — грамм-эквивалент натрия.

Подготовка катионита для анализа. Катионит предварительно промывают 2—3 раза дистиллированной водой для освобождения его от мелких частиц и других механических загрязнений. Затем заливают водой и оставляют на 4—5 ч для набухания. Далее катионит смывают водой в колонку, промывают 3%-ным раствором соляной кислоты и многократно водой — до нейтральной реакции на лакмус; колонка готова к употреблению.

Колонка представляет собой стеклянную трубку высотой 150—200 мм с внутренним диаметром 15—20 мм. Нижний конец трубки

оттянут. Оттянутый конец соединяют с каучуковой трубкой, на которую одевают винтовой зажим. В оттянутый конец кладут пористую стеклянную пластинку или комочек стеклянной ваты. Над колонкой находится делительная воронка с краном, которым регулируют скорость прохождения раствора через катионит.

Во время работы колонки необходимо следить, чтобы между зернами катионита не было воздуха. Пузырьки воздуха уменьшают емкость катионита и мешают правильному прохождению раствора через него.

10. Определение кислот желудочного содержимого. При клиническом анализе желудочного содержимого важнейшее значение имеет определение содержания кислот. Кислотность желудочного сока определяется количеством миллилитров точно 0,1 н. раствора щелочи, которое нужно, чтобы нейтрализовать 100 мл профильтрованного желудочного содержимого. Обычно определяют общую кислотность и свободную соляную кислоту.

Под общей кислотностью понимают все кисло реагирующие вещества желудочного содержимого, а под свободной соляной кислотой — свободную минеральную кислоту.

Количество свободной соляной кислоты иногда выражают в процентах. 1 мл 0,1 н. раствора едкой щелочи нейтрализует 0,00365 г соляной кислоты. Если, например, для нейтрализации соляной кислоты в 100 мл желудочного содержимого израсходовано 40 мл щелочи, то содержание кислоты будет:

$$0,00365 \cdot 40 = 0,146\%.$$

Определение общей кислотности и свободной соляной кислоты может быть произведено в одной и той же порции желудочного содержимого.

Ход определения. В коническую колбу отмеривают 10 мл профильтрованного желудочного содержимого и добавляют 1—2 капли 0,5%-ного спиртового раствора парадиметиламиноазобензола. В присутствии свободной соляной кислоты жидкость окрашивается в ярко-красный цвет. Титруют содержимое колбы 0,1 н. раствором едкого натра до появления канареечно-желтого окрашивания. Отмечают количество миллилитров щелочи, пошедшее на титрование (первый пункт). Затем в эту же колбочку прибавляют 1—2 капли раствора фенолфталеина и продолжают титрование до появления стойкого розового окрашивания. Отмечают количество щелочи, израсходованной на оба титрования (второй пункт).

Вычисление. Количество миллилитров 0,1 н. раствора щелочи, пошедшее на титрование до первого пункта, умножают на 10 и получают величину, выражающую свободную соляную кислоту. Количество миллилитров всей израсходованной щелочи (до второго пункта), умноженное на 10, выражает общую кислотность желудочного содержимого.

Методы объемно-аналитических определений, основанные на применении реакций окисления-восстановления, имеют общее название: *оксидиметрия*. Методами оксидиметрии определяют количество восстановителей или окислителей.

Для количественного определения восстановителей необходимо иметь титрованный раствор какого-либо окислителя. Наоборот, для количественного определения окислителей нужно иметь титрованный раствор восстановителя. В зависимости от применяемого титрованного раствора оксидиметрия включает в себя ряд отдельных методов. Здесь будут рассмотрены только два из них — *перманганатометрия* и *иодометрия*.

1. ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

§ 139. Характеристика метода

В основе метода лежат реакции окисления, производимые раствором перманганата калия KMnO_4 (его иногда называют просто — *перманганат*).

При титровании раствора восстановителя перманганатом семивалентный марганец восстанавливается или до четырехвалентного, и тогда продуктом восстановления является двуокись марганца, или до двухвалентного, образующего соли закиси марганца. Характер окисления зависит от того, в какой среде оно протекает. В кислой среде семивалентный марганец восстанавливается до двухвалентного, в нейтральной или щелочной — до четырехвалентного (в щелочной иногда до шестивалентного).

В перманганатометрии почти всегда проводят реакцию в кислой среде. В этой среде получается прозрачная жидкость, в которой легко заметить перемену цвета раствора и, следовательно, точнее определяют конец реакции. При окислении в нейтральной или щелочной среде всегда образуется осадок MnO_2 темно-бурого цвета, который в значительной степени затрудняет определение конца реакции. Кроме того, и окислительная активность перманганата калия в кислой среде значительно выше, чем в щелочной среде. Из кислот для этой цели пригодна серная кислота.

Реакция окисления перманганатом протекает в обычных условиях очень медленно, поэтому перед титрованием необходимо нагреть реагирующие жидкости. Индикатором при этом методе служит сам KMnO_4 , раствор которого имеет фиолетовую окраску, зависящую от присутствия аниона MnO_4^- ; получающийся после реакции катион двухвалентного марганца Mn^{2+} почти бесцветен. Этим свойством перманганата — обесцвечиваться в результате восстановления — пользуются для определения конца реакции в перманганатометрии. Пока определяемый восстановитель про-

реагировал еще не полностью и реакция, следовательно, еще не закончилась, прибавляемый из бюретки фиолетовый раствор перманганата обесцвечивается. Как только определяемый восстановитель прореагирует полностью, т. е. реакция закончится, следующая лишняя капля прибавленного раствора перманганата больше не будет обесцвечиваться и окрасит исследуемый раствор в розовый цвет. По прекращении обесцвечивания перманганата и по окрасиванию исследуемого раствора в розовый цвет судят о конце реакции.

Перманганатометрия применяется в клиническом анализе для определения в крови мочевой кислоты, кальция, калия и окислительного фермента каталазы; в санитарно-гигиеническом анализе — при исследовании питьевых и сточных вод и т. д.

§ 140. Грамм-эквивалент окислителей и восстановителей

Как известно, реакции окисления-восстановления всегда сопровождаются перераспределением электронов между ионами (или атомами) реагирующих веществ. Число электронов, теряемых ионами или атомами восстановителя, всегда должно быть равно числу электронов, приобретаемых ионами или атомами окислителя. Эта закономерность определяет как весовые отношения между окислителями и восстановителями, так и коэффициенты в уравнениях реакций. Из этого следует, что грамм-эквивалент окислителей и восстановителей можно вычислять, исходя из числа электронов, переходящих в окислительно-восстановительной реакции от одних ионов или атомов к другим.

Грамм-эквивалент в окислительно-восстановительных реакциях равен грамм-молекулярному весу вещества, деленному на число электронов, теряемых или приобретаемых одной его молекулой в данной реакции:

$$Э = \frac{M}{n},$$

где $Э$ — грамм-эквивалент; M — грамм-молекулярный вес окислителя или восстановителя; n — число электронов, теряемых или приобретаемых одной молекулой.

Готовя титрованные растворы окислителей и восстановителей, не следует забывать, что грамм-эквивалент их — величина не постоянная и зависит от характера реакции, в которой участвует данное вещество. Так, например, грамм-эквивалент KMnO_4 при реакциях в кислой среде будет равен $158,03 : 5 = 31,61$ г. Если KMnO_4 применяют в щелочной или нейтральной среде (восстановление до Mn^{+4}), то грамм-эквивалент его равен $158,03 : 3 = 52,68$ г. В первом случае молекула KMnO_4 (точнее, ион MnO_4^-) приобретает 5 электронов, а во втором — только 3 электрона.

§ 141. Приготовление рабочего титрованного раствора KMnO_4

Для перманганатометрических определений рекомендуется применять 0,02 н. раствор KMnO_4 , т. е. содержащий 0,02 г-экв в 1 л.

Поскольку титрование перманганатом производят в кислой среде, то навеску для приготовления рабочего раствора рассчитывают, деля молекулярный вес KMnO_4 на 5:

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,61 \text{ г.}$$

Это весовое количество KMnO_4 должно находиться в 1 л 1 н. раствора. Так как нам нужен 0,02 н. раствор перманганата, то для растворения в 1 л надо взять 0,02 г-экв, т. е.

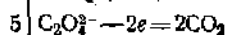
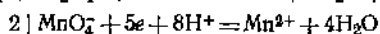
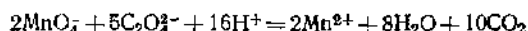
$$31,61 \cdot 0,02 = 0,6322 \text{ г KMnO}_4.$$

Однако нельзя приготовить титрованный раствор KMnO_4 , исходя из его точной навески, поэтому установка титра и нормальности KMnO_4 обязательна. Это необходимо потому, что в перманганате почти всегда имеется некоторое количество MnO_2 . Кроме того, дистиллированная вода может содержать некоторое количество органических веществ, попавших туда из воздуха, которые, окисляясь, потребят часть растворенного KMnO_4 , и концентрация его раствора понизится. Вследствие этого рекомендуется раствор KMnO_4 приготовить заранее, дать ему выстояться и затем сохранять вне воздействия пыли и света. По этой причине раствор KMnO_4 готовят только приблизительно 0,02 н., а затем уже точно определяют его нормальность способом, указанным ниже.

Для приготовления такого раствора отвечивают на технических весах около 0,7 г сухой соли KMnO_4 (вместо точной навески 0,6322 г), растворяют в 1 л воды, хорошо перемешивают и оставляют на 8—10 дней в склянке из темного стекла, закрытой стеклянной пробкой. Для титрования перманганатом применяют бюретки только со стеклянным краном; отсчет делений в бюретке производят по верхнему краю мениска.

Нормальность раствора KMnO_4 может быть установлена по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 и т. д. Наиболее удобны щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и щавелевокислый натрий $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Установка титра и нормальности KMnO_4 . Установку титра производят раствором щавелевой кислоты или щавелевокислого натрия. Взаимодействие между щавелевой кислотой или щавелевокислым натрием с одной стороны, и перманганатом калия — с другой, в присутствии серной кислоты протекает по уравнению:



Из уравнения следует, что восстановительный грамм-эквивалент щавелевой кислоты равен $126,07 : 2 = 63,03$ г, а щавелевокислого натрия — $134,01 : 2 = 67,01$ г.

Остановимся на методике установки титра и нормальности KMnO_4 раствором щавелевой кислоты с приготовленным титром. Раствор KMnO_4 приготавливают приблизительно 0,02 н., поэтому и раствор щавелевой кислоты должен быть этой же нормальности. Вообще нужно принять за правило: по возможности всегда вводить в реакцию растворы одной и той же нормальности.

Для приготовления 1 л 0,02 н. раствора щавелевой кислоты требуется:

$$63,03 \cdot 0,02 = 1,2606 \text{ г } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

В данном случае 1 л раствора готовить не следует, достаточно 250 мл. Сухой щавелевой кислоты нужно взять:

$$\frac{1,2606}{4} = 0,3151 \text{ г}.$$

Реакция между щавелевой кислотой и перманганатом калия протекает очень медленно, но, раз начавшись, идет до конца. Для ускорения процесса окисления можно нагреть раствор щавелевой кислоты до $70-80^\circ\text{C}$, но не до температуры кипения, так как кислота будет разлагаться.

Ход определения. Точно взвешенную навеску химически чистой щавелевой кислоты растворяют в 50—60 мл дистиллированной воды в мерной колбе на 250 мл. Затем доливают воду до метки, закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают раствор. После этого отмеривают пипеткой 25 мл раствора щавелевой кислоты и вносят в коническую колбу на 100—200 мл, прибавляют 10 мл разбавленной (1 : 4) серной кислоты, нагревают приблизительно до $70-80^\circ\text{C}$ и титруют раствором KMnO_4 .

В начале титрования надо приливать раствор KMnO_4 по каплям. Первые капли обесцвечиваются очень медленно. Не рекомендуется прибавлять последующую каплю перманганата, пока не произошло обесцвечивание предыдущей. Титрование считается оконченным, когда появившаяся розовая окраска раствора не исчезает 1—2 мин. Чтобы легче заметить розовую окраску раствора, рекомендуется колбу ставить на лист белой бумаги.

Иногда жидкость в колбе не только окрашивается, но и мутнеет; это значит, что прилито недостаточное количество серной кислоты и реакция пошла по другому пути (как в нейтральной среде), в результате чего в осадок выпадает MnO_2 . В этом случае надо прилить еще 2—3 мл серной кислоты; исчезновение муты будет указывать на то, что все требования титрования выполнены правильно.

Титрований следует сделать не менее трех; расхождение в результатах должно выражаться только сотыми долями миллилитра. Из близких отсчетов выводят средний, который и будет считаться окончательным результатом титрования.

Пример 1. Для приготовления 250 мл 0,02 н. раствора было взято 0,3183 г щавелевой кислоты. На титрование 25 мл раствора израсходовано в среднем из трех определений 25,5 мл раствора KMnO_4 . Нормальность исходного раствора кислоты:

$$N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,3183 \cdot 4}{63,03} = 0,0202 \text{ н.}$$

Нормальность и титр перманганата:

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{V_1 \cdot N_1}{V} = \frac{25 \cdot 0,0202}{25,5} = 0,0198 \text{ Н.},$$

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{\partial \cdot N}{1000} = \frac{31,61 \cdot 0,0198}{1000} = 0,000626 \text{ г/мл.}$$

Титр и нормальность раствора перманганата калия можно установить, пользуясь точными навесками щавелевой кислоты (или щавелевокислого натрия). Поступают так. Точную навеску около 0,02 г химически чистой щавелевой кислоты, высушенной при 110° С, помещают в колбу на 100—200 мл, растворяют в 40—50 мл дистиллированной воды, приливают около 10—15 мл разбавленной (1 : 4) серной кислоты, нагревают раствор до 70—80° С и, медленно помешивая, прибавляют раствор KMnO_4 до бледно-розового окрашивания, не исчезающего 1—2 мин. По числу миллилитров раствора KMnO_4 , израсходованного на окисление, вычисляют концентрацию раствора.

Пример 2. На окисление 0,0244 г щавелевой кислоты израсходовано 19,5 мл раствора KMnO_4 .

В ы ч и с л е н и е. Составляем и решаем пропорцию:

63,03 г щавелевой кислоты соответствует 31,61 г KMnO_4
0,0244 г » » » г KMnO_4

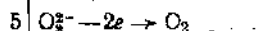
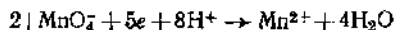
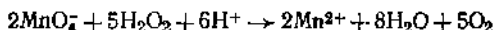
$$\text{ТГ}_x = x = \frac{31,61 \cdot 0,0244}{63,03} = 0,01223 \text{ з};$$

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,01223}{19,5} = \frac{31,61 \cdot 0,0244}{63,03 \cdot 19,5} = 0,000626 \text{ г/мл};$$

$$N_{KMnO_4} = \frac{0,000626 \cdot 1000}{31,61} = 0,0198 \text{ н.}$$

§ 142. Примеры количественных определений в перманганатометрии

1. Определение перекиси водорода H_2O_2 ($M = 34,02$). В кислой среде реакция протекает по уравнению:



Молекула перекиси водорода (точнее, анион O_2^{2-}) теряет два электрона. Следовательно, восстановительный грамм-эквивалент H_2O_2 равен половине ее грамм-молекулярного веса, т. е. 17,01 г.

Перекись водорода поступает в продажу в виде 3%-ного водного раствора, поэтому перед титрованием ее необходимо разбавить водой. Плотность перекиси водорода почти равна единице. Отмеривают для анализа 1 мл продажной H_2O_2 и сливают в мерную колбу на 100 мл, доливают воду до метки и перемешивают. Отбирают пипеткой 20 мл полученного раствора, переносят в колбу, добавляют около 3 мл разбавленной (1 : 4) серной кислоты и титруют раствором перманганата до розового окрашивания.

Пример. 1 мл продажной перекиси водорода внесен в мерную колбу на 100 мл и разбавлен водой до метки. При титровании на 20 мл разбавленного раствора H_2O_2 израсходовано в среднем 16,9 мл 0,0198 н. раствора $KMnO_4$.

В ы ч и с л е н и е. Нормальность раствора перекиси водорода:

$$N_{H_2O_2} = \frac{0,0198 \cdot 16,9}{20} = 0,0167 \text{ н.}$$

Иначе говоря, в 100 мл разбавленной или в 1 мл неразбавленной перекиси водорода содержится:

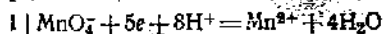
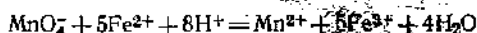
$$\frac{17,01 \cdot 0,0167}{10} = 0,0284 \text{ г } H_2O_2.$$

В 100 мл продажной перекиси водорода будет содержаться:

$$0,0284 \cdot 100 = 2,84 \text{ г } H_2O_2.$$

2. Титрование солей закиси железа. Так как закисные соли железа (например, железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) легко окисляются кислородом воздуха в окисные соли, часто бывает необходимо установить количество чистой сернокислой закиси железа в продажном железном купоросе.

Определение солей закиси железа раствором перманганата калия основано на том, что ион Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} . В кислой среде окисление протекает очень быстро по уравнению:



Подкислять удобнее серной кислотой. Так как ион Fe^{2+} , окисляясь, теряет один электрон, то молекулярные и восстановительные грамм-эквивалентные веса солей закиси железа совпадают друг с другом:

$$g_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = M_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 278,03 \text{ г.}$$

Ход определения. 0,4 г продажного железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ помещают в мерную колбу на 100 мл, наливают

в нее 40—50 мл дистиллированной воды, взбалтывают до полного растворения железного купороса и приливают 7—9 мл разбавленной (1 : 4) серной кислоты. После этого колбу доливают водой до метки. Раствор тщательно перемешивают, отмеривают его 20 мл пипеткой, вливают в рабочую колбу, добавляют сюда около 10 мл разбавленной серной кислоты и титруют раствором KMnO_4 до розового окрашивания.

Пример. 0,4 г железного купороса растворено в 100 мл воды. При титровании на каждые 20 мл раствора железного купороса расходовалось в среднем по 14,2 мл 0,0198 н. раствора KMnO_4 .

Вычисление. Нормальность приготовленного раствора:

$$N_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{14,2 \cdot 0,0198}{20} = 0,0141 \text{ н.}$$

Следовательно, во взятой навеске 0,4 г (или в 100 мл раствора) содержится:

$$\frac{278,03 \cdot 0,0141}{10} = 0,3920 \text{ г FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O},$$

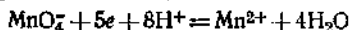
что в процентах составляет:

$$\frac{0,3920 \cdot 100}{0,4} = 98,0\%.$$

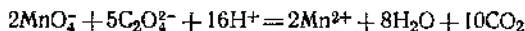
3. Определение окисляемости воды. Качество водопроводной воды для питья постоянно контролируется органами санитарного надзора. Одна из проб — проба на окисляемость.

Окисляемость воды перманганатом калия — условный показатель, характеризующий содержание в ней восстановителей (закисного железа, солей сернистой и азотистой кислот, гуминовых веществ, органических кислот и пр.). Окисляемость выражается числом миллиграммов перманганата калия, израсходованного на окисление веществ в литре воды.

Сущность метода заключается в том, что перманганат калия, будучи сильным окислителем, реагирует с присутствующими в воде восстановителями:



Избыток внесенного KMnO_4 устраняют щавелевой кислотой:



Не вступившая в реакцию щавелевая кислота оттитровывается перманганатом калия по приведенному выше уравнению.

Ход определения. 100 мл водопроводной воды помещают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 5 мл раствора разбавленной (1 : 3) серной кислоты, точно 10 мл 0,01 н. раствора перманганата калия и взбалтывают 10 мин. Затем в колбу вносят точно 10 мл 0,01 н. раствор щавелевой кислоты и перемешивают кругообразным взбалтыванием.

раствор тиосульфата натрия приготовить лишь приблизительно 0,02 н. и затем определить его нормальность по какому-нибудь исходному веществу. Нормальность тиосульфата натрия устанавливают, как правило, титрованными растворами $K_2Cr_2O_7$, или $KMnO_4$, или иода.

Грамм-эквивалентный вес $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ определяется по его реакции с иодом. Из реакции следует, что две молекулы тиосульфата (точнее, два иона $S_2O_3^{2-}$) при взаимодействии с иодом теряют два электрона. Следовательно, его восстановительный грамм-эквивалент равен грамм-молекулярному весу:

$$e_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = M_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = 248,19 \text{ г.}$$

Для приготовления 1 л приблизительно 0,02 н. раствора тиосульфата натрия надо:

$$248,19 \cdot 0,02 = 4,9638 \text{ г.}$$

Берут обычно немного больше (отвешивают на технических весах), допустим, 5,2 г; всыпают эту навеску в мерную литровую колбу и растворяют в свежeproкипяченной и охлажденной без доступа CO_2 дистиллированной воде. Для стойкости к раствору прибавляют около 0,1 г Na_2CO_3 . Затем раствор разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Приготовленному раствору дают выстояться 8—14 дней, после чего определяют его титр.

Растворы тиосульфата натрия со временем несколько изменяют свой титр, что вызывается различными причинами. Углекислота и кислород, находящиеся в воздухе и в дистиллированной воде, микроорганизмы (тиобактерии), свет и другие факторы разлагают $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Поэтому при длительном хранении раствор следует периодически проверять.

Хранить раствор тиосульфата рекомендуется в чистой бутылки из темного стекла. Лучше всего бутылку соединить с бюреткой, как указано на рис. 56 (стр. 239).

Приготовление раствора крахмала. Все иодометрические титрования проводят в присутствии индикатора — раствора крахмала. Последний образует с иодом адсорбционное соединение интенсивно синего цвета. Окраска возникает от ничтожных количеств свободного иода, что обуславливает высокую степень чувствительности иодометрических определений. В силу этого иодометрический метод считается одним из самых точных в объемном анализе.

Раствор крахмала рекомендуется готовить следующим образом. Около 1 г «растворимого» крахмала (рисового или пшеничного) тщательно растирают в ступке с небольшим количеством воды. Смесь вливают, помешивая, тонкой струей в 1000 мл кипящей воды и кипятят еще несколько минут. Затем колбу закрывают воронкой и оставляют в покое. На следующий день на дне колбы собирается небольшой осадок лопнувших оболочек крахмальных зерен, а над ним — совершенно прозрачная жидкость. Жидкость разливают

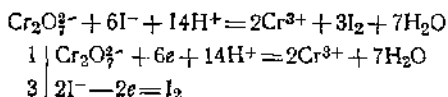
в склянки на 30—50 мл, закрывают их пробками из ваты и стерилизуют 45 мин, для чего склянки помещают в кастрюлю, которую ставят в воду и нагревают на огне. Простерилизованные таким путем растворы крахмала сохраняются месяцами без изменения свойств.

В качестве индикатора берут 2—3 мл раствора крахмала для каждого титрования. Раствор крахмала рекомендуется приливать к раствору иода перед окончанием титрования, когда раствор станет светло-желтым.

Установка титра и нормальности раствора тиосульфата по бихромату. Бихромат калия легко получается в чистом виде, не изменяется при хранении, растворы его очень постоянны. Применение бихромата калия для установки нормальности раствора тиосульфата натрия основано на том, что $K_2Cr_2O_7$ в кислом растворе легко выделяет иод из иодистого калия.

Количество выделяющегося иода, конечно, строго эквивалентно взятой навеске $K_2Cr_2O_7$. Выделившийся иод оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия.

Реакция между бихроматом калия и иодистым калием протекает по уравнению:



Из уравнения реакции видно, что молекула $K_2Cr_2O_7$, содержащая два атома шестивалентного хрома, получает от KI в общей сложности шесть электронов. Следовательно, грамм-эквивалент бихромата калия равен $\frac{1}{6}$ грамм-молекулярного веса его, т. е. $294,22 : 6 = 49,03$ г.

Приступая к титрованию, следует иметь в виду, что реакция между $K_2Cr_2O_7$ и KI даже при благоприятных условиях все же не протекает мгновенно. Особенно медленно идет реакция в разбавленном растворе, поэтому титрование тиосульфатом выделявшегося иода рекомендуется производить спустя 5 мин после смешивания растворов бихромата калия, иодистого калия и кислоты.

Чтобы быть уверенным в полном восстановлении шестивалентного хрома в трехвалентный, надо брать иодистого калия в 4—5 раз больше, чем требуется уравнением реакции. Избыток KI необходим еще и для растворения выделяющегося иода, с которым он дает комплексное соединение KI_3 . Скорость реакции между бихроматом калия и иодистым калием в значительной степени зависит от кислотности (pH) раствора, поэтому рекомендуется применять десятикратный избыток серной или соляной кислоты. Иодистый калий не должен содержать иодноватокислого калия KIO_3 , так как в присутствии последнего KI в кислой среде выделяет свободный иод и без добавления окислителя; при этом раствор желтеет.

Ход установки титра и нормальности тиосульфата. Приготовленный нами раствор тиосульфата приблизительно 0,02 н. Раствор $K_2Cr_2O_7$ готовят той же нормальности. Для работы можно ограничиться 100 мл 0,02 н. раствора $K_2Cr_2O_7$. Следовательно, количество $K_2Cr_2O_7$, необходимое для приготовления 100 мл 0,02 н. раствора, определится из выражения:

$$\frac{49,03 \cdot 0,02 \cdot 100}{1000} = 0,0981 \text{ г.}$$

Отвешивают на аналитических весах точно навеску химически чистого $K_2Cr_2O_7$ и растворяют в дистиллированной воде. Разбавляют раствор до 100 мл. Затем берут колбу на 500 мл, наливают в нее 20 мл воды, добавляют 1 г кристаллического иодистого калия, приливают приблизительно 5—8 мл 1,0 н. раствора H_2SO_4 и взбалтывают до полного растворения KI. Если раствор иодистого калия окрашивается в желтый цвет, его обесцвечивают 1—2 каплями раствора тиосульфата натрия. После этого в колбу для титрования к смеси иодистого калия и кислоты добавляют пипеткой 25 мл приготовленного раствора бихромата калия. Колбу накрывают часовым стеклом и дают смеси постоять 5 мин. Затем смесь разбавляют до 150 мл дистиллированной водой. Выделившийся иод титруют тиосульфатом до светло-желтого (соломенного) цвета.

Затем добавляют 2—3 мл раствора крахмала и продолжают титровать до полного исчезновения синей окраски и появления зеленой, зависящей от присутствия трехвалентного хрома. Сделав отсчет по бюретке, проверяют окончание титрования, добавляя еще каплю тиосульфата. Если изменения цвета не наблюдается, титрование можно считать законченным. После нескольких титрований выводят среднее значение и рассчитывают нормальность и титр тиосульфата натрия.

Пр и м е р. Для приготовления 100 мл 0,02 н. раствора бихромата калия надо взять 0,0981 г химически чистого $K_2Cr_2O_7$. Фактически отвешено 0,0979 г. На титрование 25 мл полученного раствора израсходовано в среднем 25,5 мл раствора тиосульфата натрия.

Нормальность исходного раствора бихромата калия:

$$N_{K_2Cr_2O_7} = \frac{0,0979 \cdot 10}{49,03} = 0,0199 \text{ н.}$$

Нормальность и титр раствора тиосульфата натрия:

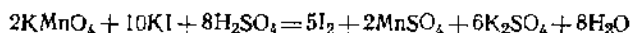
$$N_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = \frac{V_1 \cdot N_1}{V_2} = \frac{25 \cdot 0,0199}{25,5} = 0,0195 \text{ н.}$$

$$T_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = \frac{\text{Э} \cdot N}{1000} = \frac{248,19 \cdot 0,0195}{1000} = 0,00484 \text{ г/мл.}$$

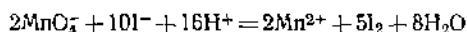
Установка титра и нормальности раствора тиосульфата по перманганату. Титр и нормальность раствора $Na_2S_2O_3$ по $KMnO_4$ устанавливается так же, как и по $K_2Cr_2O_7$. Для этого в коническую

колбу на 500 мл вливают 6—8 мл 10%-ного раствора KI, 8—10 мл 1,0 н. раствора серной кислоты и 20—25 мл точно установленного 0,02 н. раствора KMnO_4 .

Реакция между перманганатом калия и иодистым калием выражается уравнением:



или в ионной форме:



Через 3—5 мин смесь разбавляют до 150 мл дистиллированной водой; выделившийся иод титруют тиосульфатом до светло-желтого цвета. Затем добавляют 2—3 мл раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски.

Пример. Допустим, на титрование 25 мл перманганата калия, нормальность которого равна 0,0198 экв/л, израсходовано 25,1 мл приготовленного раствора тиосульфата натрия.

Нормальность и титр раствора тиосульфата натрия:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{25 \cdot 0,0198}{25,1} = 0,0197 \text{ экв/л},$$

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{248,19 \cdot 0,0197}{1000} = 0,004889 \text{ г/мл}.$$

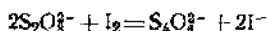
§ 145. Приготовление титрованного раствора иода

Для иодометрических определений, кроме раствора тиосульфата натрия, нужно иметь титрованный раствор иода. Его можно готовить из продажного кристаллического иода без предварительной очистки возгонкой. В таком случае готовят раствор приблизительно нужной концентрации, исходя из грубой навески, а затем перед употреблением устанавливают его нормальность.

Для приготовления приблизительно 0,02 н. раствора иода отвешивают на технических весах 2,7 г продажного (чистого для анализа) иода, растворяют в растворе иодистого калия (8 г KI на 20—30 мл воды) и затем разбавляют водой этот раствор до 1 л.

Нормальность полученного раствора иода можно установить по титрованному раствору тиосульфата натрия.

Ход определения. Пипеткой отмеривают 20 мл рабочего раствора тиосульфата, выливают в коническую колбу, приливают 2—3 мл раствора крахмала и титруют из бюретки раствором иода. Отсчитывают израсходованный на титрование раствор иода по верхнему краю мениска. Первоначально приливаемый раствор иода будет обесцвечиваться вследствие происходящей реакции окисления-восстановления:



Как только весь тиосульфат будет окислен, от первой же лишней капли иода жидкость окрасится в интенсивно синий цвет, что указывает на конец реакции.

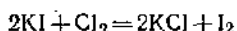
П р и м е р. Допустим, на 20 мл 0,0195 н. раствора тиосульфата натрия израсходовано 20,1 мл раствора иода. Нормальность и титр раствора иода:

$$N_{I_2} = \frac{20 \cdot 0,0195}{20,1} = 0,0194 \text{ н.},$$

$$T_{I_2} = \frac{126,91 \cdot 0,0194}{1000} = 0,002462 \text{ г/мл.}$$

§ 146. Примеры количественных определений в иодометрии

1. Определение хлора в воде. Определение основано на том, что свободный хлор легко вытесняет иод из его соединений:



Реакция протекает количественно. Выделившийся свободный иод оттитровывают в присутствии крахмала раствором тиосульфата; по объему последнего определяют количество хлора.

Определение производят следующим образом. В склянку с притертой пробкой или в коническую колбу вливают 10—15 мл 10%-ного водного раствора иодистого калия. Сюда же пипеткой вливают 20 мл хлорной воды, разводят дистиллированной водой, прибавляют 2—3 мл раствора крахмала, энергично перемешивают и титруют раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания. После этого производят вычисление.

П р и м е р. Допустим, на титрование 20 мл хлорной воды израсходовано 19,2 мл 0,0195 н. раствора тиосульфата натрия.

Как уже указывалось, титр можно характеризовать поправкой. Поправка тиосульфата натрия:

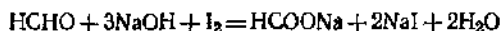
$$K_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = \frac{N_{\text{нр}}}{N_{\text{кр}}} = \frac{0,0195}{0,02} = 0,975.$$

Следовательно, если бы раствор тиосульфата натрия был точно 0,02 н., тогда пошло бы его $19,2 \cdot 0,975 = 18,7$ мл.

1 мл точно 0,02 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 0,0007092 г хлора, а 18,7 мл соответствует $0,0007092 \cdot 18,7 = 0,0133$ г. Найденное количество хлора находится в 20 мл хлорной воды, а в 100 мл должно быть:

$$0,0133 \cdot 5 = 0,0665 \text{ г.}$$

2. Определение формальдегида НСНО ($M = 30,03$). Количественное определение формальдегида в формалине основано на реакции окисления НСНО до муравьиной кислоты щелочным раствором иода:



Практически иодометрическое определение НСНО производится способом обратного титрования, потому что при прямом титровании определение эквивалентной точки затруднено медленным течением реакции. Сущность способа заключается в следующем.

К определенному количеству раствора формальдегида в присутствии NaOH или KOH прибавляют в избытке точно отмеренный объем титрованного раствора иода. После того как реакция закончится, избыток щелочи нейтрализуют кислотой, а оставшийся иод оттитровывают тиосульфатом. Зная количество прибавленного раствора иода и остаток его после реакции, легко по разности найти, сколько иода прореагировало с НСНО и сколько было НСНО во взятой навеске.

Ход определения. В колбу с притертой пробкой на 100 мл вносят 0,2 г раствора формальдегида и разбавляют его дистиллированной водой до метки. К 5 мл этого раствора прибавляют 20 мл 0,0194 н. раствора иода и сейчас же по каплям 2 н. раствор едкого натра до появления светло-желтого окрашивания. По истечении 10 мин вливают 1,5 мл 2 н. раствора соляной кислоты и титруют свободный иод 0,0198 н. раствором тиосульфата, прибавляя к концу титрования раствор крахмала. Повторяют титрование 2—3 раза и из полученных результатов берут среднее.

Так как для окисления одного моля формальдегида требуется одна молекула иода, то грамм-эквивалент формальдегида будет:

$$Э_{\text{НСНО}} = \frac{M_{\text{НСНО}}}{2} = \frac{30}{2} = 15 \text{ г.}$$

Пример. Допустим, на 5 мл раствора НСНО взято 20 мл 0,0194 н. раствора иода. На титрование остатка иода пошло 8,5 мл 0,0198 н. раствора тиосульфата натрия.

Вычисление. Объем раствора иода, прореагировавший с тиосульфатом:

$$V_{\text{I}_2} = \frac{8,5 \cdot 0,0198}{0,0194} = 8,7 \text{ мл.}$$

Следовательно, на окисление 5 мл раствора НСНО пошло 20 — 8,7 = 11,3 мл 0,0194 н. раствора иода с поправкой на нормальность $K = 0,970$. Таким образом, точно 0,02 н. раствора иода пошло бы:

$$11,3 \cdot 0,970 = 10,9 \text{ мл.}$$

1 мл точно 0,02 н. раствора иода соответствует 0,0003 г формальдегида, а 10,9 мл соответствуют:

$$0,0003 \cdot 10,9 = 0,00327 \text{ г.}$$

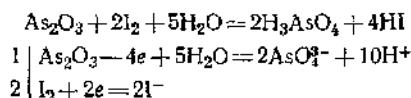
Найденное количество формальдегида содержится в 5 мл раствора, а в 100 мл (или в 0,2 г навески) содержится:

$$\frac{0,00327 \cdot 100}{5} = 0,0654 \text{ г},$$

что в процентах равно:

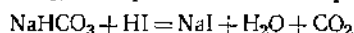
$$\frac{0,0654 \cdot 100}{0,2} = 32,7\%.$$

3. Определение мышьяковистого ангидрида или солей мышьяковистой кислоты ($M_{\text{As}_2\text{O}_3} = 197,82$). Определение мышьяковистого ангидрида или солей мышьяковистой кислоты основано на том, что As_2O_3 окисляется свободным иодом до мышьяковой кислоты:



В кислой среде определение проводить нельзя, так как в этих условиях реакция обратима: под влиянием иодистого водорода мышьяковая кислота восстанавливается, выделяется свободный иод. Чтобы этого не было, необходимо нейтрализовать получающийся иодистый водород и удалить из сферы реакции. Тогда реакция будет протекать в сторону полного окисления As_2O_3 .

Едкие щелочи применять для нейтрализации HI нельзя, так как они реагируют не только с HI , но и с иодом. По той же причине нельзя применять Na_2CO_3 и K_2CO_3 , поэтому для нейтрализации HI применяют NaHCO_3 , который с иодом не реагирует:



Прибавляемый кислый углекислый натрий, естественно, не должен содержать примеси Na_2CO_3 .

Из уравнения реакции между мышьяковистым ангидридом и свободным иодом видно, что одна молекула As_2O_3 отдает иоду четыре электрона. Следовательно, грамм-эквивалент мышьяковистого ангидрида будет равен $\frac{1}{4}$ его грамм-молекулярного веса:

$$\mathcal{E}_{\text{As}_2\text{O}_3} = \frac{M_{\text{As}_2\text{O}_3}}{4} = \frac{197,82}{4} = 49,46 \text{ г}.$$

Ход определения. Приготавливают 250 мл приблизительно 0,1 н. раствора As_2O_3 . Для этого в бюксе по разности отвешивают необходимое количество As_2O_3 (например, 1,24 г) и высыплют в фарфоровую чашку. Так как As_2O_3 очень плохо растворяется в воде и легко растворяется в едких щелочах, образуя соли мышьяковистой кислоты, то к навеске прибавляют 2,5 г NaOH , 10—15 мл дистиллированной воды. Нагревая на водяной бане, растворяют As_2O_3 .

Полученный раствор Na_3AsO_3 количественно переносят в мерную колбу на 250 мл, разбавляют водой до 50 мл и, прибавив 2—3 капли фенолфталеина, нейтрализуют избыток щелочи серной или соляной кислотой. Избыток едкой щелочи необходимо устранить, в против-

ном случае она будет потом реагировать с иодом. После этого к раствору прибавляют около 2,5 г NaHCO_3 . Постепенно приливая воду и слегка помешивая, достигают полного растворения, после чего доводят объем раствора до метки.

С приготовленным раствором поступают различно. Можно его налить в бюретку, а в колбу налить пипеткой 25 мл титрованного раствора иода и титровать до обесцвечивания. При этом крахмал нужно внести только перед концом титрования. Можно же поступить наоборот: в бюретку (со стеклянным краном) налить титрованный раствор иода, а в колбу — 25 мл раствора Na_3AsO_3 и в присутствии крахмала (2—3 мл) титровать его раствором иода до появления синего цвета.

Пример. Отвесили и растворили в колбе на 250 мл 1,2400 г As_2O_3 . На окисление 25 мл раствора As_2O_3 было израсходовано в среднем 24,1 мл 0,0980 н. раствора иода.

Вычисление. Нормальность приготовленного раствора As_2O_3 :

$$N_{\text{As}_2\text{O}_3} = \frac{24,1 \cdot 0,0980}{25} = 0,0945 \text{ г-экв/л.}$$

Взятая навеска содержит:

$$\frac{49,46 \cdot 0,0945 \cdot 250}{1000} = 1,169 \text{ г } \text{As}_2\text{O}_3.$$

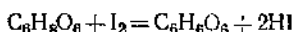
Содержание As_2O_3 во взятой пробе:

$$\frac{1,169 \cdot 100}{1,2400} = 94,3\%.$$

4. Определение аскорбиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ($M = 176,12$). Аскорбиновая кислота (витамин С) содержится в свежих овощах — капусте, свекле, салате, картофеле; во фруктах — лимонах, апельсинах; в ягодах — землянике, черной смородине; в молоке, яйцах.

Аскорбиновая кислота регулирует окислительно-восстановительные процессы в организме. Ускоряет свертывание крови и повышает сопротивляемость организма инфекциям.

Количественное определение аскорбиновой кислоты основано на окислении ее иодом; при этом образуется окисленная форма, или дегидроформа:



Ход определения. Отвешивают на аналитических весах 1 г аскорбиновой кислоты. Навеску количественно переносят в мерную колбу на 100 мл с притертой пробкой и растворяют в дистиллированной воде. Жидкость в колбе доводят до метки и тщательно перемешивают, переворачивая колбу.

Для титрования из полученного раствора отбирают пипеткой 10 мл и переносят в коническую колбу на 50—100 мл, приливают 2 мл раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором иода до появления стойкого слабо-синего окрашивания.

В ы ч и с л е н и е. Допустим, на титрование 10 мл раствора аскорбиновой кислоты пошло 11,4 мл 0,0973 н. раствора иода. Поправка на нормальность иода:

$$K_{12} = \frac{N_{\text{пр}}}{N_{\text{ип}}} = \frac{0,0973}{0,1} = 0,973.$$

Таким образом, точно 0,1 н. раствора иода пошло бы:

$$11,4 \cdot 0,973 = 11 \text{ мл.}$$

1 мл точно 0,1 н. раствора иода титрует 0,0088 г аскорбиновой кислоты, а 11 мл титруют $0,0088 \cdot 11 = 0,0968$ г.

Найденное количество аскорбиновой кислоты содержится в 10 мл раствора, а в 100 мл (или в 1 г навески) содержится:

$$0,0968 \cdot 10 = 0,968 \text{ г, или } 96,8\%.$$

В зависимости от назначения аскорбиновая кислота подразделяется на медицинскую и пищевую. Медицинский препарат должен содержать не менее 99%, пищевой — не менее 97% кислоты.

МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ

§ 147. Характеристика методов осаждения

Методы осаждения основаны на способности некоторых веществ при взаимодействии с титрованными растворами реактивов давать практически нерастворимые осадки. Так как в момент полного осаждения обоих компонентов их количества эквивалентны друг другу, то, зная объем истраченного титрованного раствора, нетрудно вычислить количество исследуемого вещества.

Конец реакции определяют или по прекращению выпадения осадка, или при помощи индикаторов. В качестве индикаторов можно употреблять лишь такие вещества, которые вступают в реакцию после того, как закончится главная реакция. Вступая в реакцию с одним из участвующих в титровании ионов, индикатор дает вещества, производящие в жидкости легко наблюдаемые изменения: образование осадка иного цвета, изменение цвета самой жидкости.

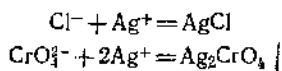
Наиболее часто используются те реакции, в результате которых образуются труднорастворимые соединения серебра: AgCl , AgBr , AgI , AgCN , AgCNS . Важнейший реактив — титрованный раствор AgNO_3 . Метод, основанный на применении этого реактива, называется *аргентометрическим*.

Методы осаждения применяются в клиническом анализе для определения хлористых соединений в моче, желудочном соке и крови, а в санитарно-гигиеническом — при анализе питьевых вод и т. д.

Для количественного определения галогенов и серебра наиболее часто пользуются методами Мора и Фольгарда.

§ 148. Метод Мора

Метод Мора основан на том, что галогенистые соли (хлористые, бромистые, иодистые) с ионом серебра дают практически нерастворимое галогенистое серебро, выпадающее в осадок. Рабочий титрованный раствор — раствор AgNO_3 . Для определения конца реакции пользуются хромовокислым калием K_2CrO_4 . В этом случае в жидкости будут происходить две реакции:

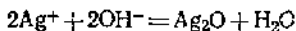


Обе получающиеся соли — AgCl и Ag_2CrO_4 — труднорастворимы в воде, но при прибавлении AgNO_3 к раствору, содержащему, кроме ионов Cl^- , также ионы CrO_4^{2-} , первоначально образуется AgCl и только потом, когда ионы Cl^- практически полностью будут удалены из раствора, начинается образование Ag_2CrO_4 .

В этот момент цвет осадка начнет изменяться: из белого или желтого он будет переходить в красноватый, по появлению которого и судят о том, что реакция между ионами Cl^- и Ag^+ закончилась. Такая последовательность образования осадков зависит от того, что AgCl менее растворим ($1,25 \cdot 10^{-5}$ г-экв/л), чем Ag_2CrO_4 ($0,65 \cdot 10^{-4}$ г-экв/л) и потому первым осаждается из раствора.

Применение метода Мора ограничено: точные результаты получаются только в нейтральной среде. В минеральных кислотах Ag_2CrO_4 растворяется и в их присутствии выпадать не может.

В присутствии щелочей метод Мора также не применим, так как в таких растворах ионы OH^- дают с ионами Ag^+ бурый осадок Ag_2O , который образуется вследствие распада получающейся неустойчивой гидроксиды серебра:



В аммиачной среде осадки AgCl и Ag_2CrO_4 растворяются, что обусловлено образованием комплексных аммиачно-серебряных солей. Не применим этот метод также в присутствии ионов Ba^{2+} , Pb^{2+} и всех остальных ионов, которые дают нерастворимые в воде осадки с ионами CrO_4^{2-} .

Титрование по Мору следует производить при комнатной температуре, так как с повышением температуры увеличивается произведение растворимости Ag_2CrO_4 ; вследствие этого уменьшается чувствительность индикатора к ионам Ag^+ .

При определении солей галогенов (рабочий раствор AgNO_3) или солей серебра (рабочий раствор NaCl) рекомендуется придерживаться следующего порядка титрования: всегда приливать из бюретки раствор соли серебра к отмеренному объему раствора соли галогена. Только при такой последовательности титрования получается резкое изменение окраски индикатора в конце титрования.

§ 149. Приготовление 0,1 н. раствора AgNO_3 , установка его титра и нормальности

Обычно употребляют 0,1 н. раствор AgNO_3 (можно пользоваться 0,05 н. раствором).

Грамм-эквивалент азотнокислого серебра равен его грамм-молекулярному весу, т. е. 169,89 г. Следовательно, для приготовления 1 л приблизительно 0,1 н. раствора надо взять 17 г AgNO_3 . Для 250 мл 0,1 н. раствора требуется отвесить:

$$\frac{169,89 \cdot 0,1}{4} = 4,247 \text{ г.}$$

Титрованный раствор азотнокислого серебра можно приготовить, взяв точную навеску соли и растворив ее в определенном объеме дистиллированной воды. В таком случае надо взять химически чистую соль. Недостаточно чистые препараты легко очищаются перекристаллизацией из разбавленного азотнокислого раствора.

Для учебных целей готовят раствор азотнокислого серебра приблизительно требуемой концентрации, а затем устанавливают нормальность. Поэтому на технических весах отвешивают 4,3 г AgNO_3 , растворяют в 250 мл воды, отмеренной мерным цилиндром, и затем раствор тщательно перемешивают. Приготовленный раствор хранят в темной посуде.

Нормальность раствора AgNO_3 можно установить по раствору хлористого натрия или хлористого калия, которые сравнительно легко получить химически чистыми. Готовят, нагревая, насыщенный раствор NaCl или KCl и очень медленно пропускают через него газообразный хлористый водород. Выделившиеся кристаллы NaCl или KCl отфильтровывают, промывают небольшим количеством дистиллированной воды и высушивают сначала на воздухе, а затем прокаливают в платиновом тигле при 500—600° С до постоянного веса.

Из полученной химически чистой соли готовят титрованные растворы по точной навеске. Эти растворы и служат для установки нормальности раствора азотнокислого серебра.

Грамм-эквивалентный вес NaCl равен 58,45 г, KCl —74,56 г. Для приготовления 250 мл приблизительно 0,1 н. раствора требуется взять химически чистого хлористого натрия:

$$\frac{58,45 \cdot 0,1}{4} = 1,46 \text{ г.}$$

Точно взвешенную на аналитических весах навеску NaCl растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 250 мл. Добавляют дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают. Пипеткой отбирают в коническую колбу 20 мл приготовленного раствора NaCl , прибавляют 0,5 мл 5%-ного раствора K_2CrO_4 и, постоянно взбалтывая, медленно титруют раствором AgNO_3 , нормальность которого нужно установить. Титрование считают окончен-

ным, когда появляющееся от раствора AgNO_3 кирпично-красное окрашивание перестанет исчезать при взбалтывании.

Пример. Для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора хлористого натрия взято точно 1,4598 г NaCl . При титровании 20 мл этого раствора NaCl в присутствии индикатора K_2CrO_4 расходовалось в среднем 20,3 мл AgNO_3 .

Нормальность исходного раствора:

$$N_{\text{NaCl}} = \frac{1,4598 \cdot 4}{58,45} = 0,0999 \text{ экв./л.}$$

Нормальность и титр устанавливаемого раствора:

$$N_{\text{AgNO}_3} = \frac{20 \cdot 0,0999}{20,3} = 0,0985 \text{ экв./л.}$$

$$T_{\text{AgNO}_3} = \frac{169,89 \cdot 0,0985}{1000} = 0,01673 \text{ г/мл.}$$

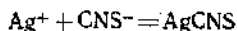
§ 150. Метод Фольгарда

Метод Фольгарда основан на реакции образования нерастворимого в воде роданистого серебра AgCNS , имеющего белый цвет. В качестве рабочих титрованных растворов применяют раствор азотнокислого серебра AgNO_3 и раствор роданистого калия KCNS или роданистого аммония NH_4CNS .

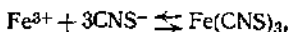
В отличие от метода Мора метод Фольгарда может быть применен как в нейтральной, так и в кислой среде. Наличие в растворе свободной кислоты дает более точные результаты.

Определения по методу Фольгарда можно производить также при наличии в растворе ионов Ba^{2+} , Pb^{2+} и т. д. Нельзя титровать лишь в присутствии окислителей и солей ртути, так как окислители разрушают ион CNS^- , а ионы ртути дают с ним труднорастворимое соединение.

Конец осаждения определяют индикаторами. В качестве индикатора Фольгард рекомендует применять железо-аммиачные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, которые в виде насыщенного раствора должны прибавляться к титруемой жидкости всегда в определенном количестве. Применение этой соли в качестве индикатора основано на следующем. Пока реакция не закончена и в исследуемом растворе присутствуют ионы Ag^+ , прибавляемый роданистый калий будет реагировать с ними, образуя белый творожистый осадок AgCNS :



Как только реакция между ионами Ag^+ и CNS^- закончится, следующая же капля роданистого калия вызовет образование роданида железа:



который окрасит жидкость в красноватый цвет.

Необходимо, однако, иметь в виду, что растворы солей трехвалентного железа в нейтральной среде гидролизуются и сами вызывают изменение цвета жидкости. Во избежание этого раствор индикатора готовят таким путем. Нагревая, готовят насыщенный раствор железо-аммиачных квасцов, дают раствору остыть и затем фильтруют. К профильтрованной жидкости прибавляют концентрированную азотную кислоту до тех пор, пока она не сделается почти бесцветной. Это происходит вследствие того, что при прибавлении кислоты увеличивается концентрация ионов H^+ и тем задерживается гидролиз квасцов. Приготовленный таким путем индикатор прибавляют в количестве 2—3 мл к исследуемому раствору.

Итак, для практического применения метода Фольгарда необходимо иметь рабочие титрованные растворы азотнокислого серебра и роданистого калия (или аммония) и насыщенный раствор железо-аммиачных квасцов.

§ 151. Приготовление титрованного раствора роданистого аммония ($M = 76,13$)

Грамм-эквивалент роданистого аммония равен его грамм-молекулярному весу. Поэтому в 1 л 0,1 н. титрованного раствора должно находиться:

$$76,13 \cdot 0,1 = 7,613 \text{ г } NH_4CNS.$$

Приготовить титрованный раствор роданистого аммония (а также калия) по навеске нельзя вследствие его гигроскопичности. Поэтому первоначально приготавливают рабочий раствор приблизительно требуемой концентрации, а затем уже по другому исходному веществу устанавливают нормальность и титр этого раствора.

На технических весах отвешивают 8 г чистого сухого NH_4CNS ($KCNS$ — около 10 г) и растворяют в 1 л воды. Затем определяют нормальность.

Для установки нормальности роданистого аммония можно воспользоваться титрованным раствором $AgNO_3$. Поступают так. В коническую колбу отмеривают пипеткой 25 мл титрованного раствора $AgNO_3$, подкисленного химически чистой азотной кислотой, прибавляют 2—3 мл раствора железо-аммиачных квасцов (индикатор), подставляют колбу под бюретку, подложив лист белой бумаги, и титруют раствором роданистого аммония до красноватого окрашивания. Раствор NH_4CNS приливают из бюретки медленно, по каплям, все время сильно взбалтывая жидкость в колбе. Образующееся роданистое серебро свертывается и быстро оседает на дно колбы; поэтому жидкость над осадком будет более прозрачной и в ней легче наблюдать появление красного окрашивания.

Титрование считают оконченным, когда от одной капли появляется красноватое окрашивание раствора, не исчезающее при сильном взбалтывании.

П р и м е р. Допустим, при титровании 25 мл 0,0985 н. раствора AgNO_3 в присутствии железо-аммиачных квасцов израсходовано в среднем 25,2 мл устанавливаемого раствора NH_4CNS .

Нормальность и титр роданистого аммония:

$$N_{\text{NH}_4\text{CNS}} = \frac{25 \cdot 0,0985}{25,2} = 0,0977 \text{ г-экв/л.}$$

$$T_{\text{NH}_4\text{CNS}} = \frac{76,13 \cdot 0,0977}{1000} = 0,07436 \text{ г/мл.}$$

§ 152. Примеры количественных определений

1. Определение NaCl по Мору. На аналитических весах точно отвешивают столько хлористого натрия, сколько нужно для приготовления раствора примерно такой же нормальности, как и рабочий раствор азотнокислого серебра. Навеску количественно переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде и разбавляют затем до 250 мл. Колбу закрывают пробкой и раствор взбалтывают. Отмеривают пипеткой в коническую колбу 20 мл приготовленного раствора хлористого натрия, прибавляют 0,5 мл 5%-ного раствора K_2CrO_4 и титруют из бюретки рабочим раствором AgNO_3 . По результатам титрования вычисляют процентное содержание соли в пробе.

П р и м е р. Допустим, из 1,4987 г анализируемого хлористого натрия приготовлено 250 мл раствора. На титрование 20 мл раствора расходовалось в среднем 20,2 мл 0,0985 н. рабочего раствора AgNO_3 .

В ы ч и с л е н и е. Нормальность приготовленного раствора:

$$N_{\text{NaCl}} = \frac{20,2 \cdot 0,0985}{20} = 0,0995 \text{ г-экв/л.}$$

Содержание NaCl в навеске:

$$\frac{58,45 \cdot 0,0995 \cdot 250}{1000} = 1,4540 \text{ г.}$$

Следовательно, процентное содержание NaCl в анализируемом образце равно:

$$\frac{1,4540 \cdot 100}{1,4987} = 97,02\%.$$

2. Определение NaCl по Фольгарду. Хлористый натрий по Фольгарду определяют способом обратного титрования. Для этого точно отвешивают на аналитических весах навеску NaCl с таким расчетом, чтобы по растворении ее в мерной колбе получился раствор, приблизительно равный по нормальности рабочему раствору азотнокислого серебра (0,1 н.). Из полученного раствора пипеткой отби-

рают 25 мл, переносят в коническую колбу на 200 мл и приливают из бюретки точно отмеренный объем титрованного раствора AgNO_3 . Объем прибавленного раствора AgNO_3 должен быть в полтора-два раза больше, чем нужно для полного осаждения всех ионов Cl^- . Образуется осадок AgCl , а некоторая часть AgNO_3 остается в свободном состоянии.

Колбу с мутной жидкостью сильно встряхивают до тех пор, пока AgCl не свернется, образуя комки, и не осядет на дно. Жидкость сверху становится прозрачной. Прибавляют 2—3 мл раствора железо-аммиачных квасцов (индикатор); избыток азотнокислого серебра оттитровывают раствором роданистого аммония.

Пример. Растворен в дистиллированной воде отвешенный на аналитических весах в количестве 0,5798 г хлористый натрий. Раствор доведен водой до 100 мл. Взято 25 мл этого раствора и к нему прилито 40 мл 0,0985 н. раствора AgNO_3 . После прибавления 2 мл индикатора избыток AgNO_3 оттитрован раствором NH_4CNS . Для обратного титрования израсходовано 15,7 мл 0,0977 н. раствора NH_4CNS .

Вычисление. Объем раствора AgNO_3 , прореагировавший с NH_4CNS :

$$V_{\text{AgNO}_3} = \frac{15,7 \cdot 0,0977}{0,0985} = 15,6 \text{ мл.}$$

Следовательно, на реакцию с раствором NaCl было израсходовано:

$$40 - 15,6 = 24,4 \text{ мл раствора } \text{AgNO}_3.$$

Нормальность приготовленного для анализа раствора NaCl :

$$N_{\text{NaCl}} = \frac{24,4 \cdot 0,0985}{25} = 0,0961 \text{ г-экв/л.}$$

Во взятой навеске содержится:

$$\frac{58,45 \cdot 0,0961 \cdot 100}{1000} = 0,5618 \text{ г NaCl,}$$

или в процентах:

$$\frac{0,5618 \cdot 100}{0,5798} = 96,9\%.$$

3. Определение NaCl в моче по Мору. В клиническом анализе определения NaCl в моче имеет диагностическое значение. Уменьшение выделения NaCl сопровождается образованием отеков; повышение выделения может служить признаком начавшегося уменьшения отеков. Поражение почек тоже сопровождается нарушением выделения NaCl и т. д.

К определению количества NaCl в моче часто прибегают при проведении бессолевой диеты. Нормально в суточной моче человека

содержится 10—15 г хлористого натрия. В среднем человек выделяет в сутки 1000—1600 мл мочи. Обычно за норму принимают 1500 мл для мужчин и 1200 мл для женщин.

Моча, предназначенная для анализа на содержание NaCl, не должна иметь белка. При наличии белка его удаляют кипячением мочи, подкисленной уксусной кислотой.

Ход определения. Отмеривают точно 10 мл мочи (из суточного количества) в колбу на 100 мл, прибавляют 0,1 н. раствор едкого натра до нейтральной реакции на лакмус и разбавляют 40—50 мл дистиллированной воды. Приливают 0,5 мл 5%-ного раствора K_2CrO_4 и медленно титруют раствором $AgNO_3$ до появления не исчезающего при взбалтывании кирпично-красного окрашивания.

В ы ч и с л е н и е. Допустим, на титрование 10 мл мочи израсходовано 20,2 мл 0,0985 н. рабочего раствора $AgNO_3$, титр которого равен 0,01673 г/мл. Составляем и решаем пропорцию:

169,89 г $AgNO_3$ соответствуют 58,45 г NaCl

20,2 · 0,01673 г $AgNO_3$ » x г NaCl

$$x = \frac{58,45 \cdot 20,2 \cdot 0,01673}{169,89} = 0,1163 \text{ г NaCl.}$$

Это количество хлористого натрия делят на 10. Полученное число умножают на количество миллилитров суточной мочи и таким образом находят содержание хлористого натрия (в граммах) в суточной моче.

4. Определение NaCl в моче по Фольгарду. Хлористый натрий осаждают азотнокислым серебром, избыток серебра оттитровывают обратно роданистым аммонием в присутствии железо-аммиачных квасцов.

Ход определения. Отмеривают 10 мл исследуемой мочи в мерную колбу на 100 мл и добавляют около 2 мл железо-аммиачных квасцов. Из бюретки, помешивая, приливают точно 25 мл титрованного раствора азотнокислого серебра. Доводят объем жидкости в мерной колбе водой до метки. Смесь тщательно перемешивают; образовавшийся осадок отфильтровывают через сухой фильтр в чистую и сухую колбу.

Отмеривают 50 мл фильтрата в колбу и оттитровывают избыток азотнокислого серебра раствором роданистого аммония до появления не исчезающего красноватого окрашивания. Разность между взятым количеством $AgNO_3$ и тем количеством его, которое было оттитровано роданистым аммонием, соответствует количеству хлористого серебра, образовавшегося в 10 мл анализируемой мочи.

П р и м е р. Допустим, к 10 мл мочи прилили 25 мл 0,0985 н. раствора $AgNO_3$. На обратное титрование избытка азотнокислого серебра в 50 мл фильтрата (что соответствует 5 мл мочи) израсходовали 2,4 мл 0,0977 н. раствора роданистого аммония. На 100 мл фильтрата (10 мл мочи) пошло бы $2,4 \cdot 2 = 4,8$ мл роданистого аммония.

В ы ч и с л е н и е. Объем раствора азотнокислого серебра, прореагировавший с роданистым аммонием:

$$V_{\text{AgNO}_3} = \frac{4,8 \cdot 0,0977}{0,0985} = 4,7 \text{ мл.}$$

Следовательно, на осаждение хлористого натрия в 10 мл мочи было израсходовано $25 - 4,7 = 20,3$ мл титрованного раствора азотнокислого серебра. Титр рабочего 0,0985 н. раствора азотнокислого серебра равен:

$$T_{\text{AgNO}_3} = \frac{169,89 \cdot 0,0985}{1000} = 0,01673 \text{ г/мл.}$$

Составляем и решаем пропорцию:

169,89 г AgNO_3 соответствует 58,45 г NaCl

20,3 · 0,01673 г AgNO_3 * * * г NaCl

$$x = \frac{58,45 \cdot 20,3 \cdot 0,01673}{169,89} = 0,1164 \text{ г NaCl.}$$

Таким образом, содержание хлористого натрия при выделении 1300 мл мочи за сутки будет:

$$\frac{0,1164 \cdot 1300}{10} = 15,32 \text{ г.}$$

Глава XXII КОЛОРИМЕТРИЯ

§ 153. Сущность методов колориметрии

Колориметрией называют методы анализа, основанные на сравнении интенсивности окраски исследуемого раствора с окраской раствора, концентрация которого точно известна. Раствор с точно приготовленной концентрацией, применяемый для сравнения, называется *стандартным*, или *образцовым*, раствором.

Колориметрические методы применяются преимущественно в анализе малых количеств веществ. Они дают возможность быстро и с большой точностью находить такие количества, определение которых методами весового или объемного анализа практически невозможно, так как для получения необходимой концентрации в растворе пришлось бы брать для анализа слишком большие навески соответствующего вещества.

Эти методы довольно широко распространены в работе клинических лабораторий для количественного определения иода, азота, мочевой кислоты в моче, билирубина и холестерина в крови и желчи, гемоглобина в крови и т. д. В санитарно-гигиеническом анализе колориметрия применяется для определения аммиака, фтора, солей азотистой и азотной кислот, солей железа в воде, витаминов в пищевых продуктах и других веществ.

В колориметрии используются химические реакции, при которых определяемое вещество превращается в окрашенное соединение, вызывающее изменение окраски анализируемого раствора. Сравнивая полученную окраску с окраской стандартного раствора того же вещества или измеряя светопоглощение, определяют содержание окрашенного вещества в испытуемом растворе.

Интенсивность окраски раствора находится в прямой зависимости от концентрации растворенного окрашенного вещества и от толщины рассматриваемого слоя раствора. Эта зависимость выражает основной закон колориметрии — закон Ламберта — Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l}.$$

где I — интенсивность светового потока после прохождения через раствор; I_0 — интенсивность падающего на раствор светового потока; ε — коэффициент поглощения света — постоянная величина; c — концентрация окрашенного вещества в растворе; l — толщина слоя раствора, см.

Смысл этого закона можно формулировать так: *растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой концентрации, толщине слоя и прочих равных условиях всегда поглощают одну и ту же часть падающего на них светового потока.*

С увеличением концентрации и толщины слоя окрашенного раствора окраска усиливается, а интенсивность светового потока I , прошедшего через раствор, ослабевает по сравнению с интенсивностью падающего светового потока I_0 .

Если уравнение закона Ламберта — Бера прологарифмировать, то оно примет вид:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l.$$

Величина $\lg \frac{I_0}{I}$ носит название *оптической плотности раствора*, с которой обычно приходится иметь дело в колориметрии. Она обозначается буквой D :

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l.$$

Из этого уравнения следует, что оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора. Следовательно, при одинаковой толщине слоя раствора оптическая плотность будет тем больше, чем больше в нем содержится окрашенного вещества. И наоборот, при одной и той же концентрации оптическая плотность раствора будет зависеть только от толщины его слоя.

Из вышесказанного следует, что если два раствора одного и того же окрашенного вещества имеют различную концентрацию, то одинаковая интенсивность окраски наблюдается лишь в том случае, когда концентрация одного раствора будет во столько раз больше концентрации другого, во сколько толщина слоя первого раствора меньше толщины слоя второго. На этом очень важном выводе основаны некоторые методы колориметрического анализа.

Если зависимость оптической плотности от концентрации изобразить графически, откладывая по оси абсцисс концентрацию, а по оси ординат оптическую плотность, то получим прямую линию, идущую от начала координат. Полученный график позволяет сделать заключение о применимости к исследуемым растворам основного закона колориметрии. В том случае, когда раствор подчиняется этому закону, что является обязательным условием для ряда колориметрических методов, то график будет представлен прямой линией. Если же раствор этому закону не подчиняется, то прямолинейность

нарушается на каком-то участке кривой или на всей кривой. Следовательно, перед колориметрическим определением необходимо выяснить, для каких областей концентраций применим основной закон колориметрии. Однако в некоторых случаях колориметрирования это правило не обязательно.

Методы колориметрического анализа. Интенсивность окраски растворов можно измерять визуальными и фотоколориметрическими методами. Визуальные методы в значительной степени субъективны. В них сравнение интенсивности окрашивания растворов производится невооруженным глазом. При фотоколориметрических методах для измерения интенсивности окраски испытуемого раствора пользуются фотоэлементами. Приборы, применяемые для этой цели, называются фотоколориметрами, откуда и метод получил название *фотоколориметрического*.

К визуальным методам относятся: 1) метод цветной шкалы; 2) метод разбавления; 3) метод уравнивания; 4) метод колориметрического титрования (метод дублирования).

Метод цветной шкалы. При колориметрическом определении какого-либо вещества готовят ряд стандартных растворов с постепенно изменяющимися концентрациями. Например, серия стандартов может содержать 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 мг и т. д. данного вещества в известном объеме растворителя. К определенным объемам каждого стандартного раствора и к такому же объему анализируемого раствора добавляют равные объемы необходимых реактивов. Если при сравнении окажется, что цвет анализируемого раствора по интенсивности совпадает с цветом стандартного раствора, содержащего, например, 0,3 мг данного вещества, то содержание его в исследуемом растворе равно 0,3 мг. Если же окраска анализируемого раствора окажется промежуточной, например между 0,2 и 0,3 мг, то это означает, что и концентрация анализируемого раствора будет средней между концентрациями этих стандартных растворов (приблизительно 0,25 мг). В некоторых случаях для получения более точных результатов приходится готовить промежуточные серии стандартных растворов.

Для колориметрирования по этому методу нередко используют прибор, называемый *компаратором* (рис. 57). При этом поступают так: в одно гнездо прибора помещают пробирку с анализируемым раствором, а в соседние гнезда — пробирки со стандартными растворами. Вполне понятно, что при сравнении окрасок стандартного и анализируемого растворов необходимо, чтобы оба эти раствора

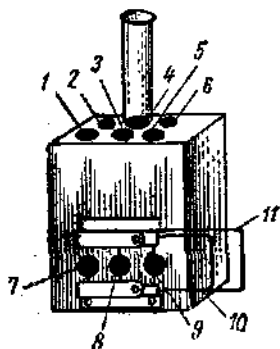


Рис. 57. Компаратор:
1—6 — гнезда для пробирок;
7—9 — горизонтальные отверстия для наблюдения окрасок;
10 — 11 — свето-фильтры

были поставлены в совершенно одинаковые условия:

1) состав и способ приготовления стандартного и анализируемого растворов должны быть одинаковыми;

2) и тот и другой растворы должны находиться в совершенно одинаковых сосудах;

3) оба раствора нужно готовить одновременно, так как их окраска может меняться со временем;

4) при сравнении окрасок оба раствора должны одинаково освещаться.

При выполнении анализа методом цветной шкалы не требуется соблюдения основного закона колориметрии. Определение может быть проведено быстро и без применения специальной аппаратуры. Однако этот метод дает приближенные результаты и во время работы приходится часто возобновлять шкалу из-за неустойчивости окраски некоторых стандартных растворов.

Описанный метод применяется также при колориметрическом определении рН растворов.

Метод разбавления. В этом методе получения одинаковой интенсивности окраски анализируемого и стандартного растворов добиваются путем постепенного разбавления водой (или соответствующим растворителем) того раствора, который оказался более интенсивно окрашенным. Разбавление производят обычно в совершенно одинаковых длинных и узких цилиндрах с делениями на миллилитры и десятые доли.

Поступают так. Цилиндры с анализируемым и стандартным растворами помещают рядом в специальный деревянный штатив с экраном из молочного стекла. В цилиндр с интенсивнее окрашенным раствором вливают воду (или другой растворитель) до тех пор, пока при взгляде на растворы сбоку окраска не станет одинаковой. Добившись полного совпадения окрасок растворов, измеряют объемы растворов в цилиндрах и производят расчет.

Например, в цилиндре со стандартным раствором объем раствора равен 10 мл. В другой цилиндр вначале налили такой же объем анализируемого раствора. Одинаковая окраска обоих растворов получилась после разбавления анализируемого раствора до 15,5 мл. Из этого следует, что содержание вещества в анализируемом растворе было вначале (до разбавления) больше, чем в стандартном растворе в отношении 15,5 : 10, т. е. в 1,55 раза. Следовательно, чтобы вычислить концентрацию анализируемого раствора, надо известную нам концентрацию стандартного раствора умножить на 1,55.

Метод уравнивания. В этом методе сравнение интенсивности окрасок анализируемого и стандартного растворов производится в особых приборах — *колориметрах*, описание которых приведено ниже. Изменяя толщину слоя жидкости одного из сравниваемых растворов при постоянной толщине слоя жидкости другого, добиваются одинаковой интенсивности окраски обоих растворов при взгляде

на жидкости сверху. При достижении одинаковой интенсивности окрасок имеет место равенство:

$$c_1 l_1 = c_2 l_2,$$

или

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{c_2}{c_1},$$

где c_1 и l_1 — соответственно концентрация и толщина слоя анализируемого раствора; c_2 и l_2 — концентрация и толщина слоя стандартного раствора.

Отсюда

$$c_1 = c_2 \cdot \frac{l_2}{l_1}.$$

Смысл приведенного выше уравнения можно формулировать так: при одинаковой интенсивности окрасок отношение толщин слоев двух сравниваемых растворов обратно пропорционально отношению их концентраций.

Из четырех величин, входящих в уравнение, неизвестна одна c_1 — концентрация анализируемого раствора. Приведенное уравнение позволяет определить эту величину, так как остальные три известны.

Метод уравнивания является наиболее точным методом колориметрирования. К недостаткам его следует отнести обязательное подчинение растворов основному закону колориметрии и необходимость наличия специальной аппаратуры — колориметров.

Метод колориметрического титрования (метод дублирования). Этот метод основан на сравнении окраски анализируемого окрашенного раствора неизвестной концентрации с окраской другого раствора — контрольного, к которому добавляют из бюретки окрашенный стандартный раствор определенной концентрации до уравнивания интенсивности окрасок. Когда интенсивности окрасок контрольного и исследуемого растворов совпадут, считают, что в исследуемом растворе содержится столько же определяемого вещества, сколько его было введено в контрольный раствор.

Концентрацию c_x неизвестного раствора в граммах на миллилитр находят по формуле

$$c_x = \frac{T \cdot V}{V_1},$$

где T — титр стандартного раствора, г/мл; V — объем стандартного раствора, добавленного к контрольному до уравнивания интенсивности окрасок, мл; V_1 — объем анализируемого раствора, взятого для колориметрирования, мл.

Практически поступают так. В цилиндр наливают определенный объем анализируемого раствора и добавляют к нему реактивы, дающие с определяемым ионом окрашенное соединение. В другой такой же цилиндр берут контрольный раствор, содержащий те же реакти-

вы, за исключением определяемого вещества. Титруют его из бюретки стандартным раствором до уравнивания окраски с исследуемым раствором. Расчет проводят по приведенной выше формуле. Общий вид установки для колориметрического титрования показан на рис. 58.

Определение методом колориметрического титрования может быть проведено быстро. В данном случае не требуется соблюдения основного закона колориметрии. Пределы концентраций, в которых иногда применяется этот метод, определяются способностью глаза улавливать различия в интенсивности окрасок.

Метод неприменим, когда колориметрические реакции, при которых возникает окраска исследуемого раствора; протекают медленно или требуют специальной обработки (кипячения, фильтрования и т. п.)

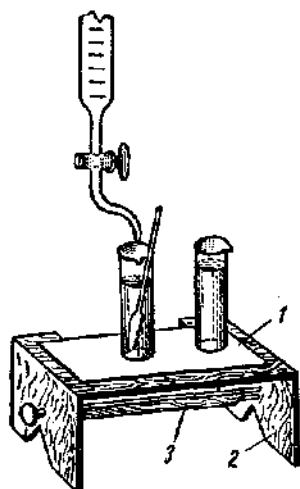


Рис. 58. Установка для колориметрического титрования:

1 — пластинка бесцветного стекла; 2 — подставка; 3 — белый экран для освещения цилиндров

Фотоколориметрические методы. Наряду с визуальными методами применяют фотоэлектрические методы, в которых интенсивность окраски определяют с помощью фотоэлемента, т. е. прибора, преобразующего световую энергию в электрическую. Возникающий в фотоэлементе ток регистрируется включенным в цепь чувствительным гальванометром, отклонение стрелки которого пропорционально освещенности фотоэлемента. Непосредственное наблюдение интенсивности окраски заменяется здесь показаниями стрелки гальванометра.

Для определения этим методом концентрации вещества измеряют оптическую плотность испытуемого раствора ($D_{исп}$) и стандартного раствора ($D_{ст}$). Между этими величинами и концентрациями растворов, как уже ранее было сказано, имеется следующее соотношение:

$$\frac{c_{исп}}{c_{ст}} = \frac{D_{исп}}{D_{ст}}$$

Отсюда следует, что концентрация анализируемого раствора может быть вычислена по формуле:

$$c_{исп} = c_{ст} \cdot \frac{D_{исп}}{D_{ст}}$$

При массовых фотоколориметрических анализах для определения концентрации исследуемого раствора пользуются так называемой калибровочной кривой, которая и служит для графического

нахождения концентрации в испытуемом растворе. Для этого достаточно измерить его оптическую плотность и по калибровочной кривой найти величину концентрации, соответствующую найденному светопоглощению.

Для построения калибровочной кривой готовят серию стандартных растворов с постепенно возрастающими концентрациями определяемого вещества. При этом рекомендуется поступать так. Приготовить стандартный раствор, содержащий строго определенное количество исследуемого вещества. Налить из бюретки в мерные колбы емкостью 100 мл различные точно измеренные объемы этого раствора и к каждой порции добавить соответствующие реактивы, вызывающие окраску анализируемого раствора. Затем содержащее каждой колбы довести дистиллированной водой до метки.

Определение оптической плотности приготовленных стандартных растворов начинают с раствора, окрашенного слабее других. С этой целью последовательно вливают в кювету приготовленные растворы, устанавливая ее в гнездо фотокolorиметра и определяют отклонения стрелки гальванометра для всех стандартных растворов. Результаты измерений заносят в таблицу. Пример записи:

номер стандартного раствора	1	2	3	4	5	6
содержание определяемого элемента, %	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
оптическая плотность	0	0,05	0,10	0,15	0,20	

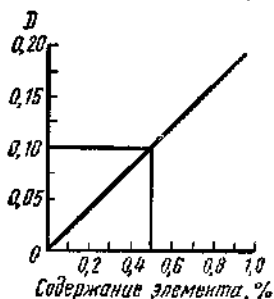


Рис. 59. Калибровочная кривая

На основании данных таблицы строят калибровочную кривую зависимости оптической плотности раствора от его концентрации (рис. 59). На оси абсцисс откладывают значения концентрации стандартных растворов, на оси ординат — величины их оптических плотностей. Из точек, найденных на осях, восставляют перпендикуляры; точки пересечения их соединяют одной линией.

§ 154. Визуальные колориметры

Существует несколько типов визуальных колориметров. Наиболее простой прибор для колориметрических измерений — колориметр Геннера (колориметр сливания, рис. 60). Он состоит из двух совершенно одинаковых градуированных стеклянных цилиндров с плоским дном и с кранами у самого дна — для сливания растворов. Емкость каждого цилиндра обычно равна 100 мл. Деления нанесены на стенках цилиндра через каждые 1—2 мл.

В один цилиндр наливают анализируемый раствор, в другой — стандартный. Цилиндры ставят рядом на лист белой бумаги и для

сравнения окрасок смотрят на них сверху через всю толщу жидкости. Из цилиндра с более интенсивной окраской через кран понемногу выливают в сухой стакан жидкость до тех пор, пока не будет достигнута одинаковая окраска в обоих цилиндрах; отмечают толщину слоев жидкостей стандартного и анализируемого растворов. Искомую концентрацию в анализируемом растворе вычисляют по формуле:

$$c_1 = c_2 \cdot \frac{l_2}{l_1}.$$

Для большей точности опыт рекомендуется повторить 2—3 раза и из полученных данных взять среднее.

Более удобно производить колориметрические измерения в колориметре Дюбоска (рис. 61). Он состоит из двух стеклянных стака-

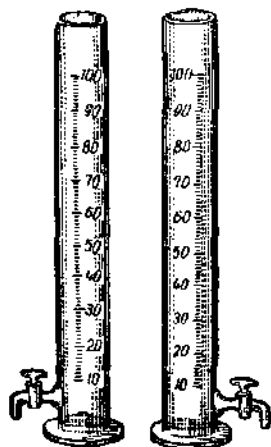


Рис. 60. Колориметр Геннера

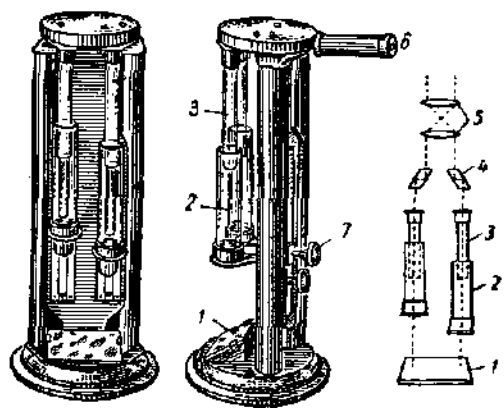


Рис. 61. Колориметр Дюбоска:
1 — зеркало; 2 — стеклянные стаканы; 3 — стеклянные цилиндры; 4 — призмы; 5 — линзы; 6 — окуляр; 7 — кремальеры

нов 2, которые при помощи кремальер 7, помещенных сзади прибора, можно поднимать или опускать. Над стаканами неподвижно расположены два стеклянных прозрачных цилиндра 3, соединенных оптическим приспособлением с окуляром трубы 6. Сравнимые растворы наливают в стеклянные стаканы 2. Свет, падающий на зеркало 1, отражаясь от него вверх, попадает в два отверстия в столике прибора. Полученные таким образом два узких пучка лучей проходят через стандартный и анализируемый растворы и два цилиндра. Наконец, лучи света после двукратного отражения в призмах 4 через линзы 5 поступают параллельными пучками в окуляр 6.

Наблюдатель видит через окуляр трубы окрашенное круглое поле, разделенное по диаметру на две половины, отличающиеся интен-

сивностью окраски. Правая из них соответствует левому пучку света, а левая — правому пучку. Такое устройство позволяет легко и точно сравнивать интенсивности обоих пучков, а путем опускания или поднятия стеклянных цилиндров можно добиться уравнивания интенсивности окраски обеих половин поля зрения. Добившись такого положения, делают отсчеты высот стандартного и анализируемого растворов и по формуле

$$c_1 = c_2 \cdot \frac{l_2}{l_1}$$

вычисляют искомую концентрацию исследуемого раствора.

§ 155. Фотоколориметры

В последние годы наиболее распространенными фотоэлектрическими колориметрами являются фотоколориметры с двумя фотоэлементами, каждый из которых снабжен диафрагмой. Оба фотоэлемента включены так, чтобы даваемые ими фототоки имели противоположное направление. Вследствие этого при одинаковой освещенности обоих фотоэлементов токи от них в цепи гальванометра взаимно компенсируются и стрелка гальванометра стоит на нуле. Если на пути одного из световых потоков поставить определяемый раствор, поглощающий часть света, компенсация нарушится, и стрелка гальванометра отклонится на величину, пропорциональную концентрации определяемого раствора.

В фотоколориметрах с двумя фотоэлементами сравниваются интенсивности двух световых потоков, один из которых проходит через окрашенный раствор с определяемым веществом, а другой — через чистый растворитель (или контрольный раствор, содержащий все компоненты, что и анализируемая проба, кроме определяемого элемента). Под действием света разной интенсивности на фотоэлементах возникают фототоки различной силы, которые регистрируются гальванометром или уравниваются при помощи специального отсчетного барабана, связанного с одной из диафрагм.

Определение концентрации неизвестного раствора на этих приборах ведут следующим образом. Сначала обе кюветы заполняют растворителем (или контрольным раствором) и устанавливают в гнезда фотоколориметра. Ставят необходимый для измерения светофильтр и включают освещение. При помощи диафрагм (или других специальных приспособлений) уравнивают фототоки приведением стрелки гальванометра к нулю, после чего фотоколориметр готов к работе. Затем правую кювету заполняют исследуемым раствором, устанавливают в гнездо и снова приводят стрелку гальванометра к нулевому положению. По показаниям шкалы-компенсатора отмечают оптическую плотность и по калибровочной кривой вычисляют содержание искомого вещества в анализируемом растворе.

На рис. 62 показан общий вид фотоколориметра марки ФЭК-М а на рис. 63 приведена схема устройства его. Интенсивность световых потоков в этом приборе измеряют при помощи селеновых фотоэлементов, а уравнение фототоков — при помощи щелевой диафрагмы и оптического клина.

От лампы накаливания 6 свет идет двумя пучками последовательно через конденсоры 5 и 7, диафрагмы 4 и 8, светофильтры 3 и 9,

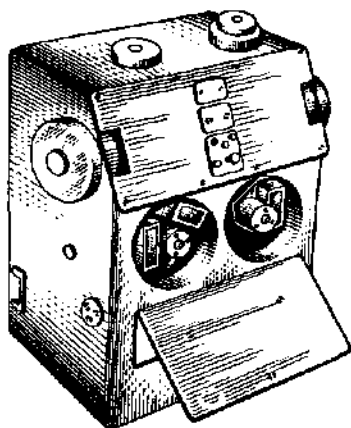


Рис. 62. Двуплечий фотоколориметр системы ФЭК-М

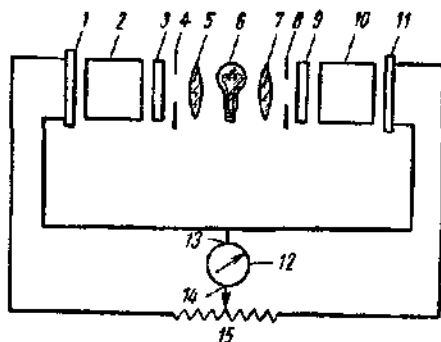


Рис. 63. Схема двуплечего фотоколориметра;

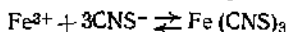
1, 11 — фотоэлементы; 2, 10 — кюветы; 3, 9 — светофильтры; 4, 8 — диафрагмы; 5, 7 — конденсоры; 6 — осветитель; 12 — гальванометр; 13, 14 — клеммы гальванометра; 15 — сопротивление

а также через кюветы 2 и 10 (одну с анализируемым раствором, другую — с чистым растворителем или контрольным раствором). Затем свет попадает на фотоэлементы 1 и 11. Наличие фототока в цепи определяется с помощью гальванометра 12, который снабжен регулятором чувствительности.

Подробное изложение конструкции прибора и порядок работы на нем даются в прилагаемых к нему паспорте и инструкции.

§ 156. Примеры количественных определений

1. Определение железа. Колориметрическое определение железа основано на образовании красного раствора в результате взаимодействия солей трехвалентного железа с роданистыми соединениями:



Необходимые реактивы. 1. Стандартный раствор железо-аммиачных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 0,8640 г железо-аммиачных квасцов растворяют в воде, подкисляют 4 мл раствора H_2SO_4 (плотность 1,84) и разбавляют дистиллированной водой

до 1 л. Перед тем как производить определение, отмеривают точно 10 мл приготовленного раствора и разбавляют водой до 100 мл. Этим раствором, содержащим 0,01 мг железа в 1 мл, и пользуются как стандартным. Он пригоден только в день приготовления.

2. *Раствор роданистого аммония.* 350—400 г роданистого аммония растворяют в 1 л воды.

Ход определения. В стаканы колориметра (см. рис. 61) наливают по 5 мл раствора роданистого аммония. Затем, прилив в один стакан 10 мл стандартного раствора, в другой — 10 мл анализируемого раствора, устанавливают их на свои места в колориметре. Запомнить, в каком стакане находится стандартный раствор и в каком анализируемый. При помощи кремальер стаканы осторожно приподнимают вверх до такого положения, чтобы цилиндры оказались погруженными в растворы приблизительно до половины глубины их. После этого, оставив неподвижным стакан со стандартным раствором, вращением соответствующей кремальеры поднимают или опускают стакан с анализируемым раствором до тех пор, пока не добьются уравнивания интенсивности окраски обеих половин поля зрения. Во время наблюдения за окрасками растворов необходимо следить, чтобы цилиндры оставались погруженными в соответствующие растворы.

Достигнув одинаковой окраски обеих половин поля зрения, по соответствующей шкале отсчитывают h_c и h . По их значениям вычисляют искомую концентрацию железа в анализируемом растворе.

Количественные определения колориметрическим путем можно производить лишь в растворах очень малой концентрации, поэтому перед определением приблизительно устанавливают концентрацию анализируемого раствора. Для этого берут две небольшие мензурки. В одну наливают 10 мл анализируемого раствора, в другую — 10 мл стандартного. Прилив в каждую мензурку по 5 мл раствора роданистого аммония, сравнивают интенсивность окраски в обеих мензурках. Если анализируемый раствор будет окрашен значительно интенсивнее стандартного, то его разбавляют смесью из 2 объемов воды и 1 объема роданистого аммония до получения приблизительно одинаковой окраски растворов в обеих мензурках.

Отметить, во сколько раз пришлось разбавить анализируемый раствор, чтобы затем во столько же раз разбавить весь взятый для анализа раствор. После разбавления его колориметрируют.

Пример. Допустим, для анализа дано 200 мл раствора соли окиси железа. Из этого раствора взяли 25 мл и разбавили водой до 100 мл. При колориметрировании получили следующие данные: $h_c = 34,3$ мл, $h = 30,1$ мл. На основании полученных данных вычисляют концентрацию железа в колориметрируемом растворе. Она будет равна:

$$c = c_c \cdot \frac{h_c}{h} = 0,01 \cdot \frac{34,3}{30,1} = 0,0114 \text{ мг Fe в 1 мл.}$$

Так как первоначальный раствор был разбавлен вчетверо, то в 1 мл его содержится:

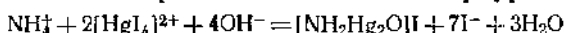
$$0,0114 \cdot 4 = 0,0456 \text{ мг Fe.}$$

Следовательно, всего железа в полученном для анализа растворе содержалось:

$$0,0456 \cdot 200 = 9,12 \text{ мг, или } 0,00912 \text{ г.}$$

2. Определение аммиака и аммонийных солей в воде. Аммиак является показателем свежего загрязнения воды органическими веществами. Обнаружение аммиака в воде в большинстве случаев свидетельствует о ее санитарном неблагополучии.

Принцип метода: при прибавлении к воде реактива Несслера, имеющего щелочную реакцию, получается желтое окрашивание раствора вследствие образования иодистого меркураммония:



Количество аммиака в воде определяют путем сравнения окрасок исследуемой воды и стандартного раствора после добавления к ним реактива Несслера.

Необходимые реактивы: 1) реактив Несслера; 2) 50%-ный раствор сегнетовой соли $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$; 3) стандартный раствор хлористого аммония, 1 мл которого содержит 0,05 мг аммиака.

Ход определения. 1. В колориметрический цилиндр наливают 100 мл исследуемой воды и 2 мл раствора сегнетовой соли (для предупреждения осаждения едким кали, содержащимся в реактиве Несслера, ионов кальция и магния).

2. В другой такой же цилиндр наливают 1 мл стандартного раствора хлористого аммония, доводят до 100 мл дистиллированной водой и добавляют 2 мл раствора сегнетовой соли.

3. В оба цилиндра прибавляют по 2 мл реактива Несслера и через 8—10 мин сравнивают интенсивность окрашивания жидкостей в обоих цилиндрах при взгляде через весь столб жидкости на фоне белой бумаги.

Одинаковой интенсивности окрасок обоих растворов добиваются путем отливания жидкости, окрашенной более интенсивно, в мерный цилиндр.

Вычисление. Допустим, из цилиндра со стандартным раствором отлито 40 мл жидкости. Следовательно, в цилиндре осталось:

$$104 - 40 = 64 \text{ мл.}$$

Составляем и решаем пропорцию:

в 104 мл жидкости было 0,05 мг NH_3

в 64 мл осталось ———— x мг NH_3

$$x = \frac{0,05 \cdot 64}{104} = 0,031 \text{ мг } \text{NH}_3 \text{ в } 100 \text{ мл воды;}$$

в 1 л воды $0,031 \cdot 10 = 0,31 \text{ мг } \text{NH}_3$.

Если при сравнении окрасок растворов пришлось отливать жидкость из цилиндра с исследуемой водой, то вычисления делаются так. Предположим, отлито 34 мл жидкости. Следовательно, в цилиндре осталось:

$$104 - 34 = 70 \text{ мл};$$

$$\text{в } 70 \text{ мл жидкости} - 0,05 \text{ мг NH}_3$$

$$\text{в } 104 \text{ мл } \gg \quad \quad \quad x \text{ мг NH}_3$$

$$x = \frac{0,05 \cdot 104}{70} = 0,074 \text{ мг NH}_3 \text{ в } 100 \text{ мл воды}$$

$$\text{в } 1 \text{ л воды } 0,074 \cdot 10 = 0,74 \text{ мг NH}_3.$$

Содержание аммиака и аммонийных солей в воде можно определить в колориметре Дюбоска. При отсутствии аммиака и аммонийных солей окраска от прибавления реактива Несслера не наступает, и вода остается бесцветной.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Атомные веса некоторых элементов (1962)

Название элемента	Символ	Атомный вес	Название элемента	Символ	Атомный вес
Азот	N	14,0067	Мышьяк	As	74,9216
Алюминий	Al	26,9815	Натрий	Na	22,9898
Барий	Ba	137,34	Олово	Sn	118,69
Бор	B	10,811	Платина	Pt	195,09
Бром	Br	79,909	Радий	Ra	226,05
Висмут	Bi	208,980	Ртуть	Hg	200,59
Водород	H	1,00797	Рубидий	Rb	85,47
Железо	Fe	55,847	Свинец	Pb	207,19
Золото	Au	196,967	Сера	S	32,064
Иод	I	126,9044	Серебро	Ag	107,870
Кадмий	Cd	112,40	Стронций	Sr	87,62
Калий	K	39,102	Сурьма	Sb	121,75
Кальций	Ca	40,08	Углерод	C	12,01115
Кислород	O	15,9994	Уран	U	238,03
Кремний	Si	28,086	Фосфор	P	30,9738
Магний	Mg	24,312	Фтор	F	18,998
Марганец	Mn	54,9380	Хлор	Cl	35,453
Медь	Cu	63,54	Хром	Cr	51,996
Молибден	Mo	95,94	Цинк	Zn	65,37

Приложение 2

Плотность сильных кислот при $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}\text{C}$

Плотность	Весовые проценты			Плотность	Весовые проценты		
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄		HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
1,000	0,16	0,10	0,09	1,055	11,18	9,84	8,07
1,005	1,15	1,00	0,89	1,060	12,19	10,68	8,77
1,010	2,14	1,90	1,57	1,065	13,19	11,51	9,47
1,015	3,12	2,80	2,30	1,070	14,17	12,33	10,19
1,020	4,13	3,70	3,03	1,075	15,16	13,15	10,90
1,025	5,15	4,60	3,76	1,080	16,15	13,95	11,00
1,030	6,15	5,50	4,49	1,085	17,13	14,74	12,30
1,035	7,15	6,38	5,23	1,090	18,11	15,53	12,99
1,040	8,16	7,26	5,96	1,095	19,06	16,32	13,67
1,045	9,16	8,13	6,67	1,100	20,01	17,11	14,35
1,050	10,17	8,99	7,37	1,105	20,97	17,89	15,03

Плот- ность	Весовые проценты			Плот- ность	Весовые проценты		
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄		HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
1,110	21,92	18,67	15,71	1,360		57,57	45,88
1,115	22,86	19,45	16,36	1,365		58,48	46,41
1,120	23,82	20,23	17,01	1,370		59,39	46,94
1,125	24,78	21,00	17,66	1,375		60,30	47,47
1,130	25,75	21,77	18,31	1,380		61,27	48,00
1,135	26,70	22,54	18,96	1,385		62,24	48,53
1,140	27,66	23,31	19,61	1,390		63,23	49,06
1,145	28,61	24,08	20,26	1,395		64,25	49,59
1,150	29,57	24,84	20,91	1,400		65,30	50,11
1,155	30,55	25,60	21,55	1,405		66,40	50,63
1,160	31,52	26,36	22,19	1,410		67,50	51,15
1,165	32,49	27,12	22,83	1,415		68,63	51,66
1,170	33,46	27,80	23,47	1,420		69,80	52,15
1,175	33,42	28,63	24,12	1,425		70,98	52,63
1,180	35,39	29,38	24,76	1,430		72,17	53,11
1,185	36,31	30,13	25,40	1,435		73,39	53,59
1,190	37,23	30,88	26,04	1,440		74,68	54,07
1,195	38,16	31,62	26,68	1,445		75,98	54,55
1,200	39,11	32,36	27,32	1,450		77,28	55,03
1,205		33,09	27,95	1,455		78,60	55,50
1,210		33,82	28,58	1,460		79,98	55,97
1,215		34,55	29,21	1,465		81,42	56,43
1,220		35,28	29,84	1,470		82,90	56,90
1,225		36,03	30,48	1,475		84,45	57,37
1,230		36,74	31,11	1,480		86,05	57,83
1,235		37,53	31,70	1,485		87,70	58,28
1,240		38,29	32,28	1,490		89,60	58,74
1,245		39,05	32,86	1,495		91,60	59,22
1,250		39,82	33,43	1,500		94,09	59,70
1,255		40,58	34,00	1,505		96,39	60,18
1,260		41,34	34,57	1,510		98,10	60,65
1,265		42,10	35,14	1,515		99,07	61,12
1,270		42,87	35,71	1,520		99,67	61,59
1,275		43,64	36,29	1,525			62,06
1,280		44,41	36,87	1,530			62,63
1,285		45,18	37,45	1,535			63,00
1,290		45,95	38,03	1,540			63,43
1,295		46,72	38,61	1,545			63,85
1,300		47,49	39,19	1,550			64,26
1,305		48,26	39,77	1,555			64,67
1,310		49,07	40,35	1,560			65,08
1,315		49,89	40,93	1,565			65,49
1,320		50,71	41,50	1,570			65,90
1,325		51,53	42,08	1,575			66,30
1,330		52,37	42,66	1,580			66,71
1,335		53,22	43,20	1,585			67,13
1,340		54,07	43,74	1,590			67,59
1,345		54,93	44,28	1,595			68,05
1,350		55,79	44,82	1,600			68,51
1,355		56,66	45,35	1,605			68,97
				1,610			69,43

Плотность	Весовые проценты			Плотность	Весовые проценты		
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄		HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
1,615			69,89	1,755			82,00
1,620			70,32	1,760			82,44
1,625			70,74	1,765			83,01
1,630			71,16	1,770			83,51
1,635			71,57	1,775			84,02
1,640			71,99	1,780			84,50
1,645			72,40	1,785			85,10
1,650			72,82	1,790			85,70
1,655			73,23	1,795			86,30
1,660			73,64	1,800			86,92
1,665			74,07	1,805			87,60
1,670			74,51	1,810			88,30
1,675			74,97	1,815			89,16
1,680			75,42	1,820			90,05
1,685			75,86	1,825			91,00
1,690			76,30	1,830			92,10
1,695			76,73	1,835			93,55
1,700			77,17	1,840			95,60
1,705			77,60	1,845			95,95
1,710			78,04	1,850			96,38
1,715			78,48	1,855			97,35
1,720			78,92	1,860			98,20
1,725			79,36	1,865			98,52
1,730			79,80	1,870			98,72
1,735			80,24	1,875			98,77
1,740			80,68	1,880			99,12
1,745			81,12	1,885			99,31
1,750			81,56				

Приложение 3

Плотность растворов едкого кали и едкого натра при $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}} \text{C}$

Плотность	Весовые проценты		Плотность	Весовые проценты	
	KOH	NaOH		KOH	NaOH
1,007	0,9	0,59	1,083	10,1	7,30
1,014	1,4	1,20	1,091	10,9	8,07
1,022	2,6	1,85	1,100	12,0	8,78
1,029	3,5	2,50	1,108	12,9	9,50
1,037	4,5	3,22	1,116	13,8	10,30
1,045	5,6	3,79	1,125	14,8	11,06
1,052	6,4	4,50	1,134	15,7	11,93
1,060	7,4	5,20	1,142	16,5	12,69
1,067	8,2	5,86	1,152	17,6	13,50
1,075	9,2	6,58	1,162	18,6	14,35

Плотность	Весовые проценты		Плотность	Весовые проценты	
	КОН	NaOH		КОН	NaOH
1,171	19,5	15,15	1,370	36,9	33,60
1,180	20,5	16,00	1,383	37,8	34,96
1,190	21,4	16,91	1,397	38,9	36,25
1,200	22,4	17,81	1,410	39,9	37,47
1,210	23,3	18,71	1,424	40,9	38,80
1,220	24,2	19,65	1,438	42,1	39,99
1,231	25,1	20,69	1,453	43,4	41,41
1,241	26,1	21,55	1,468	44,6	42,88
1,252	27,0	22,64	1,483	45,8	44,38
1,263	28,0	23,67	1,498	47,1	46,15
1,274	28,9	24,81	1,514	48,3	47,60
1,285	29,8	25,80	1,530	49,4	49,02
1,297	30,7	26,83	1,546	50,6	—
1,308	31,8	27,80	1,563	51,9	—
1,320	32,7	28,83	1,580	53,2	—
1,332	33,7	29,93	1,597	54,5	—
1,345	34,9	31,22	1,615	55,9	—
1,357	35,9	32,47	1,634	57,5	—

Приложение 4

Плотность растворов аммиака при $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}} \text{C}$

Плотность	Весовые проценты	Плотность	Весовые проценты	Плотность	Весовые проценты
1,000	0,00	0,960	9,91	0,920	21,75
0,998	0,45	0,958	10,47	0,918	22,39
0,996	0,91	0,956	11,03	0,916	23,03
0,994	1,37	0,954	11,60	0,914	23,68
0,992	1,84	0,952	12,17	0,912	24,33
0,990	2,31	0,950	12,74	0,910	24,99
0,988	2,80	0,948	13,31	0,908	25,65
0,986	3,30	0,946	13,88	0,906	26,31
0,984	3,80	0,944	14,46	0,904	26,98
0,982	4,30	0,942	15,04	0,902	27,65
0,980	4,80	0,940	15,63	0,900	28,33
0,978	5,30	0,938	16,22	0,898	29,01
0,976	5,80	0,936	16,82	0,896	29,69
0,974	6,30	0,934	17,42	0,894	30,37
0,972	6,80	0,932	18,03	0,892	31,05
0,970	7,31	0,930	18,64	0,890	31,75
0,968	7,82	0,928	19,25	0,888	32,50
0,966	8,33	0,926	19,87	0,886	33,25
0,964	8,84	0,924	20,49	0,884	34,10
0,962	9,35	0,922	21,12	0,882	34,95

Приложение 5

Растворимость и произведение растворимости некоторых малорастворимых веществ при 18—25° С

Формула электролита	Растворимость в моль/л	Произведение растворимости
AgBr	$7,94 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-13}$
AgCl	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-10}$
AgI	$1,23 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$4,05 \cdot 10^{-12}$
BaCO ₃	$9,00 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-9}$
BaCrO ₄	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$
BaSO ₄	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CaCO ₃	$6,90 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-10}$
CaC ₂ O ₄	$5,07 \cdot 10^{-5}$	$2,57 \cdot 10^{-9}$
Fe(OH) ₂	$7,44 \cdot 10^{-6}$	$1,65 \cdot 10^{-15}$
Fe(OH) ₃	$1,94 \cdot 10^{-10}$	$3,8 \cdot 10^{-38}$
Hg ₂ Cl ₂	$6,55 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-18}$
HgS	$6,31 \cdot 10^{-27}$	$4,0 \cdot 10^{-53}$
KHC ₈ H ₄ O ₆	$1,95 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
MgNH ₄ PO ₄	$6,30 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Mg(OH) ₂	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-12}$
Mn(OH) ₂	$2,16 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-14}$
MnS	$2,37 \cdot 10^{-8}$	$5,6 \cdot 10^{-16}$
PbCl ₂	$1,62 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
PbI ₂	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-9}$
PbS	$3,32 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-28}$
PbSO ₄	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$
Zn(OH) ₂	$4,64 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-16}$

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Активность 30
 — коэффициент 30
 Ализарин 97
 Алкалиметрия 223, 224
 Алюминаты 96
 Алюминиевый лак 97
 Алюминий
 — открытие катиона в смеси 109, 112
 — реакции катиона 95
 Аммиак
 — колориметрическое определение 296
 — определение
 — — в водных растворах 253
 — — в солях аммония формальдегидным методом 254
 Аммоний
 — открытие катиона в смеси 83, 91, 110
 — реакции катиона 79
 Амфотерные соединения 96, 98, 106
 Анализ
 — анионов 148 сл.
 — — смеси первой — третьей групп 175
 — весовой см. Весовой анализ
 — дробный 61
 — капельный метод 63
 — катионов 75 сл.
 — качественный см. Качественный анализ
 — количественный см. Количественный анализ
 — колориметрический см. Колориметрия
 — объемный см. Объемный анализ
 — пробирочный 63
 — систематический ход 61
 — смеси катионов
 — — первой группы 83
 — — первой и второй групп 90
 — — первой — третьей групп 110
 — — первой — четвертой групп 126
 — — первой — пятой групп 144
 — — третьей группы 109
 Анализ химического соединения (соль) 180
 Анионы 22
 — аналитическая классификация 148
 — вторая группа 160 сл., 176
 — первая группа 148 сл., 175
 — третья группа 170 сл.
 Аргентометрия 276
 Арретир 184
 Аскорбиновая кислота, определение 275
 Ацетат-ион
 — открытие аниона в смеси 179
 — реакции аниона 173
 Ацидиметрия 223, 224
 Барий
 — открытие катиона в смеси 91, 92
 — реакции катиона 88
 Борная кислота 156, 159
 Бромид-ион
 — открытие аниона в смеси 177
 — реакции аниона 161
 Бура 156, 240
 — определение 247
 Буферные растворы 224
 Бюкс 189
 Бюретки 217
 Весовой анализ 195 сл.
 Весы аналитические 183 сл., 188 сл.
 Взвешивание 189 сл., 191 сл.
 Висмут
 — открытие катиона в смеси 129
 — реакции катиона 125
 Висмутат натрия 105
 Внешняя сфера комплексного соединения 51
 Внутренняя координационная сфера 51
 Вода, определение окисляемости 265
 Водородный показатель 41
 Восстановитель 47
 Восстановление 46
 Выпаривание 74
 Высаливание 58
 Высушивание 193, 203

Гидраты 12
Гидрозоли 56
Гидроксоний 24
Гидролиз солей 42 сл.
— степень 44
Гидротартрат натрия 75
Гипосульфит 151
Грамм-эквивалент окислителей и восстановителей 260
Гусарик 185

Декантация 201
Дигидроантимонат калия 77
Дисперсионная среда 56
Дисперсная
— система 56
— фаза 56
Диссоциация воды 39 сл.
Дублирования метод см. Колориметрического титрования метод

Едкий натр, определение 247

Железо
— двухвалентное
— — открытие катиона в смеси 109, 110, 111
— — реакции катиона 102
— колориметрическое определение 294
— трехвалентное
— — открытие катиона в смеси 109, 110
— — реакции катиона 100
Железистосинеродистый калий 107
Железосинеродистый калий 103
Жесткость воды 251 сл.

Закон
— *Бертолле* 30
— действующих масс 17, 19, 20
— *Ламберта — Бера* 286
— разбавления 28
Золи см. Коллоидные растворы
— гидрофильные 57
— гидрофобные 57

Индикаторы 213, 226, 228 (табл.)
235, 236 сл.
— выбор 234
— интервал перехода 227
Ионная(ое)
— атмосфера 29
— прохождение воды 40

Ионная сила 30
Ионы 22
— гидратация 23
— мешающие, маскировка 54
— одноименные 27, 34
Ионы потенциалопределяющие 57
Иодид-ион
— открытие аниона в смеси 177
— реакции аниона 163
Иодноватая кислота 164
Иодометрия 224, 226 сл.

Калий
— открытие катиона в смеси 84
— реакции катиона 75
Каломель 120
Кальций
— открытие катиона в смеси 91, 92
— реакции катиона 89
Карбонат-ион
— открытие аниона в смеси 177
— реакции аниона 152
Катионы 22
— анализ см. Анализ катионов
— аналитическая классификация 64
— вторая группа 87 сл., 90, 91, 110, 128, 145
— первая группа 75 сл., 90, 91, 110, 128, 145
— пятая группа 132 сл., 144, 145
— третья группа 94 сл., 109, 110, 128, 144, 145
— четвертая группа 115 сл., 128, 144, 145
Качественный анализ 5, 58 сл.
— методы 58
— мокрым путем 58
— сухим путем 58
Кислоты желудочного содержимого 258
Коагуляция 57
Кобальтинитрат натрия 76
Колбы 66
— мерные 215
Количественный анализ 5, 183 сл.
— методы 183
Коллоидные растворы 56 сл.
Колориметрического титрования метод 289
Колориметрия 285 сл.
— основной закон см. Закон *Ламберта — Бера*
Колориметры 291, 293
Компараторы 287
Комплексообразователь 51
Комплексные
— ионы 52, 53
— — константа нестойкости 53

Комплексные ионы устойчивость 53
 — соединения 51 сл.
Константа
 — диссоциации воды 40
 — равновесия 19
 — скорости реакции 17
Концентрация раствора 13 сл.
 — весовые проценты 13
 — молярность 13
 — предельная 61
 — нормальность 14
Координационная(ое)
 — сфера внутренняя 51
 — число 52
Коромысло 184
Коэффициент поправки титрованных растворов 268
Крахмал, приготовление раствора 268
Кривые титрования 228

Лиганды 51

Магnezиальная смесь 136
Магний
 — открытие катиона в смеси 83, 92
 — реакции катиона 81
Макроанализ 63
Марганец
 — открытие катиона в смеси 109, 110, 112
 — реакции катиона 103
Марганцовая кислота 105
Марганцеватистая кислота 104
Медь
 — открытие катиона в смеси 129
 — реакции катиона 123
Меркураммоний 120
Метаборат-ион
 — открытие аниона в смеси 177
 — реакции аниона 156
Метилоранжевый 236
Микроанализ 63
 — микрокристаллоскопический метод 63
Микрогетерогенная система 56
Минимум открываемый 61
Мицеллы 57
Молибденовоокислый аммоний 137
Мора метод 277
Мытые посуды 194
Мышьяк
 — открытие ионов в смеси 146
 — реакции ионов 133
Мышьяковистый ангидрид, определение 274

Навеска
 — взятие 196
 — растворение 197
Нагревание растворов 74
Натрий
 — открытие катиона в смеси 84
 — реакции катиона 77
 — определение ионов методом ионо-обменной хроматографии 257
Нейтрализация метод 223, 224
Неэлектролиты 22
Нитрат-ион
 — открытие аниона в смеси 179
 — реакции аниона 170
Нитрит-ион
 — открытие аниона в смеси 179
 — реакции аниона 172

Обратимость химических реакций 19
Объемный анализ 213 сл.
 — классификация методов 223
Окисление 46
Окисления-восстановления метод, см. Оксидиметрия
Окислитель 47
Оксалат аммония 90
Оксалат-ион
 — открытие аниона в смеси 177
 — реакции аниона 155
Оксидиметрия 223, 259 сл.
Олово
 — открытие ионов в смеси 146
 — реакции ионов 141
Осадитель, расчет количества 199
Осаждение 69, 198
Осаждения метод 223, 276 сл.
Осадки
 — образование 35
 — растворение 35

Пептизация 58
Перекись водорода, определение 263
Перманганатометрия 223, 259 сл.
Пипетка 216
 — капельные 67
Пластинки капельные 67
Плюмбиты 117
Показатель титрования индикатора 227
Полумикроанализ 63
Порядок титрования 235
Посуда химическая 66 сл.
 — намерительная 215 сл.
Прибор Деметьева 69
Проба
 — на полноту осаждения 69
 — средняя, отбор 192
Пробирки 66

Произведение растворимости 33
Прокаливание осадков 74, 203
Промывание осадков 73, 203
Противоионы 57

Рабочие растворы 220
Равновесие химическое 18, 33
— смещение 19
Разбавление предельное 61
Разбавления метод 288
Разновес 187
Растворение осадков 74
Растворимость 11, 34, 35
Растворы 11 сл.
— буферные см. Буферные растворы
— гидратная (химическая) теория 12
— оптическая плотность 286
— рабочие см. Рабочие растворы
— стандартные (образцовые) в колориметрии 285
— титрованные см. Титрованные растворы

Реактив(ы)
— групповые 62
— Несслера 79
— характерные 60

Реакции
— обменного разложения 30
— окисления-восстановления 46, 47
— специфические 61
— характерные 60
— чувствительность 61

Рейтер см. Гусарик
Роданид-ион
— открытие аниона в смеси 179
— реакции аниона 165
Роданистоводородная кислота 165
Ртутноиодистый калий см. Реактив Несслера

Ртуть
— двухвалентная
— — открытие катиона в смеси 128
— — реакции катиона 121
— одновалентная
— — открытие катиона в смеси 127
— — реакции катиона 120

Свинец
— открытие катиона в смеси 127, 128

— реакции катиона 116
Серебро
— открытие катиона в смеси 127
— реакции катиона 118

Серная кислота, определение 254
Скачок титрования 229
Скорость химической реакции 17
Сода 239
Соли

Соли аммонийные, колориметрическое определение 296
— закиси железа, определение 264
— мышьяковистой кислоты, определение 274

Совальты 12
Стаканы химические 66, 197
Стандарт-титры см. Фиксаналы
Станнит натрия 125
Стекла часовые 66
Сульфат-ион
— открытие аниона в смеси 176
— реакции аниона 149
Сульфид-ион
— открытие аниона в смеси 176
— реакции аниона 166
Сульфит-ион
— открытие аниона в смеси 176
— реакции аниона 149
Сульфосоли 132, 145
Сурик 105
Сурьма
— открытие ионов в смеси 146
— реакции ионов 138

Тетраборат-ион
— открытие аниона в смеси 177
— реакции аниона 156
Тигли 68
— фильтрующие 202
Тиосоли см. Сульфосоли
Тиосульфат-ион 267
— открытие аниона в смеси 176
— реакции аниона 151
Титр 220
— исходные вещества для установки 239
— приготовленный 238
— установленный 238
Титрование 219
Титрованные растворы 220
— приготовление 237
Точка титрования индикатора см. Показатель титрования индикатора
Турнбулева синь 103

Ультрафильтраты 56
Уравнения метод 288

Фиксатор нормальности см. Коэффициент поправки титрования раствора
Фенолфталеин 237
Фиксаналы 247
Фильтрование 71, 199

Фольгарда метод 279
Формальдегид, определение 272
Фосфат-ион
— открытие аниона в смеси 177
— реакции аниона 153
Фосфорная кислота, определение 256
Фотоколориметрические методы 290
Фотоколориметры см. Колориметры

Хлор, определение в воде 272
Хлорид-ион
— открытие аниона в смеси 178
— реакции аниона 160
Хлористый барий, анализ 206 сл.
— натрий, определение 281 сл.
Хром
— открытие катиона в смеси 109, 111
— реакции катиона 98
Хромиды 98
Хромовая смесь 194
Хромовокислый калий 89

Цветной шкалы метод 287
Центрифугирование 70

Цилиндры мерные 215
Цинк
— открытие катиона в смеси 109, 112
— реакции катиона 106
Цинкаты 106

Чашки фарфоровые 68

Щавелевая кислота 155, 240

Эквивалентная точка 213, 226
Экдикатор 189
Электролиз 23
Электролитическая диссоциация
22 сл.
— константа 27
— степень 25
— — кажущаяся 29
Электролиты 22
— сильные 26, 28
— слабые 26
Электронный баланс реакций окис-
ления-восстановления 50

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Введение	5
§ 1. Предмет и задачи аналитической химии	5
§ 2. Краткие сведения о развитии аналитической химии	6
<i>Часть первая</i> Теоретические основы аналитической химии	
Г л а в а I. Основные понятия о растворах	11
§ 3. Растворы и растворимость	11
§ 4. Способ выражения концентраций растворов	13
Г л а в а II. Химическое равновесие	17
§ 5. Скорость химических реакций	17
§ 6. Обратимые реакции и химическое равновесие	18
§ 7. Смещение химического равновесия и закон действующих масс	19
Г л а в а III. Электролитическая диссоциация	22
§ 8. Теория электролитической диссоциации	22
§ 9. Степень электролитической диссоциации	25
§ 10. Константа электролитической диссоциации	27
§ 11. Сильные электролиты	28
§ 12. Направление реакций обменного разложения	30
Г л а в а IV. Теория образования и растворения осадков	33
§ 13. Произведение растворимости	33
§ 14. Образование и растворение осадков	35
Г л а в а V. Гидролиз солей	39
§ 15. Диссоциация воды	39
§ 16. Водородный показатель	41
§ 17. Гидролиз солей	42
Г л а в а VI. Реакции окисления-восстановления	46
§ 18. Сущность реакций окисления-восстановления	46
§ 19. Окислители и восстановители	47
§ 20. Уравнения окислительно-восстановительных реакций	47
Г л а в а VII. Комплексные соединения	51
§ 21. Строение комплексных соединений	51
§ 22. Устойчивость комплексных ионов	53
§ 23. Значение комплексных соединений в анализе	53
Г л а в а VIII. Коллоидные растворы	56
§ 24. Коллоидные растворы	56

Часть вторая
Качественный анализ

Стр.

Глава IX. Методы качественного анализа	59
§ 25. Реакции сухим и мокрым путем	59
§ 26. Условия выполнения и чувствительность реакций	60
§ 27. Дробный и систематический ход анализа	61
§ 28. Макро-, полумикро- и микроанализ	63
§ 29. Аналитическая классификация катионов	64
Глава X. Аппаратура и техника качественного полумикроанализа	66
§ 30. Химическая посуда	66
§ 31. Техника выполнения важнейших операций	69
Анализ катионов	75
Глава XI. Первая группа катионов	75
§ 32. Характеристика группы	75
§ 33. Реакции катионов калия	75
§ 34. Реакции катионов натрия	77
§ 35. Реакции катионов аммония	79
§ 36. Реакции катионов магния	81
§ 37. Задача: анализ смеси катионов первой группы	83
§ 38. Значение соединений катионов первой группы в медицине	84
Глава XII. Вторая группа катионов	87
§ 39. Характеристика группы	87
§ 40. Характеристика группового реактива	87
§ 41. Реакции катионов бария	88
§ 42. Реакции катионов кальция	89
§ 43. Задача: анализ смеси катионов первой и второй групп	90
§ 44. Значение соединений катионов второй группы в медицине	92
Глава XIII. Третья группа катионов	94
§ 45. Характеристика группы	94
§ 46. Характеристика группового реактива	94
§ 47. Реакции катионов алюминия	95
§ 48. Реакции катионов хрома	98
§ 49. Реакции катионов трехвалентного железа	100
§ 50. Реакции катионов двухвалентного железа	102
§ 51. Реакции катионов марганца	103
§ 52. Реакции катионов цинка	106
§ 53. Задача: анализ смеси катионов третьей группы	109
§ 54. Задача: анализ смеси катионов первой, второй и третьей групп	110
§ 55. Значение соединений катионов третьей группы в медицине	112
Глава XIV. Четвертая группа катионов	115
§ 56. Характеристика группы	115
§ 57. Реакции катионов свинца	116
§ 58. Реакции катионов серебра	118
§ 59. Реакции катионов одновалентной ртути	120
§ 60. Реакции катионов двухвалентной ртути	121
§ 61. Реакции катионов меди	123
§ 62. Реакции катионов висмута	125
§ 63. Задача: анализ смеси катионов первой — четвертой групп	126
§ 64. Значение соединений катионов четвертой группы в медицине	129
Глава XV. Пятая группа катионов	132
§ 65. Характеристика группы	132
§ 66. Реакция ионов мышьяка	133

	Стр.
§ 67. Реакции ионов — сурьмы	138
§ 68. Реакции ионов олова	141
§ 69. Задача: анализ смеси катионов первой — пятой групп	144
§ 70. Значение соединений катионов пятой группы в медицине	147
Анализ анионов	148
§ 71. Аналитическая классификация анионов	148
Глава XVI. Первая группа анионов	149
§ 72. Характеристика группы	149
§ 73. Реакции анионов SO_3^{2-}	149
§ 74. Реакции анионов SO_3^{2-}	149
§ 75. Реакции анионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	151
§ 76. Реакции анионов CO_3^{2-}	152
§ 77. Реакции анионов PO_4^{3-}	153
§ 78. Реакции анионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	155
§ 79. Реакции анионов $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ и BO_2^-	156
§ 80. Значение кислот, содержащих анионы первой группы, в медицине	158
Глава XVII. Вторая группа анионов	160
§ 81. Характеристика группы	160
§ 82. Реакции анионов Cl^-	160
§ 83. Реакции анионов Br^-	161
§ 84. Реакции анионов I^-	163
§ 85. Реакции анионов CNS^-	165
§ 86. Реакции анионов S^{2-}	166
§ 87. Значение кислот, содержащих анионы второй группы, в медицине	167
Глава XVIII. Третья группа анионов	170
§ 88. Характеристика группы	170
§ 89. Реакции анионов NO_2^-	170
§ 90. Реакции анионов NO_3^-	172
§ 91. Реакции анионов CH_3COO^-	173
§ 92. Значение кислот, содержащих анионы третьей группы, в медицине	174
§ 93. Анализ смеси анионов трех групп	175
Глава XIX. Анализ химического соединения (соли)	180
§ 94. Открытие катиона	180
§ 95. Определение группы	180
§ 96. Открытие аниона	181
§ 97. Определение группы	182

Часть третья

Количественный анализ

Введение	183
§ 98. Методы количественного анализа	183
§ 99. Аналитические весы	183
§ 100. Требования, предъявляемые к аналитическим весам	188
§ 101. Взвешивание на аналитических весах	189
§ 102. Правила обращения с весами и правила взвешивания	191
§ 103. Подготовка проб для анализа	192
§ 104. Высушивание	193
§ 105. Лабораторный журнал	193
§ 106. Мытье посуды	194

	Стр.
Глава XX. Весовой анализ	195
§ 107. Общие сведения	195
§ 108. Взятие навески	196
§ 109. Растворение навески	197
§ 110. Осаждение	198
§ 111. Расчет количества осадителя	199
§ 112. Фильтрование	199
§ 113. Фильтрование через фильтрующие тигли	202
§ 114. Промывание осадка	203
§ 115. Высушивание и прокаливание осадка	203
Примеры весовых определений. Анализ хлористого бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (мол. в 244,31)	206
§ 116. Перекристаллизация	206
§ 117. Определение кристаллизационной воды	207
§ 118. Определение бария	208
§ 119. Определение хлора	210
Глава XXI. Объемный анализ	213
§ 120. Общие сведения	213
§ 121. Измерительная посуда	215
§ 122. Подготовка к титрованию	218
§ 123. Титрование	219
§ 124. Титр и титрованные растворы	220
§ 125. Расчеты в объемно-аналитических определениях	220
§ 126. Коэффициент поправки (фактор нормальности) титрован- ных растворов	222
§ 127. Классификация объемно-аналитических методов	223
Метод нейтрализации	224
§ 128. Буферные растворы	224
§ 129. Индикаторы метода нейтрализации	226
§ 130. Кривые титрования	228
§ 131. Выбор индикатора для определения конца титрования	234
§ 132. Количество прибавляемого индикатора и порядок титрования	235
§ 133. Краткие сведения о некоторых индикаторах	236
§ 134. Приготовление рабочих титрованных растворов	237
§ 135. Исходные вещества для установки титра	239
§ 136. Приготовление приблизительно 0,1 н. раствора едкого натра	241
§ 137. Приготовление приблизительно 0,1 н. раствора соляной кислоты	244
§ 138. Примеры алкалиметрических и ацидиметрических опре- делений	247
Оксидиметрия	259
I. Перманганатометрия	259
§ 139. Характеристика метода	259
§ 140. Грамм-эквивалент окислителей и восстановителей	260
§ 141. Приготовление рабочего титрованного раствора $KMnO_4$	261
§ 142. Примеры количественных определений в перманганато- метрии	263
II. Иодометрия	266
§ 143. Характеристика метода	266
§ 144. Приготовление рабочего титрованного раствора тиосуль- фата натрия	267
§ 145. Приготовление титрованного раствора иода	271
§ 146. Примеры количественных определений в	
Методы осаждения	
§ 147. Характеристика методов осаждения	
§ 148. Метод Мора	

	Стр.
§ 149. Приготовление 0,1 н. раствора AgNO_3 , установка его титра и нормальности	278
§ 150. Метод Фольгарда	279
§ 151. Приготовление титрованного раствора роданистого аммония	280
§ 152. Примеры количественных определений	281
Г л а в а XXII. Колориметрия	285
§ 153. Сущность методов колориметрии	285
§ 154. Визуальные колориметры	291
§ 155. Фотоколориметры	293
§ 156. Примеры количественных определений	294
Приложения	298
Предметный указатель	303

С е л е з н е в
Кузьма Алексеевич

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редактор Н. Д. Стуковнин
Переплет художника Л. М. Чернышева
Художественный редактор Н. К. Гуторов
Технический редактор Т. Д. Гарина
Корректор В. А. Орлова

Т-05225. Сдано в набор 28/IX-65 г. Подп. к печати 15/X-66. Формат $60 \times 90 \frac{1}{16}$. Объем 19,5 печ. л. 16,86 изд. л. Изд. № Хим./289
Тираж 45,000 экз. Зак. 1341. Цена 69 коп.

БЗ-46/20 от 21/VI-66 г.

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

Московская типография № 16 Главполиграфпрома
получила по печати при Совете Министров СССР
§ 106. Мытье посуды Москва, Трехпрудный пер., 9.