

ТЕМА 1 ВВЕДЕНИЕ

1. Классификации в аналитической химии
2. Типы реакций, применяемых в аналитической химии

1. КЛАССИФИКАЦИИ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В зависимости от *цели* аналитическая химия делится на *качественный и количественный анализ*.

Качественный анализ решает вопрос: какие компоненты входят в состав соединения, минерала. Качественный анализ показывает, из каких химических элементов состоит анализируемое вещество и какие ионы, группы атомов или молекулы входят в его состав. При исследовании состава неизвестного вещества качественный анализ всегда предшествует количественному.

Количественный анализ позволяет установить количественные соотношения составных частей исследуемого вещества, минерала или смеси веществ. В отличие от качественного анализа количественный анализ определяет содержание отдельных компонентов в анализируемом веществе или общее содержание вещества в исследуемом продукте.

В зависимости от *метода* аналитическая химия делится на методы *разделения и методы определения*.

Методы разделения: осаждение и соосаждение, экстракция, хроматография, электрофорез, дистилляция, электродиализ и др.

Методы определения: *химические* (гравиметрические, титриметрические), *физические* (спектроскопические, фотометрические, ядерно-физические, люминесцентные), *физико-химические* (кинетические, люминесцентные, титриметрические, фотометрические, электрохимические).

Среди спектроскопических выделяют методы: масс-спектроскопические, рентгеноспектральные, атомноабсорбционные, эмиссионно-спектральные.

Среди ядерно-физических выделяют методы: радиоактивационные, изотопное разбавление, методы, основанные на поглощении и рассеянии излучения.

Среди электрохимических выделяют методы: кондуктометрические, кулонометрические, потенциометрические, амперометрические, полярографические

В зависимости от *объекта* исследования различают *анализ неорганических и органических соединений*.

В зависимости от *количества вещества*, взятого для анализа, различают макро-, микро-, полумикро-, ультрамикро-методы анализа (Табл.1). В лаборатории чаще всего используют полумикро- и микроанализы.

Таблица 1

Масштабы выполнения анализа		Количество исследуемого вещества	
старое	новое	г	мл
Макроанализ	Грамм-метод	1 - 10	10 - 100
Полумикроанализ	Санติграмм-метод	0,1 - 1	1 - 10
Микроанализ	Микроанализ Миллиграмм-метод	0,001 - 0,1	0,01 - 0,1

Существуют методы анализа с разложением вещества и без разложения вещества.

Методы без разложения вещества (недеструктивные методы), применяющиеся в настоящее время, - это физические методы. Среди них важную роль играют такие методы анализа как локальный,¹ экспрессный,⁴ дистанционный.

Ультрамикроанализ. Локальный анализ. Рентгеноспектральный микроанализ (электронный зонд), лазерный микроспектральный анализ, ионный зонд. Геологам, геохимикам, минерологам, петрографам необходимы сведения о составе мельчайших включений в породы, надо разобраться в тонко «проросших» друг в друга минералах. Не всегда можно выделить мономинеральную фракцию.

Рентгеноспектральный анализ: поток электронов фокусируют в пучок и бомбардируют им нужную точку образца. При этом возникшее в образце рентгеновское излучение элементов регистрируют приемником. Рентгеновские лучи характеристичны для каждого элемента, а интенсивность потока лучей пропорциональна концентрации элемента.

Лазерный микроспектральный анализ: луч лазера испаряет вещество и в ряде случаев возбуждает спектр исследуемого микроучастка.

Ионный микрозонд: ионами аргона или другого элемента бомбардируют участок анализируемого образца и с помощью масс-спектрометра регистрируют вторичные ионы, выбиваемые из бомбардируемого участка. Этот метод позволяет определять практически все элементы начала периодической системы, которые нельзя обнаружить с помощью электронного зонда. Метод обеспечивает очень низкий предел обнаружения. Ионный микрозонд позволяет видеть отдельные атомы элементов примесей в кристаллической решетке образца.

Экспрессный анализ руд или концентратов без их разложения для горнорудной индустрии (разложение требует времени) очень важен.

Дистанционный анализ - анализ на расстоянии. Ученые ведут анализ грунта на дне океана радиоактивным методом. Поток нейтронов от источника, содержащего калифорний $Cf - 252$, облучают донные отложения, наведенное вторичное излучение донных отложений регистрируется специальным приемником и результаты передаются на борт корабля. За 3 - 5 мин. можно определить 30 элементов. Был проведен дистанционный анализ образцов на Луне и Венере (автоматическая станция "Луна-10" в 1966 году, гамма-спектр).

Дистанционные анализы необходимы при анализе растворов, обладающих высокой радиоактивностью (получаемые при переработке облученного ядерного горючего); при работе с высокотоксичными химическими соединениями; при поисках, разведке и оценке глубинных месторождений полезных ископаемых в ряде случаев целесообразно проводить анализ на значительном расстоянии между аналитиком и объектом анализа. В этом случае желательно определение нужных компонентов прямо в скважине без извлечения керна и последующего анализа его в лаборатории; определение компонентов морских вод на больших глубинах.

2. ТИПЫ РЕАКЦИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Не все химические реакции могут быть использованы в качественном анализе. Аналитическими реакциями могут быть только такие реакции, которые сопровождаются каким - либо внешним эффектом, проходят быстро и полно.

Реакции, которые сопровождаются внешним аналитическим эффектом:

Образование или растворение осадка

Например,.



$\text{AgCl} \downarrow + 2 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (реакция комплексообразования) белый осадок бесцветный раствор

Изменение цвета раствора или образование окрашенного соединения

Например. Реакция окисления - восстановления



бесцветный кристаллы розовый раствор

раствор

восстановитель окислитель

Выделение газа Например.

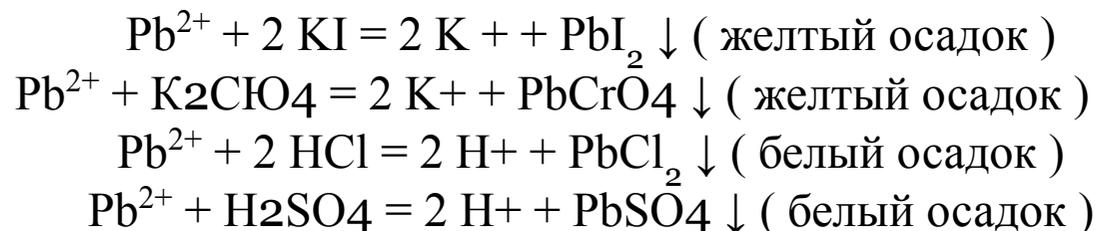


ТЕМА 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1. Термины и понятия в качественном анализе
2. Условия проведения реакций
3. Способы выполнения реакций
4. Методы определения качественного состава раствора
5. Аналитические классификации ионов
6. Методы и техника разделения
7. Реакции с участием осадков
8. Комплексообразование в качественном анализе
9. Реакции окисления-восстановления в качественном анализе

1. ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ Частные, характерные аналитические реакции, при которых различные реагенты дают характерные аналитические эффекты с одним ионом.

Например.



Г групповые (общие) аналитические реакции, при которых один групповой (общий) реагент образует характерный аналитический эффект с разными ионами. Групповыми реагентами могут быть кислоты -HCl, H₂SO₄, H₂S, основания - NaOH, KOH, NH₄OH, соли - BaC₂O₄, AgNO₃, (NH₄)₂CO₃, Na₂PO₄.

Например. Групповым реагентом на II аналитическую группу катионов является 2 М раствор HCl :



анализе применяют лишь те реакции, открываемый минимум которых не больше 50 мкг, а предельное разбавление 1: 1000.

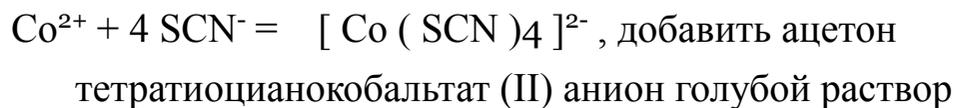
Между открываемым минимумом (мкг) и предельным разбавлением существует соотношение $m = - \cdot v \cdot i_0^6$,

где V - объем раствора в мл, который берут для выполнения реакции. 1 капля раствора имеет объем 0,05 мл.

Например, при предельном разбавлении 1 : 60000 (или 6×10^4) и открываемом минимуме в 4 мкг, надо взять не менее $6 \times 10^4 \times 4 \times 10^{-6} = 24 \times 10^{-2} = 0,24$ мл или примерно 5 капель.

Чувствительность реакции зависит: от толщины слоя раствора (в малом слое можно не обнаружить открываемый ион, а в большом слое можно увидеть помутнение, как признак присутствия иона); от продолжительности реакции (увеличение продолжительности реакции увеличивает чувствительность реакции); добавление органического растворителя повышает чувствительность реакции, добавление спирта понижает растворимость образовавшегося осадка неорганической соли.

При взбалтывании (перемешивании) водной реакционной смеси с органической жидкостью, не смешивающейся с водой, продукт реакции собирается на границе двух не смешивающихся жидкостей и становится хорошо различим. Например,



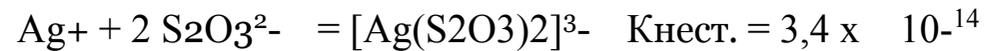
В растворе ацетона уменьшается диссоциация комплексного аниона и синяя окраска становится более интенсивной.

Маскирование - это прием для связывания мешающего иона в ходе выполнения анализа. “Маскирующие” вещества связывают мешающие ионы в достаточно прочные комплексы и тем самым сильно понижают их концентрацию в растворе. В качестве маскирующих веществ применяются неорганические вещества: цианиды GN^- , тиоцианиды (роданиды) SCN^- , фториды F^- , фосфаты HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , оксалаты $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ щелочных металлов и аммония; органические вещества - тиомочевина, лимонная кислота, щавелевая кислота, винная кислота, комплексоны и др.

Например, *Катион Fe^{3+} мешает открытию катиона Co^{2+}* , так как они открываются одним характерным реагентом SCN^- , но кроваво-красный цвет $\text{Fe} (\text{SCN})_3$ закрывает голубой цвет иона кобальта $[\text{Co} (\text{SCN})_4]^{2-}$. Поэтому,

Fe^{3+} , используя маскирующее вещество фторид аммония NH_4F в виде сухой соли. Фторид ион с катионом Fe^{3+} образует бесцветный комплексный ион $[\text{FeF}_6]^{3-}$ и затем можно открывать в растворе катион кобальта Co^{2+} с SCN^- , добавив к раствору смесь эфира с изоамиловым спиртом для повышения чувствительности реакции и усиления цвета раствора. Если присутствует катион Co^{2+} , то наблюдается синее окрашивание органического слоя, в который экстрагируется комплексный ион $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

Например, *Открытие катиона Zn^{2+}* проводят при $\text{pH} \sim 7$ органическим реагентом дитизоном. Образуется продукт реакции красного или розового цвета. Подобный аналитический эффект с дитизоном образуют катионы Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} . Чтобы открыть катион Zn^{2+} в присутствии катионов Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , используют прием маскирования этих катионов с помощью тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Катионы Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} образуют с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ устойчивые бесцветные комплексные анионы :



2. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ

pH (среда выполнения реакции)

Проводя ту или иную реакцию, необходимо создавать определенные условия, зависящие от свойств реагентов и образующихся продуктов реакции, так как иначе результат будет неправильным или не получится.

Например, осадки, растворимые в избытке щелочи, не выпадут в щелочной среде. Это относится к соединениям с амфотерными свойствами. Осадки, растворимые в кислотах, не выпадут в кислой среде. Поэтому одним из важнейших условий выполнения реакции является **определение и регулирование pH в ходе анализа**

В ходе качественного анализа pH определяют при помощи индикаторов, цвет которых зависит от концентрации ионов водорода.

В качественном анализе чаще всего пользуются бумажными индикаторами: лакмусовая бумажка, фенолфталеиновая бумага, универсальный индикатор.

Лакмусовая бумага краснеет в кислой среде при $\text{pH} < 5$, синее в щелочной среде при $\text{pH} > 8$. Фенолфталеиновая бумага белая (бесцветная) в нейтральной и кислой среде, малиновая (розовая, красная) в щелочной среде при $\text{pH} > 9$.

Универсальный индикатор - это смесь нескольких индикаторов, поэтому дает широкую шкалу значений pH : от 0 до 14 при интервале 1. Щелочная среда $\text{pH} 9$ и более создается добавлением 2 М раствора NaOH , KOH , NH_4OH . Кислая среда $\text{pH} 3$ и меньше создаются сильными кислотами 2 М HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . Слабокислая среда $\text{pH} 4 - 5$ создается 2 М CH_3COOH . Нейтральная среда создается последовательным добавлением кислоты и основания или наоборот, обычно слабыми уксусной кислотой и раствором аммиака.

Широко применяют в анализе **буферные растворы**. Их применяют, когда при выполнении опыта pH не должно изменяться и поддерживается постоянным с помощью буферной смеси. Буферные растворы (или буферные смеси) - это смеси слабых кислот и их солей, слабых оснований и их солей, средних и кислых солей, кислых солей и другие смеси или отдельные соли.

Например.

CH_3COOH и CH_3COONa pH смеси $\sim 4,7$ ацетатный буфер

слабая кислота ее соль уксусная

ацетат натрия

NH_4OH и NH_4Cl pH смеси ~ 9 аммонийный (аммиачный) буфер

слабое основание соль слабого основания

раствор аммиака хлорид аммония

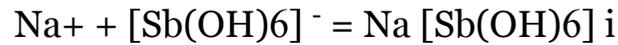
KH_2PO_4 и Na_2HPO_4 pH смеси $\sim 4,8 - 8$ фосфатный буфер

Температура

Важным условием проведения реакции является температура раствора. Некоторые реакции идут только при нагревании, другие при охлаждении, например под струей холодной водопроводной воды. Большинство аналитических реакций проходят при стандартной температуре.

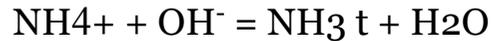
Осадки, растворимость которых сильно увеличивается при нагревании, не следует получать из нагретых растворов.

Например. *Определение катиона Na^+ реагентом гексагидроксостибатом (V) калия $K[Sb(OH)_6]$ проводят при охлаждении* пробирки с реакционной смесью под струей холодной водопроводной воды из под крана. Ионномолекулярное уравнение:



белый
мелкокристаллический

Определение катиона аммония NH_4^+ осадок гексагидроксостибата (V) натрия (или пробирки) на водяной бане. Выделяющийся аммиак распознают по характерному запаху или изменению цвета индикаторной бумажки. Ионно-молекулярное уравнение :



Влажная белая фенолфталеиновая индикаторная бумага покраснеет, так как выделяющийся аммиак, растворяясь в воде, образует гидроксид аммония NH_4OH ($NH_3 \cdot H_2O$), который проявляет основные свойства и фенолфталеин окрашивается в соответствующий розовый цвет.

Достаточная концентрация ионов в растворе

При очень малых концентрациях иона в растворе реакция может не получиться. При этом учитывают открываемый минимум и предельное разбавление. При получении осадка следует помнить условие образования осадка : произведение концентрации ионов (в степени их стехиометрических коэффициентов) должно превышать величину произведения растворимости данного малорастворимого вещества.

Например. *При открытии катиона свинца Pb^{2+} действием реагентом 2 М HCl можно не увидеть белый осадок хлорида свинца $PbCl_2$ по уравнению:*



если $[Pb^{2+}] [Cl^-]^2 < ПР (PbCl_2)$. В этом случае следует повторить открытие Pb^{2+} с реагентом KI . Справочные значения произведения растворимости:

$$ПР (PbCl_2) = 1,6 \times 10^{-5}, \quad ПР (PbI_2) = 1,9 \times 10^{-9}$$

Из сравнения величин произведений растворимости осадков следует, что йодид свинца PbI_2 менее растворим, чем хлорид свинца $PbCl_2$, и для образования осадка йодида свинца PbI_2 достаточно меньшей концентрации катионов

3. СПОСОБЫ ВЫПОЛНЕНИЯ РЕАКЦИЙ

Реакции выполняют “сухим” способом и “мокрым” способом.

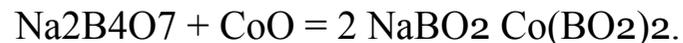
Реакции “сухим” способом

Реакции “сухим” способом проводят с твердыми веществами.

Нагревание вещества в пламени газовой горелки (спиртовки). Летучие соли некоторых ионов окрашивают пламя в характерный цвет : Ca^{2+} - кирпично-красный цвет, Ba^{2+} - желто-зеленый, Na^+ - желтый, K^+ - бледно-фиолетовый и др. По окраске пламени некоторых соединений можно определить присутствие данного элемента в исследуемом образце.

Образование окрашенных “перлов” (стекло, стекловидных шариков). Тетраборат натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (или соль $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) при совместном прокаливании с солями некоторых d-металлов образуют окрашенные перлы (стекла), которые представляют собой двойные высокомолекулярные полиметабораты характерного цвета. Это свойство буры растворять оксиды металлов используется в аналитической химии для открытия ряда переходных металлов. Опыт проводят так : поместить в ушко платиновой проволоки небольшое количество буры и нагреть в пламени горелки. Полученный плав смочить раствором соли хрома (III) или кобальта (II). Снова нагреть в пламени. Образуются соединения следующего состава:

$\text{NaBO}_2 \cdot \text{Cr}(\text{BO}_2)_3$, окрашивающее пламя в зеленый цвет; $2 \text{NaBO}_2 \cdot \text{Co}(\text{BO}_2)_2$, окрашивающее пламя в синий цвет. В пламени имеет место реакция, уравнение которой можно записать в следующем виде

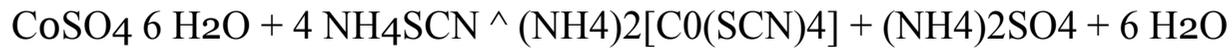


Накаливание анализируемого вещества на угле с помощью паяльной трубки.

Наблюдаются окрашенные налеты металлов или оксидов металлов с низшей степенью окисления. Например, свинец дает желтый налет, мышьяк дает белый налет.

Нагревание в пламени и образование окрашенных перлов составляют пирохимический метод анализа.

Анализ методом растирания твердых веществ. Растирают твердое анализируемое вещество и твердый реагент в ступке или на фарфоровой пластинке . Например:



кристаллы кристаллы кристаллы синего цвет

Следует помнить, что большинство реакций, происходящих при растирании твердых веществ, идет при участии воды, адсорбированной из воздуха или содержащейся в данном образце в виде кристаллизационной воды, и к реакциям “сухим” способом их можно отнести условно. Например, сульфат кобальта (II) может быть в виде кристаллогидратов состава $\text{CoSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Метод растирания используется только тогда, когда образуется окрашенный продукт или выделяется газ.

Реакции сухим способом часто используют для анализа минералов и горных пород в полевых условиях, при геологических исследованиях и для предварительных испытаний в лабораториях.

Реакции “мокрым” способом

Реакции “мокрым “ способом имеют наибольшее значение и чаще всего используются в качественном анализе. **Выполнение реакции “мокрым” способом - это проведение реакции в растворах.** Для выполнения реакций “мокрым” способом вещество предварительно должно быть растворено. Растворителем может быть вода, если в воде вещество не растворяется, то пытаются растворить в различных растворителях (кислотах, смесях кислот, щелочах) или сплавляют с реагентами -“плавнями” и затем “плав” растворяют в воде или кислоте. Например, в качестве плавней можно использовать смеси твердых солей Na_2CO_3 и K_2CO_3 или Na_2CO_3 и KNO_3 . При анализе неорганических веществ в большинстве случаев имеют дело с растворами солей, кислот или оснований. Эти вещества являются электролитами и в водных растворах они диссоциируют на ионы. Поэтому реакции в растворах идут между ионами и при этом открываются не элементы, а образуемые ими ионы.

Реакции в растворах можно проводить **капельным методом** и рассматривать как **капельный метод анализа.**

Капельный метод анализа

Реакции капельным методом можно проводить в пробирке, на предметном стекле, на фарфоровой пластинке, на фильтровальной бумаге.

Образование осадка или окрашенного раствора можно наблюдать на предметном стекле. Например. *Открытие катиона Fe^{3+} .*

На предметное стекло следует нанести 1 каплю раствора FeCh и 1 каплю реагента $K_4[Fe(CN)_6]$ гексацианоферрат (II) калия. Наблюдается образование продукта реакции осадка темно-синего цвета:



Микрорентгенофлуоресцентный метод анализа

На предметное стекло наносят каплю исследуемого раствора и каплю раствора реагента, выпаривают на водяной бане до образования кристаллов и наблюдают продукт реакции с характерной формой кристаллов под микроскопом.

Например. *Открытие катиона K^+ .*

Открытию катиона калия K^+ с гексанитрокобальтатом (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ мешает катион серебра Ag^+ , который образует еще менее растворимое соединение состава $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$, чем катион калия.

Для открытия катиона калия используют гексанитрокупрат(II)натрия и свинца $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ или гексанитрокобальтат(III)натрия и свинца $NaPb[Co(NO_2)_6]$. Эти реагенты образуют с катионами калия K^+ черные кристаллы кубической формы состава $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ и $KPb[Co(NO_2)_6]$. Мешают ионы аммония NH_4^+ .

Реакцию проводят следующим образом. На предметное стекло нанести 1-2 капли анализируемого раствора и осторожно выпарить досуха на водяной бане. Охладить стекло, на сухой остаток нанести каплю реагента $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$. Через несколько минут образуются черные кристаллы кубической или прямоугольной формы, которые рассматриваем под микроскопом.

Выполнение реакции на фильтровальной бумаге

На фильтровальную бумагу в определенной последовательности наносятся капли исследуемого раствора и раствора реагента, в результате образуется окрашенное пятно, по цвету которого судят о наличии определенного иона. Видимая реакция происходит на поверхности фильтровальной бумаги. Окрашенные растворимые и нерастворимые продукты реакции благодаря капиллярности бумаги удерживаются рядом с местом образования и более четко видны на белом фоне бумаги.

Для выполнения реакций применяется специально приготовленная фильтровальная бумага, можно использовать «беззольные» фильтры. В осадительных реакциях на поверхности фильтровальной бумаги происходит одновременно осаждение и фильтрование : в центре образуется пятно осадка, а фильтрат концентрируется в области, окружающей пятно. На фильтровальной бумаге одновременно происходят процессы: капиллярное распределение, диффузия, разбухание, адсорбция и химическая реакция.

Например. *Открытие Al^{3+} на фильтровальной бумаге с ализарином проводят так:*

1 каплю соли алюминия поместить на фильтровальную бумагу. Затем подержать ее 1 -2 мин. над склянкой с концентрированным аммиаком, не касаясь края склянки. При этом Al^{3+} осаждается аммиаком на бумаге в виде $Al(OH)_3$. На влажное пятно нанести 1 каплю реагента ализарина и снова подержать над концентрированным аммиаком. При этом ализарин окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Чтобы разрушить эту окраску ализарина и увидеть цвет комплексного соединения алюминия с ализарином, следует подсушить бумагу над пламенем горелки или в сушильном шкафу. Красно-фиолетовая окраска ализарина превращается в бледно-желтую, а пятно с комплексным соединением алюминия и ализарина (алюминиевый лак) станет розово-красного цвета, если есть катион алюминия.

4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА РАСТВОРА

Для определения качественного состава раствора применяют **дробный метод анализа и систематический метод анализа.**

Дробный метод анализа.

Для обнаружения ионов берут из общей смеси ионов отдельную порцию исследуемого раствора и добавляют к ней специфический или характерный реагент, с помощью которого можно открыть данный ион в присутствии других ионов.

Метод анализа, основанный на применении реакций, при помощи которых можно обнаружить искомые ионы в отдельных порциях, не прибегая к определенной схеме систематического анализа, называется дробным методом анализа.

Этот метод быстрый, не требует много времени, позволяет открывать ионы, минуя длительные операции последовательного отделения одних ионов от других. Открытие иона дробным методом выполняется в два приема:

1. Сначала с помощью различных реагентов создают условия, при которых устраняется влияние мешающих ионов, регулируется нужное значение рН.
2. Затем характерной реакцией устанавливается наличие открываемого иона в растворе.

Однако дробный метод анализа эффективен, когда в растворе находится небольшое число солей. Если раствор представляет собой сложную смесь ионов, то проводят систематический метод анализа.

Систематический метод анализа

Систематический (полный) метод анализа проводится в определенной последовательности. Из анализируемой смеси выделяют отдельные группы ионов с помощью групповых реагентов. Разделение ионов на группы проводят в определенной последовательности. Затем анализируют ионы каждой группы тоже в определенной последовательности при помощи специфических и характерных реагентов. Для разделения ионов на группы применяют различные методы, приемы, способы. Например, осаждение ионов в виде малорастворимых соединений,

восстановление ионов металлами в соответствии с их стандартными окислительно-восстановительными потенциалами.

Недостатком всех систематических методов анализа является громоздкость, много промежуточных стадий и длительность выполнения отдельных операций. Многочисленные стадии разделения приводят к значительным потерям открываемых ионов. В связи с этим систематическим методом анализа трудно обнаружить малые количества.

5. АНАЛИТИЧЕСКИЕ КЛАССИФИКАЦИИ ИОНОВ

В качественном анализе неорганических веществ преимущественно анализируются растворы солей, кислот, оснований, которые в водном растворе находятся в виде ионов. Поэтому химический анализ водных растворов электролитов сводится к открытию отдельных ионов, а не элементов или их соединений.

Качественный анализ неорганических веществ делится на качественный анализ катионов и качественный анализ анионов.

Для удобства обнаружения ионы делят на аналитические группы. **Классификация ионов на аналитические группы основана на отношении ионов к действию групповых реагентов, на сходстве и различии растворимости образуемых ими соединений и на других признаках.**

Систематический метод анализа называют по имени применяемого группового реагента.

Например, для катионов выделяют сероводородный метод, групповым реагентом этого метода служит сульфид аммония ($\text{NH}_4^+\text{S}^{2-}$), сероводород H_2S в кислой среде.

Кислотно-основная классификация катионов

В нашем курсе рассматривается кислотно-основная классификация катионов, которая основана на действии кислот и оснований. По этой классификации (таблица 2) катионы II и III аналитических групп имеют групповой реагент разбавленную соляную HCl и серную H_2SO_4 кислоту соответственно. В IV аналитическую группу сведены катионы, образующие основания с амфотерными свойствами и растворяющиеся в избытке щелочи, которая является групповым реагентом на эту группу. V и VI аналитические группы имеют групповой реагент - концентрированный раствор (25%) аммиака. Катионы VI аналитической группы образуют с концентрированным раствором аммиака растворимые комплексные аммиакаты, а катионы V аналитической группы от действия концентрированного раствора аммиака образуют осадки гидроксидов.

Классификация анионов

Известно много классификаций анионов, но каждая имеет преимущества и недостатки.

Например, есть классификация анионов по их окислительно-восстановительным свойствам: анионы -окислители, анионы - восстановители, индифферентные анионы. Известна классификация анионов по действию катиона Ba^{2+} : анионы, образующие осадок с катионом бария, и анионы, не образующие осадка с катионом бария.

Наша программа рассматривает классификацию анионов, которая основана на различной растворимости солей серебра, бария соответствующих анионов. Классификация анионов, рассматриваемых в данном курсе, представлена в таблице 3.

цвета состава: BaSO_4 , BaCO_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaSiO_3 . Если проводить действие катионом Ba^{2+} в нейтральной среде, то образуются осадки всех анионов I группы. Если проводить эту реакцию в кислой среде, то выпадет осадок только BaSO_4 , который не растворяется в кислотах. Осадки BaCO_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ растворяются в кислотах HCl , HNO_3 , CH_3COOH . Осадок BaSiO_3 разлагается кислотой до H_2SiO_3 в виде геля.

Таблица 2

<u>Аналитическая кислотно-основная классификация катионов.</u>				
Номер группы	Ионы	Характеристика группы	Групповой реагент	Характер получаемых соединений
I	K^+ , Na^+ , NH_4^+	Хлориды, сульфаты, Не имеет основания растворимы в воде.		Раствор K^+ , Na^+ , NH_4^+
II	Ag^+ , Pb^{2+}	Хлориды не растворимы в разбавленных кислотах.	2 М раствор HCl	Осадок белый AgCl PbCl_2
III	Ca^{2+} , Ba^{2+} , (Pb^{2+})	Сульфаты не растворимы в кислотах.	1 М раствор H_2SO_4	Осадок белый CaSO_4 , BaSO_4 , (PbSO_4)
IV	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , (Sb^{3+})	Основания амфотерные растворимы в избытке щелочи.	Избыток 4 М раствора ищелочи	Растворы $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ $([\text{Sb}(\text{OH})_4]^-)$
V	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb^{3+}	Основания не растворимы в избытке щелочи.	Избыток 25% раствора аммиака $(\text{NH}_3\text{H}_2\text{O})$	Осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ $\text{Mn}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Sb}(\text{OH})_3$, (H_3SbO_3)

VI	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Растворимые комплексные аммиакаты	Избыток 25% раствора аммиака $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$	Раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
----	--	---	--	---

Групповым реагентом на II аналитическую группу анионов (Cl^- , S^{2-}) является **AgNO_3 в присутствии HNO_3** .
Образуются осадки: AgCl - белого цвета, Ag_2S - черного цвета. Осадок AgCl не растворяется в кислотах, но растворим в концентрированном растворе аммиака с образованием бесцветного раствора комплексного соединения $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Осадок Ag_2S не растворяется в аммиаке и холодной HNO_3 , но растворяется в горячей HNO_3 .

При действии AgNO_3 в нейтральной среде анионы I группы могут образовать белые осадки Ag_2SO_4 , Ag_2CO_3 , желтые осадки Ag_3PO_4 , Ag_2SiO_3 . Осадок Ag_2SO_4 выпадает из концентрированных растворов и растворяется в воде при разбавлении. Осадки карбоната, фосфата, силиката серебра растворяются в аммиаке, в азотной кислоте. Ag_2SiO_3 разлагается минеральной кислотой до H_2SiO_3 .

Например, Растворение в аммиаке идет по уравнению: $\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 4 \text{NH}_3 = 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{CO}_3^{2-}$ При действии AgNO_3 в кислой среде анионы I аналитической группы не образуют осадка.

Редкие анионы VO_3^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} могут образовать осадки с катионами Ag^+ , Ba^{2+} состава Ag_2MoO_4 (белый), Ag_2WO_4 (белый), AgVO_3 (желтый), белого цвета осадки BaMoO_4 , BaWO_4 , $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2$. Молибдаты растворяются в щелочах, кислотах. Вольфраматы растворяются в щелочах и не растворяются в кислотах.

Анионы, как правило, открывают дробным методом в отдельных порциях раствора. Имеются реагенты, которые осаждают или действуют определенным образом на факторы групп анионов (табл. 3).

Группа	Анионы	Групповой реагент	Получаемые соединения
I	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}	Раствор BaCl_2	Осадки белого цвета BaSO_4 , BaCO_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaSiO_3
II	Cl^- , S^{2-}	Раствор AgNO_3 в присутствии HNO_3	Осадки белый AgCl , черный Ag_2S
III	NO_3^-	-	-

Таблица 3

IV	MoO ₄ ²⁻ , VO ₃ ⁻	WO ₄ ²⁻ , Металл Zn, HCl концентрированная	Раствор синий W ₂ O ₅ , зеленый Mo ₂ O ₅ , фиолетовый VOCl ₂
----	--	---	---

6. МЕТОДЫ И ТЕХНИКА РАЗДЕЛЕНИЯ

Для выделения определяемого иона и удаления мешающих ионов, для разделения твердой и жидкой фаз используют следующие методы.

1. Фильтрация

Отсасывание фильтрующей пипеткой. Фильтрация через бумажные фильтры разной степени пористости.

2. Центрифугирование

В некоторых случаях центрифугирование является лучшим методом для отделения осадка от раствора, чем фильтрация. Преимущества центрифугирования перед фильтрацией: большая скорость, исключаются потери жидкой фазы на фильтрующих приспособлениях, осадки сильно спрессовываются и освобождаются от маточного раствора, на четкое разделение фаз не влияет структура твердой фазы (кристаллическая или аморфная).

3. Осаждение (седиментация)

Разделение при помощи методов осаждения. Особенно это нужно при проведении систематического метода анализа, чтобы выделить (отделить, разделить) определенные группы ионов и далее их определить. Избирательное осаждение проводится для соединений, которые отличаются по своей растворимости в водных растворах. Регулируя pH, добавляя реагент, можно избирательно осадить определенные ионы, осадок которых далее отделяется.

4. Маскирование

Прием для разделения. Он состоит в том, что мешающие ионы связывают в растворимые комплексные соединения или переводят в осадки. В этом случае нет необходимости фазового разделения.

Например. *Определению катиона алюминия Al³⁺ с ализарином мешают катионы Cr³⁺, Zn²⁺, Sn²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Cu²⁺.* Мешающие катионы маскируют реагентом K₄[Fe(CN)₆] гексацианоферрат(II)калия, с которым эти катионы образуют осадки.

Опыт проводят следующим образом. На фильтровальную бумагу наносят каплю анализируемого раствора и каплю маскирующего реагента $K_4[Fe(CN)_6]$. Осадки мешающих ионов остаются в центре образовавшегося пятна, а катион алюминия Al^{3+} перемещается за счет капиллярных сил на край (периферию) пятна. На край пятна наносят каплю ализарина и держат фильтровальную бумагу над концентрированным раствором аммиака. Бумага окрашивается в фиолетовый цвет. Затем ее высушивают и наносят 1 каплю 2 М раствора уксусной кислоты CH_3COOH .

Если катион алюминия присутствовал в растворе, то пятно окрасится в красный (розовый) цвет. Если алюминия нет, то бумага обесцветится.

5. Хроматографическое разделение

Один из наиболее перспективных методов разделения. Через колонку, заполненную **адсорбентом**, пропускают раствор, содержащий вещества, ионы, адсорбирующиеся на данном адсорбенте. Адсорбция - это притяжение ионов или молекул из раствора к поверхности адсорбента. На колонке образуются зоны насыщения. Если вещества окрашены, то и зоны будут окрашены. Колонка имеет соответствующие деления. После завершения разделения хроматограмму проявляют. Разделение компонентов происходит вследствие неодинакового распределения их между двумя фазами - подвижной и неподвижной. Подвижной фазой может быть жидкость или газ. Неподвижная фаза - твердое вещество. Поэтому в анализе выделяют газовую хроматографию, если подвижная фаза - газ, жидкостную хроматографию, если подвижная фаза - жидкость.

Ионообменная хроматография состоит в том, что некоторые твердые материалы при контакте с растворами электролитов поглощают (сорбируют) ионы из раствора, выделяя в раствор эквивалентные количества других ионов из своего состава. Такие твердые материалы называются **ионитами: катиониты (+) и аниониты (-)**. Обмен между ионитом и раствором представляет собой обратимую гетерогенную реакцию :



6. Экстракция

Под экстракцией понимается процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями. Например, между водой и органическим растворителем. Выполнение экстракционного разделения не требует сложного и дорогого оборудования. С помощью экстракции можно разделить сложные смеси эффективнее и быстрее, чем

Регулируя рН, используя маскирующие реагенты, получая окрашенные комплексные соединения, можно разделять и обнаруживать ионы дробным методом.

Например, *Разделение катионов Co^{2+} и Fe^{3+} и открытие Co^{2+} .*

К капле исследуемого раствора $CoCl_2$ добавить 2-3 капли 1 М раствора NH_4F , 2 капли 1М раствора NH_4SCN , 1 мл изоамилового спирта. Встряхнуть. Органический слой окрашивается в синий цвет. В этом опыте реагент фторид аммония используется как маскирующий реагент для Fe^{3+} , а изоамиловый спирт - это экстрагент для соединения кобальта.

Например, *Разделение катионов Sb^{3+} и Sb^{5+} экстракцией* смесью изопропилового эфира с раствором соляной кислоты. Примерно 98% ионов Sb^{3+} переходит в водную фазу и примерно 98% ионов Sb^{5+} остается в эфире.

7. Электрохимические методы разделения

Электрохимические методы разделения основаны на различной скорости диффузии ионов. Приложение электрического поля усиливает это различие. В соответствующих приборах между электродами помещают фильтровальную бумагу, смоченную раствором реагента. Затем устанавливают нужное напряжение, движение ионов фиксируется на бумаге и, таким образом, выявляется точное положение ионов, которые мигрировали от поверхности анализируемого образца.

8. Флотация

Флотация - это способ разделения мелких твердых частиц разных веществ при обогащении полезных ископаемых. Метод заключается во встряхивании **суспензии** (взвесь смеси двух и более веществ, из которых одно твердое распределено в виде мельчайших частичек в воде во взвешенном состоянии) с органической жидкостью, которая не смешивается с водой. Поверхностное натяжение изменяется, происходит сцепление мелких частиц твердого вещества, в результате частицы собираются в виде тонкой пленки на поверхности раздела фаз воды и органической жидкости. Этот метод особенно полезен в тех случаях, когда надо установить образование осадка в большом объеме жидкости при добавлении к ней реагента. Лучше всего флотация происходит в нейтральных или кислых растворах.

9. Разделение и обнаружение газов

При действии кислот или щелочей на твердые вещества или жидкости выделяются летучие продукты - **газы**, которые улавливаются специальными приборами. В лаборатории для этой цели используются приборы с газоотводной трубкой, сосуды Ландольта, газовая камера.

7. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ОСАДКОВ

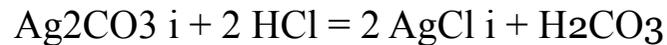
Реакции, в результате которых образуется осадок или осадок растворяется, или один осадок переходит в другой, называют реакциями с участием осадков. Осадок с большим значением ПР переходит в осадок с меньшим значением ПР. Реакции с участием осадков протекают в сторону меньшего значения ПР. Приведенные значения ПР вычисляют: справочное значение ПР возводят в степень коэффициента, стоящего в уравнении реакции перед формулой вещества. Реакции с участием осадков будут протекать в заданном направлении, если приведенное произведение растворимости осадка продукта реакции будет меньше, чем приведенное ПР исходного осадка. Как правило, направление реакции совпадает с уменьшением растворимости осадка.

Например, Можно ли перевести осадок Ag_2CO_3 в $AgCl$?

Справочные значения ПР для этих малорастворимых соединений :

$$ПР (Ag_2CO_3) = 8,2 \times 10^{-12}, \quad ПР (AgCl) = 1,8 \times 10^{-10}.$$

Для превращения можно использовать реакцию :



В этой реакции катион Ag^+ переходит из одного вида осадка в другой, а анион исходного осадка связывается в малодиссоциируемую (слабую) угольную кислоту ($K_1 = 4,4 \times 10^{-7}$, $K_2 = 4,7 \times 10^{-11}$, $K_1 \times K_2 = 20,68 \times 10^{-18}$). Для этого уравнения выражение константы равновесия имеет вид:

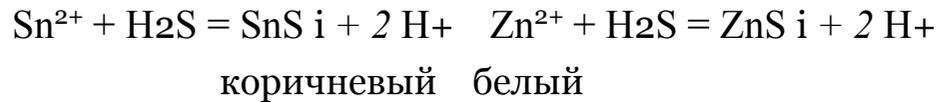
$$K_p = \frac{ПР(Ag_2CO_3)}{ПР^2(AgCl) \cdot K(H_2CO_3)} = \frac{8,2 \cdot 10^{-12}}{3,4 \cdot 10^{-20} \cdot 20,68 \cdot 10^{-18}} = 1,16 \cdot 10^{25}$$

Возможность превращения осадка подтверждается большим значением константы равновесия.

Например. *Избирательное осаждение ионов.* Пользуясь правилом произведения растворимости, регулируя рН раствора, можно проводить избирательное осаждение ионов.

Через раствор, содержащий 0,1 М Sn²⁺ и 0,1М Zn²⁺, пропущен 0,1 М раствор H₂S. В каком интервале значений кислотности возможно избирательное осаждение одного из этих ионов в виде его сульфида?

Ионы цинка и олова с сероводородом образуют осадки сульфидов по уравнениям:



Концентрация ионов водорода в растворе во время осаждения любого сульфида не остается постоянной. Это видно из приведенных уравнений реакций, выделяются ионы водорода. Имеет место увеличение кислотности, понижение рН.

Из справочника выпишем значения произведения растворимостей сульфидов: $K_{\text{д}}(\text{SnS}) = 1 \times 10^{-26}$ $K_{\text{д}}(\text{ZnS}) = 1,2 \times 10^{-23}$

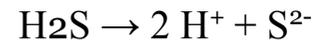
Концентрация сульфид-иона может контролироваться таким образом, что один из этих ионов будет осаждаться, в то время другой ион остается в растворе. Рассчитаем для каждой соли концентрацию сульфид-иона, при которой произведение концентраций ионов равно величине ПР. $K_{\text{д}}(\text{SnS}) = [\text{Sn}^{2+}][\text{S}^{2-}]$; $K_{\text{д}}(\text{ZnS}) = [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]$

Откуда

$$[\text{S}^{2-}] = m/[\text{Sn}^{2+}] = 1 \times 10^{-26}/0,1 = 1 \times 10^{-25} \text{ моль} \quad [\text{S}^{2-}] = 1,2 \times 10^{-23}/0,1 = 1,2 \times 10^{-22} \text{ моль}$$

Из расчета следует вывод, что, если $1,2 \times 10^{-22} > [\text{S}^{2-}] > 1 \times 10^{-25}$, то будет осаждаться только SnS.

Концентрацию ионов водорода и рН можно вычислить из уравнения полной диссоциации сероводородной кислоты, используя значение константы полной диссоциации кислоты, равной $1,1 \times 10^{-21}$.



$$K_{\text{ди}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{S}^{2-}]} = 1,1 \cdot 10^{-21}$$

Из этого выражения вычислим [H⁺], используя рассчитанный выше нижний предел концентрации сульфид-иона [S²⁻] = 1 × 10⁻²⁵ моль.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-21} \cdot 0,1} = 33 \text{ моль/л.}$$

Это большое значение и создать такую концентрацию ионов водорода невозможно. Следовательно, SnS должен осаждаться при любой кислотности.

Чтобы помешать осаждению ZnS, концентрация сульфид-иона не может быть больше, чем $1,2 \times 10^{-22}$ моль. Вычислим $[H^+]$ при $[S^{2-}] = 1,2 \times 10^{-22}$:

$$[H^+] = \sqrt[0,1,2 \cdot 10^{-22}]{1,1 \cdot 10^{-21}} = 0,96 \text{ моль/л, pH} = -\lg 0,96 = 1.$$

Чтобы достигнуть избирательного осаждения и отделения, следует создать следующее неравенство :

$$0,96 < [H^+] < 33$$

При осаждении многовалентных (многозарядных) катионов особенно велико увеличение кислотности :



Относительное увеличение кислотности тем больше, чем выше концентрация осаждаемого катиона и чем меньше начальная концентрация водородных ионов. Повышение кислотности может привести к тому, что в растворе сильно уменьшится концентрация сульфид-ионов, и в результате этого более растворимые сульфиды не осаждаются или осаждаются частично. Увеличение кислотности может быть предотвращено применением подходящей буферной смеси или разбавлением раствора (добавляя сероводородную воду).

Бескислотное растворение

Бескислотное растворение отличается от кислотного тем, что в раствор переходит не весь осадок, как при растворении в кислоте, а избирательно - либо катион, либо анион.

Бескислотное растворение используют, когда нужно менее растворимое вещество перевести в более растворимое, когда исходное вещество не растворяется в кислотах.

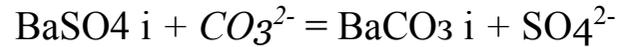
Например. *Перевод сульфатов щелочноземельных металлов в карбонаты по уравнению реакции:*



$$1,1 \times 10^{-10} \quad 8,1 \times 10^{-9}$$

В стандартных условиях эта реакция невозможна. Перевод осуществляют в нестандартных условиях: осадок $BaSO_4$ кипятят (нагревают на водяной бане) с избытком Na_2CO_3 (твердый или насыщенный раствор). Эту обработку проводят два-три раза, каждый раз удаляя из сферы реакции сульфат-ион.

Представим уравнение реакции в ионно-молекулярном виде и к нему запишем выражение константы равновесия:



$$K_p = \frac{[SO_4^{2-}][BaCO_3]}{[BaSO_4][CO_3^{2-}]}$$

Предположим, что необходимо перевести в карбонат 0,01 моль $BaSO_4$. Количество соды для этого перевода вычислим из равенства:

$$\frac{1 \cdot 10^{-2}}{[CO_3^{2-}]} = 1,3 \cdot 10^2. \text{ Отсюда } [CO_3^{2-}] = 0,77 \text{ моль.}$$

Следовательно, на 1 моль сульфата нужно добавить примерно 80 моль соды. Полнота перевода часто не достигается, поэтому при последующем растворении в уксусной кислоте остается небольшой осадок части сульфатов, который можно отделить центрифугированием и отбросить.

Растворение карбонатов в CH_3COOH

В ходе систематического анализа открытие Ba^{2+} из раствора проводят хроматом калия K_2CrO_4 . В нейтральной или щелочной средах хромат бария $BaCrO_4$ осаждается полностью. В кислой среде полнота осаждения зависит от pH. Кислотность (pH), при которой будет полное осаждение хромата бария можно вычислить из равновесия реакции:



Выражение константы равновесия для этого уравнения имеет вид:

$$K_p = \frac{[Ba^{2+}]^2 [H_2CrO_7]}{[BaCrO_4]^2 [H^+]^3}$$

Справочные значения: $K_p(H_2CrO_7) = 2,3 \cdot 10^{-2}$, $PP(BaCrO_4) = 1,6 \cdot 10^{-10}$. Примем остаточную концентрацию $[Ba^{2+}] = 10^{-5}$ моль/л, $[H_2CrO_7] = 1$ моль/л. Подставим значения в формулу и вычислим $[H^+]$:

$$[H^+] = \frac{10^{-14} \cdot 2,3 \cdot 10^{-2} \cdot (10^{-9})^2}{(1,6 \cdot 10^{10})^2} = 0,97 \cdot 10^{-2} = 9,7 \cdot 10^{-3} \quad \text{тогда pH} = 2,9.$$

2 М раствор CH_3COOH имеет $\text{pH} \approx 2,2$. При этом значении pH можно наблюдать выпадение желтого осадка BaCrO_4 . 2 М раствор HCl имеет $\text{pH} < 1$, следовательно, осадок не выпадет и Ba^{2+} не будет открыт, хотя он присутствует в растворе. Поэтому после перевода сульфата бария в карбонат, последний растворяют в уксусной кислоте, чтобы далее добавить хромат калия для открытия катиона бария.

Например. *Открытие фосфат-иона*

Фосфат-ион открывают реакцией с молибденовой жидкостью ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и HNO_3). Ионно-молекулярное

уравнение реакции имеет вид:



желтый осадок

аммонийная соль фосфорномолибденовой

гетерополиокислоты

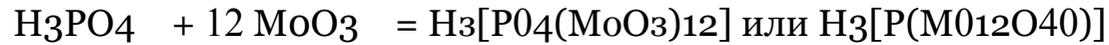
Следует добавлять избыток молибденовой жидкости, так как желтый осадок фосфорномолибдата аммония растворяется в избытке фосфата. В этом соединении комплексообразователем является фосфор (V). Фосфорномолибденовая кислота - это кристаллогидраты гетерополиокислоты состава $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, где $n = 12$ или 24, они хорошо растворимы в воде. Также хорошо растворимы в воде соли щелочноземельных и тяжелых металлов. Соли аммония и щелочных металлов плохо растворимы в воде.

В составе гетерополиокислот в качестве комплексообразователей могут быть P, Si, B, а лигандов - ангидриды кислот молибденовой, вольфрамовой, ванадиевой и других кислот.

Гетерополиокислоты и изополиокислоты - это полиокислоты, которые формально можно рассматривать как продукты соединения кислородной кислоты с несколькими молекулами кислотного ангидрида (кислотного оксида).

Если к молекуле кислородной кислоты присоединяются молекулы ангидрида этой же кислоты, то образуются **изополиокислоты**. Например, хромовая ангидрид дихромовая кислота хромовой кислоты кислота

Если к молекуле кислородной кислоты присоединяются молекулы ангидрида другой кислоты, то образуются гетерополикислоты. Например.



фосфорная ангидрид фосфорномолибденовая
кислота молибденовой гетерополикислота

Почему в ходе систематического анализа по кислотно-основной схеме

катион свинца Pb^{2+} может быть осажден в виде PbCl_2 и PbSO_4 ?

По кислотно-основной аналитической классификации катион свинца входит во вторую аналитическую группу и в скобках поставлен в третьей аналитической группе (с.12, таблица 2). Почему?

Рассмотрим осаждение катиона свинца 2 М раствором HCl (групповой реагент на вторую аналитическую группу катионов). Концентрация анализируемого раствора соли свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ равна 0,25 М.

1. Будет ли в этих условиях осаждаться хлорид свинца PbCl_2 ?

Концентрации реагирующих ионов : $[\text{Pb}^{2+}] = 0,25$ моль/л, $[\text{Cl}^-] = 2$ моль/л. Произведение концентраций этих ионов имеет следующее выражение:

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = [0,25] [2]^2 = 1$$

Найденная величина (1) больше, чем величина $K_{\text{sp}}(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$, следовательно, в этих условиях осадок PbCl_2 образуется.

2. Какая будет остаточная концентрация Pb^{2+} в растворе над осадком после проверки полноты осаждения?

Остаточную концентрацию катиона свинца над осадком будем вычислять из равенства

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = K_{\text{sp}}(\text{PbCl}_2)$$

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [0,1]^2 = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-5} / 0,01 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Такая будет остаточная концентрация катиона свинца в растворе над осадком хлорида свинца после полного осаждения групповым реагентом HCl .

3. Будет ли из этого раствора осаждаться сульфат свинца $PbSO_4$ при добавлении 1 М раствора H_2SO_4 ?

Групповой реагент на третью аналитическую группу является 1 М H_2SO_4 . В растворе концентрации ионов $[Pb^{2+}] = 4,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $[SO_4^{2-}] = 1$ моль/л. Произведение концентраций этих ионов равно

$$[Pb^{2+}] [SO_4^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-6} \times 1 = 4,0 \cdot 10^{-6}$$

Эта величина больше, чем величина произведения растворимости сульфата свинца $K_{sp}(PbSO_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$. Следовательно, в этих условиях образуется и осадок $PbSO_4$. Таким образом, катион свинца будет осаждаться в виде хлорида $PbCl_2$ и сульфата $PbSO_4$. В первую очередь должна идти реакция осаждения наименее растворимого осадка $PbSO_4$, у которого при минимальной концентрации ионов будет достигнуто превышение величины произведения растворимости. Значения произведений растворимости позволяют рассчитать полноту осаждения каждого иона к началу осаждения следующего иона.

Таким образом, правило ПР (образование и растворение осадка) используется для открытия и определения ионов, для бескислотного растворения, для маскирования, для избирательного осаждения, для разделения и отделения.

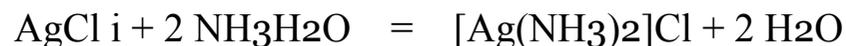
Например. При систематическом анализе катионов шести аналитических групп по кислотно-основной схеме катионы второй аналитической группы Ag^+ , Pb^{2+} отделяются от катионов других групп в виде хлоридных осадков $AgCl$, $PbCl_2$ при действии группового реагента на эту группу 2 М HCl .⁸

8. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Растворение осадка в комплексообразующих реагентах

Растворение осадка возможно путем перехода катиона металла осадка в растворимый комплексный ион, в котором катион металла выступает в качестве комплексообразователя.

Например,



белый осадок концентрированный раствор бесцветный раствор

Уравнение реакции в ионно-молекулярном виде:



$$1,8 \cdot 10^{-10} \quad K_{н} 9,3 \cdot 10^{-8}$$

Выражение константы равновесия для этой реакции имеет вид :

$$K = \frac{K_{\text{п}}(\text{AgCl}) \cdot K^2(\text{NH}_3 \cdot \text{HO}) \cdot 1,8 \cdot 10^{10} \cdot (1,8 \cdot 10^{5****})^2}{K([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \cdot K^2(\text{H}_2\text{O})} = 9,3 \cdot 10 \cdot (10)^{14} \cdot 6,2 \cdot 10^{15}$$

Если константа нестойкости комплексного иона значительно меньше ПР соответствующего осадка, содержащего комплексообразователь, можно предполагать, что произойдет растворение в стандартных условиях.

Устойчивость комплексных соединений зависит от природы комплексообразователя, природы лиганда, рН среды. Только некоторые комплексные соединения и ионы устойчивы в широком диапазоне рН. Для существования большинства комплексных ионов и соединений нужен определенный интервал значений рН.

Например, *Открытие Fe³⁺*.



Например, *Открытие молибдат-иона MoO₄²⁻*.

Реакцию проводят на фильтровальной бумаге последовательно нанося 2 капли конц. HCl, 1 каплю раствора NH₄SCN, 1 каплю раствора, содержащего MoO₄²⁻, 1 каплю раствора SnCl₄. Реакцию запишем в виде уравнения

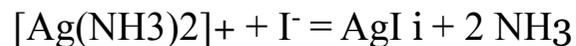
$$2 \text{MoO}_4^{2-} + 3 \text{Sn}^{2+} + 10 \text{SCN}^- + 12 \text{H}^+ + 6 \text{Cl}^- = 2[\text{MoO}(\text{SCN})_2] + 3[\text{SnCl}_6]^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O}$$

красный цвет

В этой реакции параллельно реакции комплексообразования имеет место реакция окисления-восстановления. В кислой среде катион олова Sn²⁺ восстанавливает молибден (VI) до молибдена (V).

К распаду комплекса могут привести введение в раствор других ионов, способных реагировать с комплексообразователем, образуя малорастворимые соединения.

Например,



$$K_{\text{н}} = 9,3 \cdot 10^{-8} \quad \text{ПР } 8,3 \cdot 10^{-17}$$

В результате образования малорастворимого иодида серебра концентрация ионов серебра в растворе уменьшается, что приводит к последующей диссоциации новых порций комплексного иона. Так как величина ПР(AgI) значительно меньше значения константы нестойкости комплексного иона, то реакция пойдет в сторону образования малорастворимого соединения и разрушения комплексного иона. Если в комплексе ион связан

прочнее, чем он мог бы связаться в новом соединении, то комплекс не разрушается, и новое соединение не образуется. Для окончательного решения вопроса о направлении реакции необходимо провести расчет, учитывая концентрации ионов.

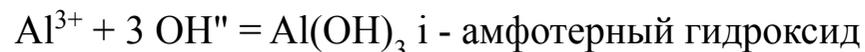
Комплексообразование используется для определения и обнаружения ионов, для маскирования, для разделения.

Например. Для разделения V и VI аналитических групп катионов используют избыток концентрированного аммиака и кристаллы NH_4NO_3 (соль аммония). При этом в растворе остаются катион Mg^{2+} (из V группы) и катионы (VI группы) Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} в виде комплексных аммиакатов состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Катионы Fe^{3+} , Mn^{2+} (V группа) образуют осадки гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

9. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Реакции окисления - восстановления используются в качественном анализе для **определения и обнаружения, для разделения и отделения.**

Например. *Открытие катиона Cr^{3+} реакцией окисления-восстановления с H_2O_2 в избытке щелочи.* Эту же реакцию используют для **разделения IV и V** аналитических групп, добавляя избыток 4 М раствора NaOH или KOH. Катионы IV группы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , обладающие амфотерными свойствами, образуют в растворе гидроксокомплексы. При этом имеют место следующие процессы.



При добавлении избытка реагента NaOH происходит растворение амфотерного осадка и образование комплексного иона



Катионы IV группы Al^{3+} , Zn^{2+} , Sn (IV) в виде бесцветных гидроксокомплексов, а хром в виде хромата желтого цвета переходят в раствор, а катионы V группы остаются в осадке в виде гидроксидов (табл. 2).

Например. *Обнаружение группы редких анионов WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , VO_3^- проводят реакцией окисления - восстановления с металлическим цинком и концентрированной HCl:*



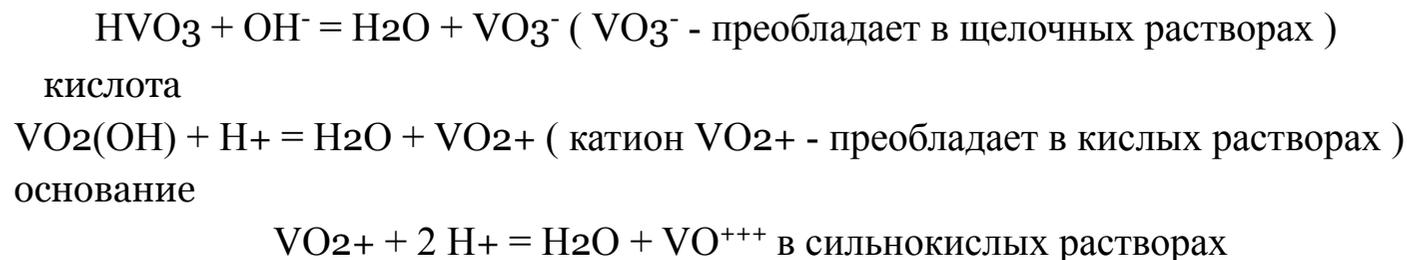
Рассматриваемые анионы в нашей программе каждый в отдельности бесцветные. При анализе смеси анионов можно наблюдать желтую или синюю окраску. Это объясняется как результатом действия pH, так и реакцией обменного или окислительно-восстановительного типа между некоторыми анионами. Например, в смеси анионов может присутствовать одновременно S^{2-} (восстановитель) и MoO_4^{2-} (окислитель). Между ними имеет место окислительно-восстановительная реакция



В результате этой окислительно-восстановительной реакции смесь анионов будет иметь синий цвет (молибденовая синь Mo_2O_5). Молибденовая синь образуется в нейтральном или слабокислом растворе и не получается в щелочных и сильно кислых растворах.

При открытии в смеси анионов фосфат -иона с помощью молибденовой жидкости ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, HNO_3) сначала следует открыть S^{2-} , который реагирует с молибдат-ионом молибденовой жидкости. Если S^{2-} обнаружен, то перед открытием в растворе PO_4^{3-} следует удалить сульфид-ион следующим образом. Возьмите 3 капли исследуемого раствора, добавьте 2 капли конц. HNO_3 , прокипятите раствор (нагрейте на водяной бане), затем в этом растворе открывайте PO_4^{3-} с молибденовой жидкостью как указано в прописи.

Если в растворе смеси анионов присутствует ванадат-ион VO_3^- и среда кислая, то раствор может быть желтого цвета. Растворимые ванадаты щелочных металлов и аммония бесцветны и имеют щелочную среду. Ванадаты являются производными слабой метаванадиевой кислоты HVO_3 , которая проявляет амфотерные свойства:



Ионы ванадия различной степени окисления имеют разную окраску:

Степень окисления ванадия	Формула иона	Цвет
V	VO^{3-}	Бесцветный
IV	VO^{++}	Светло-синий
IV	$\text{V}_2\text{O}_2^{++++}$	Синий
III	V^{+++}	Зеленый
II	V^{++}	Фиолетовый