

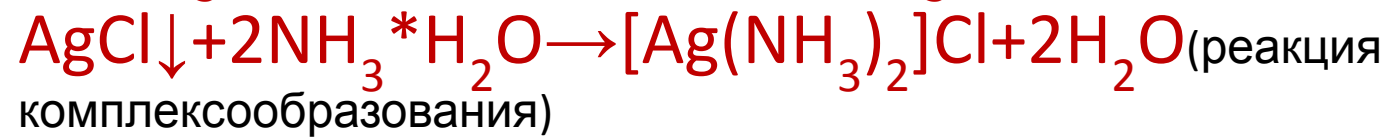
## Масштабы выполнения анализа

Название методов		Количество вещества	исследуемого
старое	новое	г	мл
Макроанализ	Грамм-метод	1 - 10	10 - 100
Полумикроана лиз	Сантиграмм- метод	0,05 - 0,5	1 - 10
Микроанализ	Микроанализ Миллиграмм- метод	$10^{-3}$ - $10^{-6}$	$10^{-1}$ - $10^{-4}$
Ультрамикроа нализ	Микрограмм- метод	$10^{-6}$ - $10^{-9}$	$10^{-4}$ - $10^{-6}$

# Реакции, которые сопровождаются внешним аналитическим эффектом :

Образование или растворение осадка

Например.



белый осадок

бесцветный раствор

# Изменение цвета раствора или образование окрашенного соединения:

Например. Реакция окисления - восстановления



Бесцветный  
раствор

кристаллы

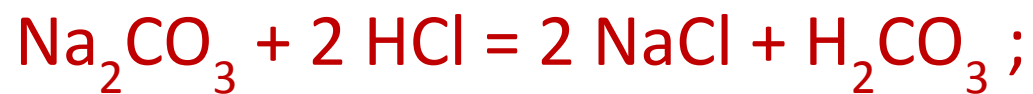
розовый раствор

восстановитель      окислитель



# Выделение газа

Например.



**Частные, характерные аналитические реакции, при которых различные реагенты дают характерные аналитические эффекты с одним ионом.**

Например.



**Групповые (общие) аналитические реакции, при которых один групповой (общий) реагент образует характерный аналитический эффект с разными ионами. Групповыми реагентами могут быть кислоты -  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , основания -  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , соли -  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .**

Например. Групповым реагентом на II аналитическую группу катионов является 2М рас-твор  $\text{HCl}$  :

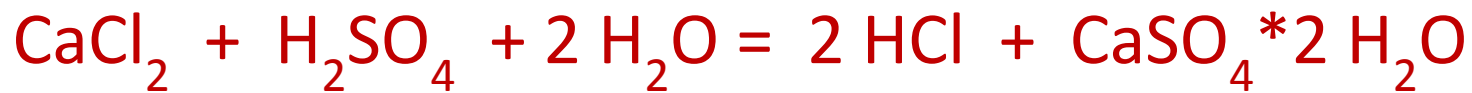


Групповым реагентом на I аналитическую группу анионов может быть раствор соли  $\text{BaCl}_2$  :



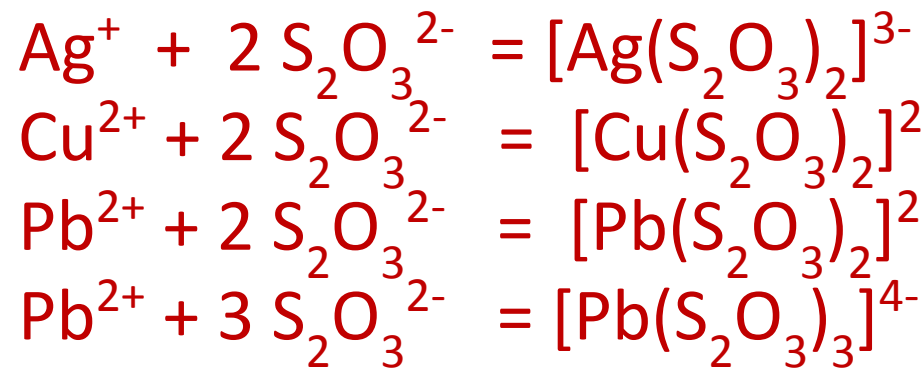


Например, открываемый минимум  $\text{Ca}^{2+}$  составляет 0,1 мг.) реакцией



$$m = \frac{1}{g} \cdot v \cdot 10^6$$

$\text{Co}^{2+} + 4 \text{SCN}^- = [\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  , добавить ацетон  
тетратиоцианокобальтат (II) анион голубой раствор



$$K_{\text{нест.}} = 3,4 \times 10^{-14}$$

$$K_{\text{нест.}} = 5,1 \times 10^{-13}$$

$$K_{\text{нест.}} = 7,7 \times 10^{-6}$$

$$K_{\text{нест.}} = 4,5 \times 10^{-7}$$

Например.

$\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  pH смеси  $\sim 4,7$  ацетатный  
буфер

слабая кислота    ее соль

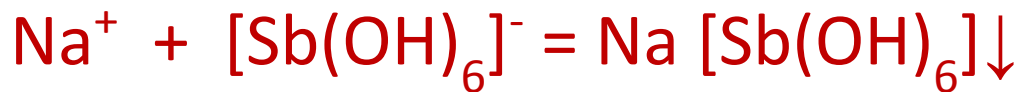
уксусная            ацетат натрия

$\text{NH}_4\text{OH}$     и     $\text{NH}_4\text{Cl}$  pH смеси  $\sim 9$  (аммиачный) буфер

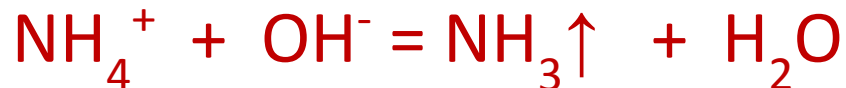
слабое основание    соль слабого основания

раствор аммиака    хлорид аммония

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  pH смеси  $\sim 4,8 - 8$  фосфатный  
буфер



белый мелкокристаллический осадок  
гексагидроксостибат (V) натрия

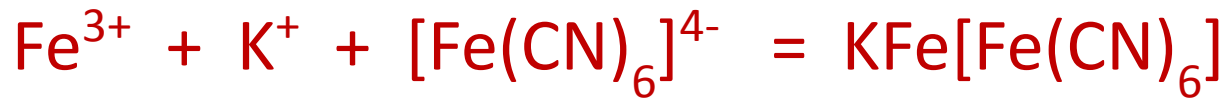
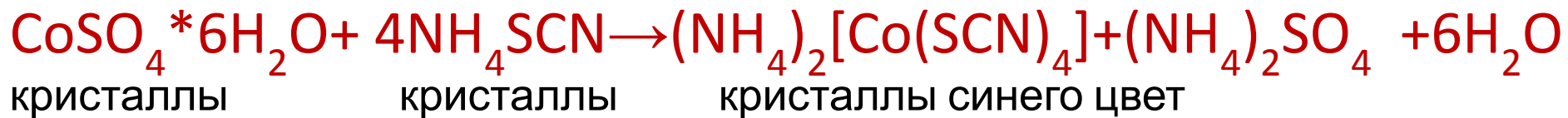
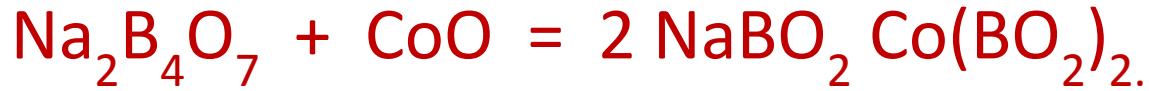


если  $[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 < \text{ПР} (\text{PbCl}_2)$ . В этом случае следует повторить открытие  $\text{Pb}^{2+}$  с реагентом  $\text{KI}$ . Справочные значения произведения растворимости:

$$\text{ПР} (\text{PbCl}_2) = 1,6 \times 10^{-5} , \quad \text{ПР} (\text{PbI}_2) = 1,9 \times 10^{-9}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2 > \text{ПР} (\text{PbI}_2).$$





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.

## Аналитическая кислотно-основная классификация катионов.

Номер группы	Ионы	Характеристика группы	Групповой реагент	Характер Получ-х Соед-ий
I	$K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$	Хлориды, сульфаты, основания растворимы.	Не имеет	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 и растворимы в избытке щелочи.	Избыток 4 М раствора щелочи (KOH, NaOH)	Растворы $[Al(OH)_4]^-$ ; $[Cr(OH)_4]^-$ $[Zn(OH)_4]^{2-}$ ; $[Sn(OH)_3]^-$ $([Sb(OH)_4]^-)$
V	$Mg^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Sb^{3+}$	Основания не растворимы в избытке щелочи.	Избыток 25% раствора аммиака ( $NH_3 \cdot H_2O$ )	Осадок $Mg(OH)_2$ ; $Mn(OH)_2$ $Fe(OH)_2$ ; $Fe(OH)_3$ $Sb(OH)_3$ , $(H_3SbO_3)$
VI	$Cu^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$	Растворимые комплексные аммиакаты	Избыток 25% раствора аммиака	Раствор $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

## Аналитическая классификация анионов 3

Группа	Анионы	Групповой реагент	Получаемые соединения
I	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SiO}_3^{2-}$	Раствор $\text{BaCl}_2$	Осадки белого цвета $\text{BaSO}_4$ , $\text{BaCO}_3$ , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{BaSiO}_3$
II	$\text{Cl}^-$ , $\text{S}^{2-}$	Раствор $\text{AgNO}_3$ в присутствии $\text{HNO}_3$	Осадки $\text{AgCl}$ , $\text{Ag}_2\text{S}$ белый черный
III	$\text{NO}_3^-$	-	-
IV	$\text{MoO}_4^{2-}$ , $\text{WO}_4^{2-}$ , $\text{VO}_3^-$	Металл Zn, $\text{HCl}$ концентрированная	Раствор синий, зеленый, фиолетовый $\text{W}_2\text{O}_5$ , $\text{Mo}_2\text{O}_5$ , $\text{VOCl}_2$



Например. Можно ли перевести осадок  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  в  $\text{AgCl}$  ?

Справочные значения ПР для этих малорастворимых соединений :

$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 8,2 \times 10^{-12}, \quad \text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}.$$

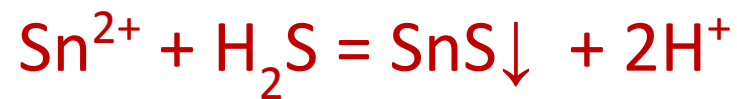
Для превращения можно использовать реакцию :



В этой реакции катион  $\text{Ag}^+$  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 :

$K_p =$



коричневый

$$\text{ПР}(\text{SnS}) = 1 \times 10^{-26}$$

$$1,2 \times 10^{-23}$$

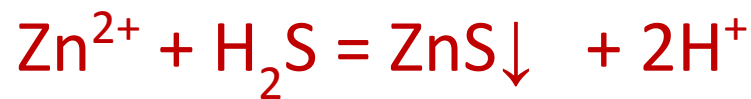
$$\text{ПР}(\text{SnS}) = [\text{Sn}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

Откуда

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

$$[\text{S}^{2-}] = 1,2 \times 10^{-23}/0,1 = 1,2 \times 10^{-22} \text{ моль}$$

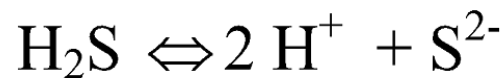
Из расчета следует вывод, что, если  $1,2 \times 10^{-22} > [\text{S}^{2-}] > 1 \times 10^{-25}$ , то будет осаждаться только **SnS**.



белый

$$\text{ПР}(\text{ZnS}) =$$

$$\text{ПР}(\text{ZnS}) = [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

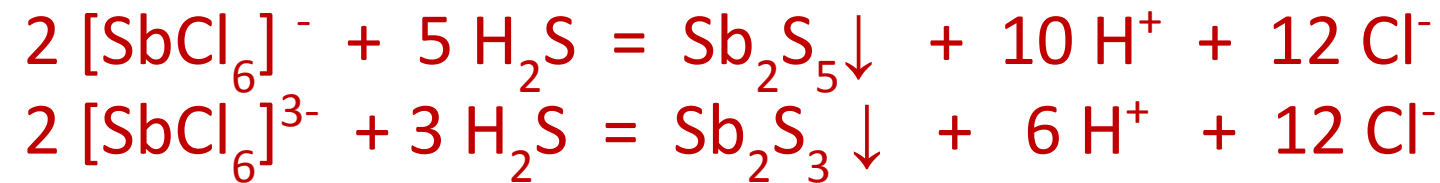


$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,1 \cdot 10^{-21}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-21} \cdot 0,1}{1 \cdot 10^{-25}}} = 33 \text{ моль/л.}$$

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

$$0,96 < [\text{H}^+] < 33$$



оранжевый  
осадок



$$K_p = \frac{\text{ПР}^2(\text{BaCrO}_4)}{K(\text{H}_2\text{O}) \cdot K(\text{HCr}_2\text{O}_7^-)} = \frac{[\text{Ba}^{2+}]^2 [\text{HCr}_2\text{O}_7^-]}{[\text{H}^+]^3}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt[3]{\frac{10^{-14} \cdot 2,3 \cdot 10^{-2} \cdot (10^{-5})^2}{(1,6 \cdot 10^{-10})^2}} = 0,97 \cdot 10^{-2} = 9,7 \cdot 10^{-3},$$

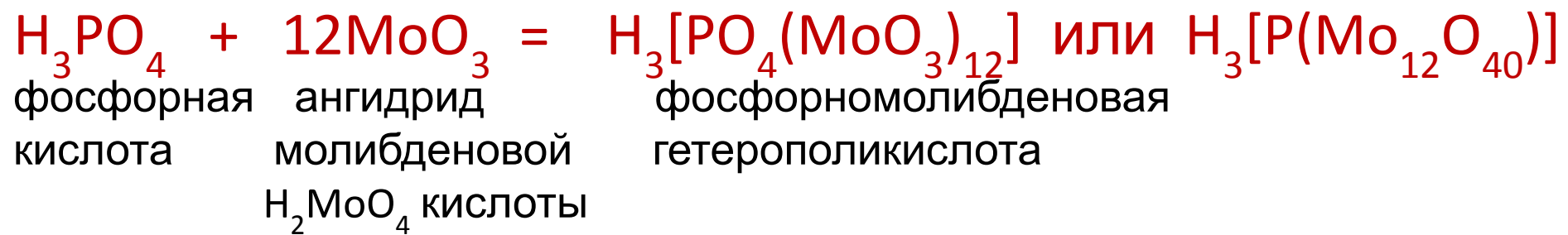


желтый осадок

аммонийная соль

фосфорномолибденовой

гетерополикислоты



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

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

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{\text{ПР}(\text{PbCl}_2)}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{1,65 \cdot 10^{-5}}{(2)^2} = 4,0 \cdot 10^{-6}$$

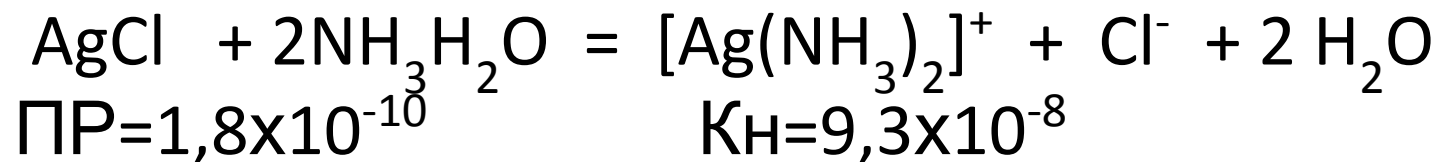
$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-6} \times 1 = 4,0 \cdot 10^{-6}$$



Например.

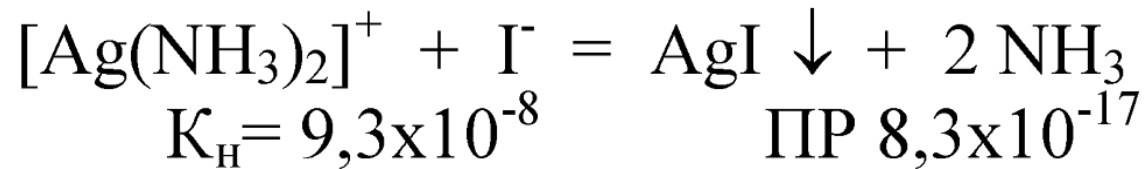
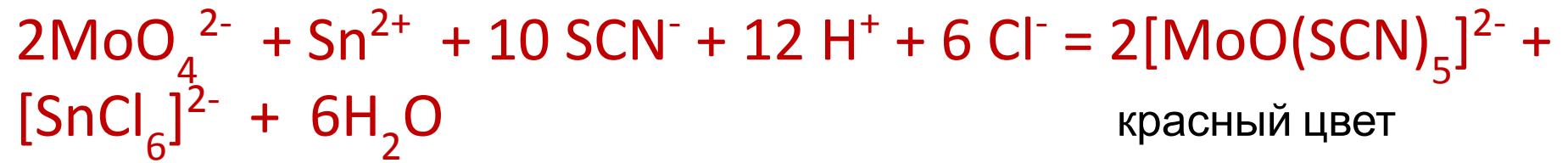
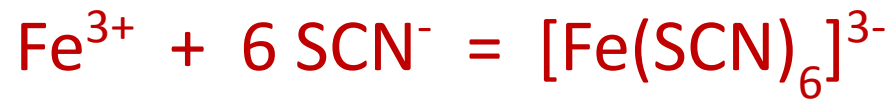


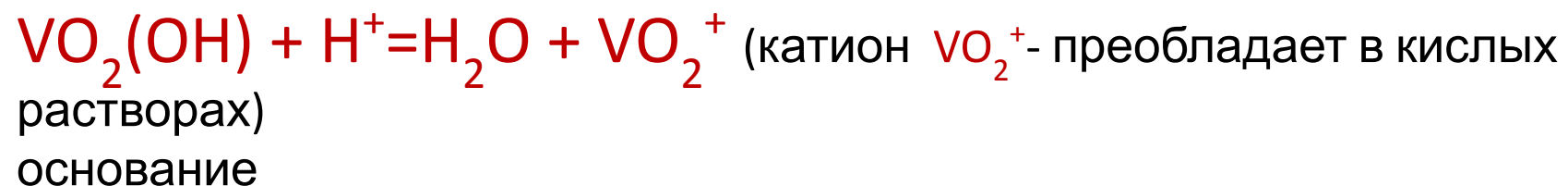
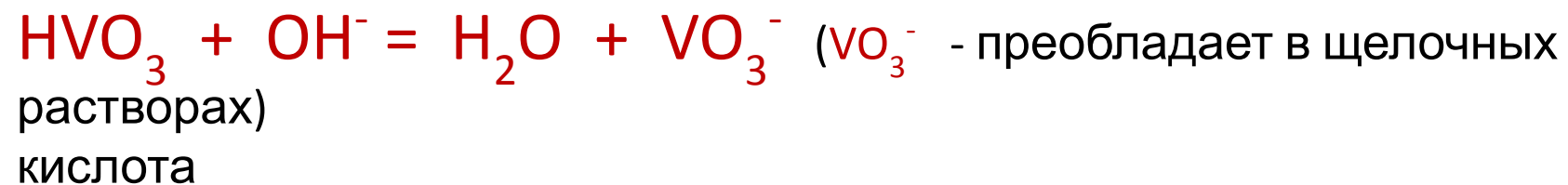
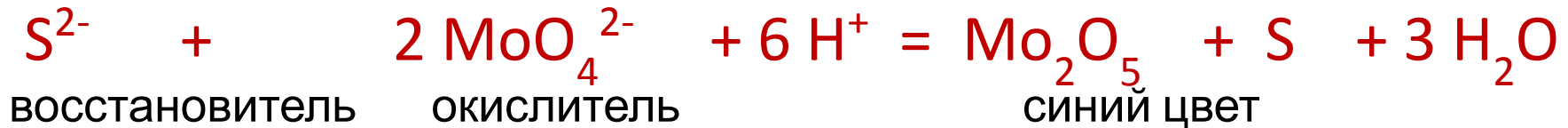
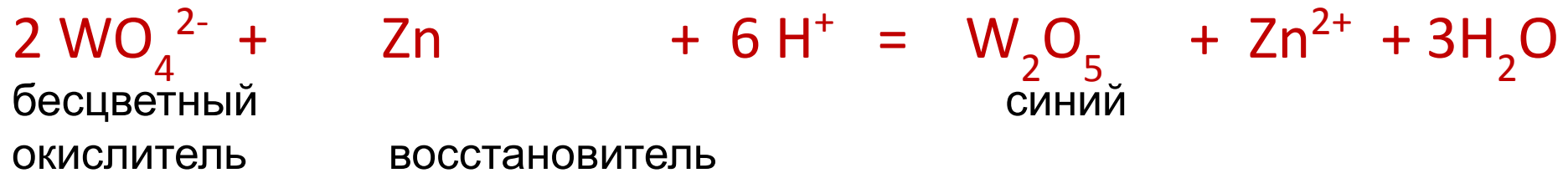
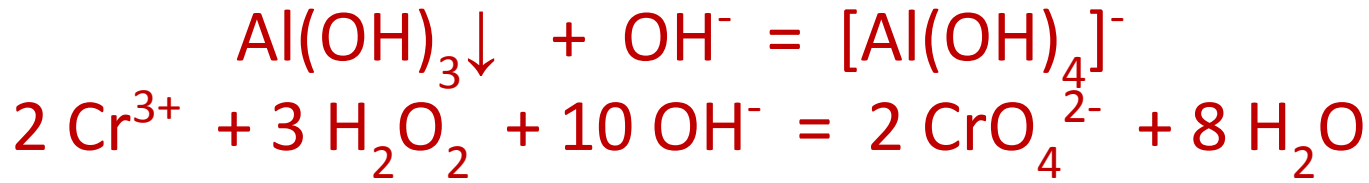
Уравнение реакции в ионно-молекулярном виде:



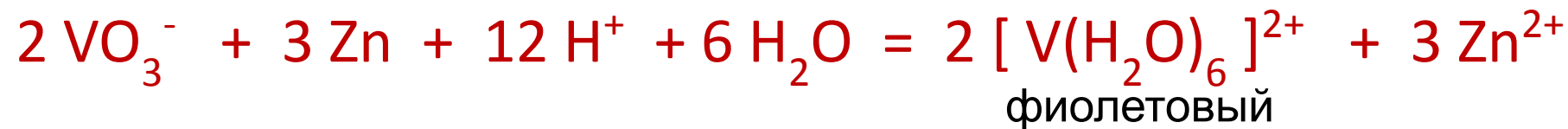
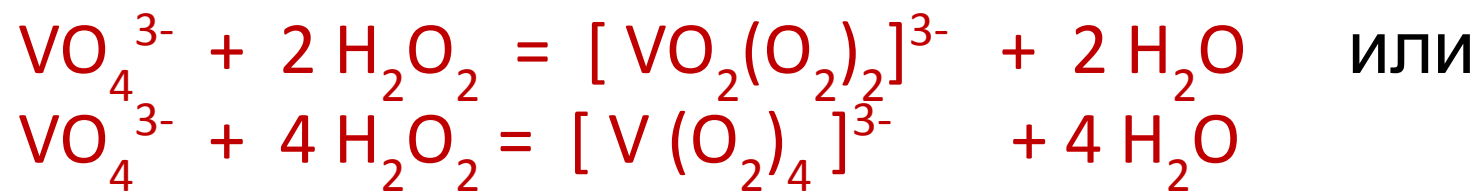
Выражение константы равновесия для этой реакции имеет вид :

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









Ионы ванадия различной степени окисления имеют разную окраску:

Степень окисления ванадия	Формула иона	Цвет
V	$\text{VO}_3^-$	Бесцветный
IV	$\text{VO}^{++}$	Светло-синий
IV	$\text{V}_2\text{O}_2^{++++}$	Синий
III	$\text{V}^{+++}$	Зеленый
II	$\text{V}^{++}$	Фиолетовый