

Среднее профессиональное образование

О.Е. Саенко

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Учебник для средних специальных
учебных заведений**

*Рекомендовано Научно-методическим советом
Международного научного общественного объеди-
нения "МАИТ" в качестве учебника для студен-
тов образовательных учреждений среднего обра-
зования, обучающихся по специальности 19.02.10
Технология продукции общественного питания
(рецензия РЭЗ 16-12 от 27.05.2016 г.)*

Издание второе

Ростов-на-Дону
«Феникс»
2018

Интернет-магазин Феникс-Букс
www.phoenixbooks.ru

УДК 546(075.32)

ББК 24.4я723

КТК 155

С14

Саенко О.Е.

С14 Аналитическая химия : учебник для средних специальных учебных заведений / О.Е. Саенко. — Изд. 2-е. — Ростов н/Д : Феникс, 2018. — 287 с. — (Среднее профессиональное образование).
ISBN 978-5-222-30329-0

В учебнике описаны методы качественного и количественного анализа, а также физико-химические (инструментальные) исследования. К каждому параграфу даны контрольные вопросы для более глубокого усвоения материала, задачи для самостоятельной работы учащихся. Таблицы, необходимые для решения задач, приведены в Приложении.

Учебник предназначен для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования специальности 19.02.10 «Технология продукции общественного питания», изучающих курс аналитической химии, а также для студентов всех специальностей укрупненной группы 19.00.00 «Промышленная экология и биотехнологии». Теоретические разделы, содержащиеся в настоящем издании, могут быть также рекомендованы при изучении курсов общей и неорганической химии.

УДК 546(075.32)

ББК 24.4я723

Учебное издание

Саенко Ольга Евгеньевна

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ответственный редактор: *М. Басовская*

Технический редактор: *Г. Логвинова*

Формат 84x108 1/32. Бумага тип №2.

Тираж 1500 экз. Заказ №

ООО «Феникс»

344011, Россия, Ростовская обл.,

г. Ростов-на-Дону, ул. Варфоломеева, 150

Тел./факс: (863) 261-89-50, 261-89-59

Изготовлено в России. Дата изготовления: 01.2018.

Изготовитель: АО «Книга»

344019, Россия, Ростовская обл.,

г. Ростов-на-Дону, ул. Советская, 57/1.

© Саенко О.Е., 2018

ISBN 978-5-222-30329-0 © Оформление, ООО «Феникс», 2018

Интернет-магазин Феникс-Букс
www.phoenixbooks.ru

Введение

Аналитическая химия занимается разработкой методов анализа и исследования различных объектов, изучением качественного и количественного состава вещества. Объектами исследования аналитической химии могут быть вещества как различной структурной сложности (атомы, молекулы, ионы, сложные вещества и др.), так и различной химической природы (органические, неорганические). Аналитические исследования находят в данное время применение в различных областях естественных наук и промышленности. Без современных методов анализа был бы невозможен синтез новых химических соединений. Ни один технологический процесс, основанный на применении химических веществ или их превращениях, ни один эксперимент в смежных областях науки (биохимии, экологии, геологии и др.) не обходятся без применения методов аналитической химии, поэтому количество таких методов очень велико.

Все методы по природе изучаемых параметров химической системы подразделяются на химические, физические и физико-химические. Последние носят название инструментальных методов. Химический анализ является неотъемлемой частью химической науки, поэтому историю его развития следует соотносить с периодизацией последних. Можно выделить следующие периоды накопления химических знаний: предалхимический (с начала развития цивилизации до IV в. н. э.), алхимический (с IV по XVI вв. н. э.), период объединения химии (XVI–XVIII вв. н. э.), период количественных законов (первые 60 лет XIX в.) и современный период.

В древности химический анализ применялся для исследования руд, сплавов, изделий из драгоценных металлов.

Основным инструментом анализа в древние времена служили весы; первыми использование равноплечных коромысловых весов начали проводить египтяне и греки. Арабские и среднеазиатские алхимики значительно усовершенствовали весы, арабы взвешивали вещества с точностью до 5 мг. В книгах Сабит Ибн-Корра «Книга о Карастуне» и Абд ар-Рахмана ал-Хазини «Весы мудрости» (1121 г.) дано подробное описание различных конструкций весов (в том числе гидростатических) и методов взвешивания. Впервые один из способов физико-химического анализа, а именно измерение плотности системы золото-серебро, был использован знаменитым греческим ученым Архимедом (287–212 гг. до н. э.). Он решил в 240 г. до н. э. задачу, заданную ему сиракузским царем Гиероном Младшим, о количестве серебра в царской короне, предположив, что при введении более легкого металла — серебра — в золото плотность последнего должна измениться. В период алхимии и ятрохимии получает развитие пробирный анализ сухим и мокрым путем.

В 1637 г. в Стокгольме была создана «Королевская химическая лаборатория», в которой шведский ученый химик и металлург Урбан Иерне проводил анализ минералов и сплавов. В XVIII в. быстрое развитие промышленности вызвало необходимость исследования состава новых источников сырья — руд, минералов, солей и разработку новых методов исследования. Вследствие этого практически все исследователи этого периода занимались химическим анализом (Г. Бургаве, А. Маргграф, Т. Бергман, К. Шееле, Я. Берцелиус, М.Г. Клапрот, Л.Н. Воклен, Т.Е. Ловиц). Им известны были чувствительные индивидуальные и групповые реактивы для обнаружения тех или иных веществ, обладающих определенными характерными свойствами. Использование групповых реактивов — кислот, щелочей, сероводорода и др. — дало возможность разработать систематический ход анализа сложных смесей. В этот период экспериментальный метод исследования обогащается новыми средствами — усовершенствованными весами, термометром, микроскопом и ареометром —

для изучения состава и свойств веществ. Применение физических приборов в практике химического анализа позволило устанавливать характерные физические константы и специфические свойства различных веществ, на основе которых можно было отличать одно соединение от другого. При этом особенно широко использовали значения плотностей металлов, солей, кислот и т. д.

XVIII в. дал много классических образцов качественного и количественного анализа. Определение количественного состава различных химических соединений, участвующих в реакциях, приобрело решающее значение, так как позволяло составить материальный баланс химических реакций. К 1784 г. Ф.К. Ахард изготовил первый платиновый тигель, что позволило проводить анализ труднорастворимых минералов. С 1795 г. в практику аналитических исследований внедряется метод объемного анализа, основы которого были разработаны французским химиком Ф. Декрузилем. В 1806 г. он изобрел измерительный инструмент, названный им алкалиметром, который начали применять при кислотно-основном титровании. В учебнике К.Р. Фрезениуса (1846 г.) был подробно описан гравиметрический (весовой) анализ. Метод основывался на количественном выделении нужного вещества в осадок, высушивании, прокаливании и взвешивании.

В современный период появилось большое количество физических и физико-химических методов анализа — хроматография, масс-спектральный, рентгеновские, ядерно-физические, атомно-адсорбционный, фотометрические и др. Созданы методы локального, неразрушающего, дистанционного, непрерывного анализа; повысилась точность и экспрессность исследования.

Аналитическая химия традиционно делится на два раздела: качественный и количественный анализ. Качественный анализ определяет элементарный состав вещества, химическую формулу и наличие в веществе примесей. Количественный анализ определяет количественное соотношение между элементами, входящими в состав молекулы анализируемого вещества, содержание примесей, влаж-

ность и т. д. В зависимости от массы сухого вещества или объема раствора анализируемого вещества различают следующие методы анализа (табл. 1).

Таблица 1

Старое название	Новое название*	Количество анализируемого вещества	
		г	мл
Макроанализ	Грамм-метод	1–10	10–100
Полумикроанализ	Сантиграмм-метод	0,05–0,5	1–10
Микроанализ	Миллиграмм-метод	0,001– 10^{-6}	$0,1–10^{-4}$
Ультрамикроанализ	Микрограмм-метод	$10^{-6}–10^{-9}$	$10^{-4}–10^{-6}$
Субмикроанализ	Нанограмм-метод	$10^{-9}–10^{-12}$	$10^{-7}–10^{-10}$

* Приняты секцией аналитической химии IUPAC в 1955 г.

Глава 1

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Раздел 1

Теоретические основы качественного анализа

§ 1. Краткая характеристика методов качественного анализа

Химическая идентификация (обнаружение) — это установление вида и состояния фаз молекул, атомов, ионов и других составных частей вещества на основе сопоставления экспериментальных и соответствующих справочных данных для известных веществ. Идентификация является целью качественного анализа. В зависимости от вида идентифицируемых частиц различают элементный, молекулярный, изотопный и фазовый анализ. При идентификации обычно определяется комплекс свойств веществ: цвет; фазовое состояние; плотность; вязкость; температуры плавления, кипения и фазового перехода; растворимость в воде, кислотах, щелочах, органических растворителях; образование кристаллов определенной формы и др. Чаще всего обнаружение элементов основано на фиксировании внешних изменений, происшедших в результате химической реакции анализируемого вещества с каким-либо другим веществом. Вещество, используемое для химической идентификации, называется **реагентом**, а реакция, в результате которой происходит химическая идентификация, **аналитической реакцией**. Химический анализ вещества

проводят двумя способами: «сухим путем» или «мокрым путем».

Анализ «сухим путем» подразделяется на *пирохимический анализ* и *анализ методом растирания*. К пирохимическому методу относятся получение окрашенных перлов и реакции окрашивания пламени.

Получение окрашенных перлов основано на способности ряда солей и оксидов металлов при растворении в расплавленной фосфорной соли $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или буре $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образовывать стекла (перлы), окрашенные в определенный цвет. По окраске стекла возможно определение элемента, входящего в состав исследуемого вещества. Например, присутствие соединений хрома приводит к окрашиванию перла в изумрудно-зеленый цвет, кобальта — интенсивно-синий цвет и т. д. Для получения перлов берут платиновую проволочку, один конец которой согнут в ушко, а второй впаян в стеклянную трубочку, накаливают в пламени газовой горелки и погружают в горячем состоянии в любую из вышеописанных солей. Часть соли расплавляется около горячей проволочки и остается на ушке. Приставшую соль осторожно, при постепенном нагревании, сплавляют в бесцветный перл. Затем, не давая остыть, прикасаются к исследуемому веществу. После этого повторно накаливают перл в пламени горелки до полного растворения взятого вещества и отмечают цвет перла в горячем и холодном состоянии.

Реакции окрашивания пламени основаны на термическом разложении солей при внесении их в пламя горелки: при высокой температуре образующиеся ионы восстанавливаются в атомы металлов, пары которых и окрашивают пламя. Например, соли натрия окрашивают пламя в желтый цвет, калия — в розово-фиолетовый, кальция — в оранжево-красный, меди — в зеленый и т. д. Данный метод в первую очередь дает хорошие результаты с летучими солями (хлоридами, карбонатами и нитратами). Нелетучие соли также могут быть исследованы этим методом, но при предварительной обработке концентрированной соляной кислотой для перевода их в летучие хлориды. Для проведения

испытания платиновую или нихромовую проволоку, впаянную в стеклянную палочку, предварительно нагревают в пламени горелки. Затем на проволочку помещают анализируемое вещество, которое вносят в пламя горелки и следят за появлением окраски пламени. К недостаткам этого метода относится то, что при одновременном присутствии нескольких ионов, способных окрашивать пламя, окраска одного из ионов способна маскировать окраску соединений других элементов. Например, если исследуемая смесь веществ содержит соединения стронция, бария, кальция, причем соли стронция содержатся в большем количестве, то малиновая окраска пламени от соединений стронция некоторое время будет подавлять окраску, вызываемую солями бария и кальция. Но, так как соединения стронция обладают большей летучестью, в дальнейшем зеленая окраска пламени от солей бария и оранжево-красная от солей кальция становятся уже различимыми. Данный метод быстрый, чувствительный, но вследствие вышеуказанного недостатка его применяют при предварительных испытаниях или в качестве дополнительной реакции.

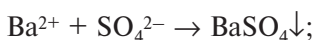
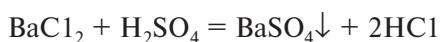
Метод растирания применяется в первую очередь для анализа руд и минералов в полевых условиях. Согласно методике анализа, исследуемое твердое вещество помещают в фарфоровую ступку и растирают с примерно равным количеством твердого реагента, по окраске полученного вещества судят о наличии определяемого иона. Например, для открытия иона кобальта несколько кристалликов CoCl_2 растирают с кристалликами роданида аммония NH_4CNS . При этом смесь синее вследствие образования комплексной соли:



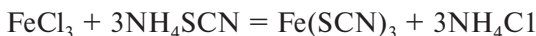
Анализ «мокрым способом» — это химические реакции, протекающие в растворах электролитов. Анализируемое вещество предварительно растворяют в воде или других растворителях, при этом молекулы этих веществ подвергаются диссоциации. Поэтому анализ сводится к определе-

нию ионов (катионов и анионов). Химическая идентификация вещества базируется в основном на реакциях осаждения, комплексообразования, окисления и восстановления, нейтрализации, при которых происходит выпадение белого или окрашенного осадка, изменение цвета раствора или выделение газообразных веществ с характерным запахом или цветом. Например:

выпадение осадка:



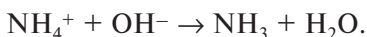
изменение цвета раствора:



раствор кроваво-красного цвета



выделение газа:



Проведение анализа «мокрым путем» возможно *миллиграмм-методом*. По способу выполнения данный метод делится на микрокристаллоскопический и капельный анализы.

Микрокристаллоскопическое исследование проводится с помощью микроскопа. На предметном стекле проводится реакция взаимодействия капли исследуемого вещества с каплей реагента; в результате реакции образуются кристаллы, по их форме и окраске судят о наличии того или иного иона. Например, для определения ионов кальция каплю исследуемого раствора приводят во взаимодействие с каплей серной кислоты, образование характерных игольчатых кристаллов гипса CaSO_4 подтверждает наличие иона кальция. Однако кристаллы того или иного вещества принимают характерную для них форму только при определенных условиях кристаллизации. В первую очередь к ним

относится скорость роста кристаллов, поэтому следует не смешивать исследуемый раствор и реагент на предметном стекле, а нужно соединять между собой капли реагентов при помощи тонкой стеклянной палочки или кусочком волокна, чтобы растворенные вещества могли медленно диффундировать из одной капли в другую. Также форма кристаллов может измениться в присутствии посторонних ионов, что является главным затруднением при выполнении данного анализа.

Капельный метод основан на использовании капиллярных и адсорбционных явлений в волокнах фильтровальной бумаги. Вследствие различной степени адсорбции компонентов раствора волокнами фильтровальной бумаги и неодинаковой скорости адсорбции, при нанесении капли раствора на полоску фильтровальной бумаги происходит разделение ионов по концентрическим зонам, где последние могут быть обнаружены чувствительными и характерными ионами. Благодаря фильтрующему действию бумаги облегчается разделение ионов, так как образующееся в отдельных реакциях малорастворимое вещество задерживается в капиллярах бумаги, а растворимые продукты двигаются дальше. Правила выполнения капельных реакций следующие: при помощи стеклянной трубочки, оттянутой на конце в капилляр, набирают такое количество исследуемого раствора, которое удерживается капиллярными силами. Затем вертикально поставленную трубочку плотно прижимают к горизонтально расположенному листку рыхлой фильтровальной бумаги, на которой при этом образуется круглое пятно. В центр образовавшегося пятна аналогичным способом помещают каплю реактива, и тогда, в зависимости от растворимости получающегося соединения, образуется большое или маленькое окрашенное пятно. В некоторых случаях требуются предварительная обработка бумаги реагентом и высушивание. В данном методе используют реакции, в результате которых образуются характерные цветные капли на бумаге. Примером может служить реакция открытия катиона алюминия алizarинном: на фильтровальную бумагу помещают каплю ис-

следуемого раствора и обрабатывают парами аммиака; после этого на то же место помещают каплю насыщенного спиртового раствора ализарина и снова обрабатывают парами аммиака. В присутствии алюминия на фиолетовом фоне появляется красновато-розовое пятно.

§ 2. Чувствительность аналитических реакций

Важным условием правильного проведения анализа является чувствительность. Чувствительной называется такая реакция, при помощи которой можно открыть минимальное количество вещества или иона из наименьшего объема раствора. Количественно чувствительность характеризуется тремя взаимосвязанными параметрами:

- 1) открываемым минимумом m ;
- 2) предельной концентрацией $C_{пред}$ или предельным разбавлением $V_{пред}$;
- 3) минимальным объемом предельно разбавленного раствора.

Открываемый минимум — наименьшая масса вещества, которая может быть обнаружена данной реакцией; выражается в микрограммах ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г} = 10^{-3} \text{ мг}$). Чем меньше открываемый минимум, тем более чувствительна реакция. **Предельной концентрацией** открываемого вещества называют отношение одной весовой части (1 г) определяемого вещества или иона к наибольшей массе или объему растворителя; выражается в г/мл и показывает, при какой наименьшей концентрации раствора данная реакция позволяет однозначно открывать исследуемый ион. Например, предельная концентрация катиона калия K^+ , осаждаемого в виде желтого кристаллического осадка $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ из одной капли анализируемого раствора, равна $1 : 10\,000$. Это означает, что катион калия еще можно обнаружить в виде $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ в водном растворе, содержащем 1 г K^+ в 10 000 мл. Но если концентрация меньше, чем $1 : 10\,000$, то обнаружить его в виде данного осадка в одной капле ис-

следуемого раствора невозможно. Величина, обратная предельной концентрации, называется **предельным разбавлением**.

$$V_{\text{пред}} = \frac{1}{C_{\text{пред}}}$$

$V_{\text{пред}}$ показывает, в каком объеме водного раствора содержится 1 г определяемого иона. Выражается в мл/г. Например, предельное разбавление, допускаемое при обнаружении K^+ в виде $K_2[PtCl_6]$ из одной капли раствора, равно 10 000, т. е. объем раствора, содержащий 1 г ионов калия, не может быть разбавлен в этом случае больше, чем до 10 000 мл. Реакция будет тем чувствительнее, чем меньше предельная концентрация или чем больше предельное разбавление. **Минимальным объемом** предельно разбавленного раствора называется объем раствора, содержащий открываемый минимум определяемого иона.

Открываемый минимум, предельная концентрация, минимальный объем и предельное разбавление взаимосвязаны:

$$m = C_{\text{пред}} \cdot V_{\text{мин}} \cdot 10^6 \text{ мкг,}$$

или

$$m = \frac{V_{\text{мин}} 10^6}{V_{\text{пред}}}.$$

Чувствительность реакции определяется также временем, в течение которого протекает реакция. Более чувствительной является та реакция, в которой реагент взаимодействует с определяемым ионом за более короткий промежуток времени. Например, катион магния Mg^{2+} можно открыть несколькими способами, в том числе действием гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 в присутствии гидроксида аммония NH_4OH и хлорида аммония NH_4Cl и карбонатом натрия Na_2CO_3 . Оказалось, что образование белого кристаллического осадка фосфата магния-аммония $MgNH_4PO_4$ происходит быстрее, чем основного карбоната магния $(MgOH)_2CO_3$; следовательно, первая реакция более чувствительная.

§ 3. Условия проведения аналитических реакций

На результат качественного определения оказывают большое влияние условия проведения реакций, в первую очередь реакция среды и температура; рН в первую очередь влияет на процессы образования осадка: осадки, растворимые в щелочах, не выпадут при $\text{pH} > 7$, растворимые в кислотах — в кислой среде; а также может определять чувствительность реакции. Например, при окислении смеси, содержащей Cl^- , Br^- , I^- , перманганатом калия KMnO_4 чувствительность реакции повышается по мере увеличения концентрации ионов водорода. При $\text{pH} = 5$ 1 М раствор KMnO_4 окисляет только I^- до I_2 , не оказывая влияния на остальные ионы, при $\text{pH} = 3$ окисляет также Br^- до Br_2 , а при $\text{pH} < 1$ окисляется и Cl^- до Cl_2 . Необходимое значение рН создается прибавлением к раствору кислоты или щелочи. Изменение температуры реакции (нагревание) может увеличивать скорость реакции, но одновременно повышает растворимость осадков и тем самым понижает чувствительность реакции. Поэтому целый ряд качественных реакций проводят на холоде. Например, при проведении качественной реакции на катион натрия с использованием дигидроантимоната калия KH_2SbO_4 обнаружение может пройти только в нейтральной среде на холоде, так как кислоты разлагают реактив, в щелочной среде и в горячих растворах осадок KH_2SbO_4 растворяется с образованием средней соли.

Некоторые реакции протекают в нужном направлении только при соблюдении определенной последовательности добавления реактивов. При изменении порядка смешения исследуемого раствора и реактивов чувствительность реакции может резко измениться, и необходимый результат не будет достигнут. Например, открытие ионов магния производится реакцией с гидрофосфатом натрия, который с солями магния в присутствии раствора аммиака NH_4OH и хлорида аммония NH_4Cl образует белый кристаллический осадок фосфата магния и аммония MgNH_4PO_4 .



Эта реакция удается лишь при последовательном выполнении следующих операций: к небольшому количеству раствора соли магния приливают столько раствора NH_4Cl , чтобы последующее прибавление NH_4OH не вызвало выпадения белого аморфного осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$, после этого по каплям приливают разбавленный раствор гидрофосфата натрия и после каждой капли реактива взбалтывают содержимое пробирки. Таким образом при изменении порядка приливания реактивов может образоваться белый аморфный осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$. При сильно щелочной реакции ($\text{pH} > 10$) может образоваться мало характерный осадок фосфата магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

В некоторых случаях повысить чувствительность можно введением постороннего иона. Так, при определении ионов кобальта в виде синего кристаллического осадка теттороданомеркураата кобальта $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ реакция не идет при малых концентрациях ионов кобальта. Но при добавлении небольшого количества ионов цинка Zn^{2+} сразу же происходит выпадение голубого осадка, состоящего из смеси $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ и $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Это явление называется соосаждением. Однако повышение чувствительности не всегда дает положительный эффект: можно принять небольшие загрязнения реагента данным ионом за наличие обнаруживаемого иона в исследуемом объекте. Для того чтобы избежать подобной ошибки, проводят контрольный, так называемый «холостой», опыт с данным реагентом в отсутствие исследуемого раствора.

Следовательно, для правильного проведения качественного анализа недостаточно подобрать реагент, необходимо также знать условия проведения реакции, теоретическую основу протекания реакций в растворах (теорию электролитической диссоциации, водородный показатель среды, химическое равновесие и т. д.) и свойства самого реагента. В соответствии с вышесказанным, особое внимание при качественных определениях следует обратить на чистоту применяемых реактивов, так как данный фактор определяет чувствительность реакции, поэтому дадим ха-

рактистику этому понятию. Элементарное вещество или соединение содержит основной (главный) компонент и примеси (посторонние вещества). Если примеси содержатся в очень малых количествах, то их называют «следами». Термины отвечают молярным долям в %: «следы» — 10^{-3} – 10^{-1} ; «микроследы» — 10^{-6} – 10^{-3} ; «ультрамикроследы» — 10^{-9} – 10^{-6} ; «субмикроследы» — $<10^{-9}$. Вещество называется высокочистым при содержании примесей не более 10^{-4} – 10^{-3} % (молярные доли) и особо чистым (ультрачистым) при содержании примесей ниже 10^{-7} % (молярные доли). Следует отметить, что определение степени чистоты часто зависит от наименьшей суммарной концентрации примесей, которую удается обнаружить. Например, спектрально чистыми называются вещества, примеси в которых можно определить спектральными методами.

Выпускаемые реактивы для проведения аналитических реакций подразделяются на 6 квалификаций:

- 1) технические;
- 2) очищенные;
- 3) чистые (ч);
- 4) чистые для анализа (ч. д. а);
- 5) химические чистые (х. ч.);
- 6) особо чистые (ос. ч.).

Особо чистые реактивы содержат наименьшее количество примесей. Для большинства аналитических работ могут применяться реактивы «ч. д. а.» и «х. ч.».

Повышения чувствительности можно также добиться выпариванием раствора; предварительным осаждением в виде малорастворимого соединения с последующим растворением его в подходящем растворителе; экстракцией исследуемых соединений органическими растворителями; дистилляцией; избирательной адсорбцией на твердом веществе (адсорбенте) и т. д.

§ 4. Специфичность и избирательность аналитических реакций

Аналитические реакции характеризуются специфичностью. Специфичными, или избирательными, называют такие реакции и реактивы, при помощи которых можно открыть ион в присутствии других ионов. Примерами таких реакций и реактивов могут служить реакция открытия иона Ba^{2+} хроматом калия K_2CrO_4 , которая сопровождается образованием осадка ярко-желтого цвета; реакция открытия иона Fe^{3+} реактивом роданида аммония NH_4SCN с образованием раствора кроваво-красного цвета. Чем меньше число ионов, вступающих в реакцию с данным реактивом, тем более избирательным является реактив.

Для оценки влияния посторонних ионов на характерную реакцию используют предельное отношение, которое рассчитывается как отношение концентрации определяемого иона к концентрации постороннего иона. Предельное отношение показывает, при каком весовом соотношении определяемого иона и постороннего иона можно обнаружить определяемый ион данной реакцией, и является мерой специфичности реакции. Например, микрокристалл-лоскопическая реакция на ион свинца действием йодида калия KI в присутствии ионов меди возможна только в том случае, когда концентрация ионов Cu^{2+} превышает концентрацию ионов Pb^{2+} не более чем в 25 раз. Предельное соотношение для данной реакции равно: $\text{Pb}^{2+} : \text{Cu}^{2+} = 1 : 25$. В случае, когда концентрация постороннего иона превышает предельное соотношение, применяют маскирование путем связывания в прочные комплексные соединения. Так, при одновременном присутствии в исследуемом растворе ионов никеля Ni^{2+} и железа Fe^{3+} обнаружению ионов никеля реактивом Чугаева в аммиачной среде мешает образование коричнево-бурого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Поэтому ионы железа маскируют путем прибавления фторида натрия, при этом образуются комплексные ионы $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

Анализ, основанный на применении специфической реакции, называется дробным. Данным методом можно открывать ионы в любой последовательности из отдельных небольших порций исследуемого раствора. Но, к сожалению, строго специфических реактивов, т. е. способных реагировать только с одним ионом, известно немного, чаще реактивы действуют с несколькими ионами. Такие реактивы и реакции называются общими. Например, ионы NH_4^+ и K^+ с гексанитрокобальтатом (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ дают осадки желтого цвета, а с гидротартратом натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ — белого цвета. Если же реагент дает сходные реакции с целой группой ионов, он является групповым реагентом. Например, соляная HCl и серная H_2SO_4 кислоты, хлорид бария BaCl_2 , нитрат серебра AgNO_3 . Поэтому полный анализ многокомпонентной смеси можно провести, применив систематический метод анализа. Систематический ход анализа — это определенная последовательность открытия ионов, находящихся в смеси. Для упрощения проведения систематического анализа ионы, составляющие смесь, разделяют на группы, используя сходство или различия их свойств. Затем из группы выделяют определенные ионы, которые открываются характерными для них реакциями. Реакции, характерные для одного иона, называются частными. Для разделения ионов на группы применяют различные методы: осаждение ионов в виде малорастворимых соединений; восстановление ионов металлами в соответствии с их нормальными окислительно-восстановительными потенциалами; избирательная адсорбция ионов и др.

§ 5. Аналитическая классификация ионов

Разделение на группы можно проводить в соответствии с различными системами анализа, которые позволяют идентифицировать элементы в форме тех или иных ионов. Например, в основе сульфидной системы анализа лежит растворимость сульфидов, хлоридов и карбонатов катионов (табл. 2).

Таблица 2

Сульфидная система классификации катионов

Группа	Катионы, относящиеся к данной группе	Растворимость солей	Групповой реагент
I	K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	Хлориды, карбонаты и сульфиды растворимы в воде	Нет
II	Ca^{+2} , Ba^{+2}	Карбонаты в воде нерастворимы	Карбонат аммония в присутствии NH_4OH и $NaOH$
III	Fe^{+3} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Al^{+3} , Cr^{+3} , Ni^{+2}	Карбонаты сульфиды и гидроксиды нерастворимы в воде, но растворимы в разбавленных кислотах	Сульфид аммония
IV	Hg^+ , Hg^{+2} , Ag^+ , Pb^{+2} , Cu^{+2}	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах	Сероводород в присутствии HCl
V	Sn^{+2} , Sn^{+4} , As^{+3} , As^{+5} , Sb^{+3} , Sb^{+5}	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах, но растворимы в сульфиде аммония	Сероводород в кислой среде

Растворимость солей и гидроксидов катионов, лежащая в основе аналитической классификации, как и все другие свойства катионов, функционально связана с положением соответствующих элементов в периодической системе.

Катионы *s*-элементов, обладающие 2- и 8-электронным внешним слоем (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и др.), являются слабыми поляризаторами и почти не поляризуются сами. При взаимодействии подобных катионов с сульфид-ионами не происходит заметной деформации электронных оболочек. Такие катионы, как правило, не образуют труднорастворимых в воде сульфидов и относятся к I и II аналитическим группам. Катионы Ag^+ , Hg^{2+} , As (III), As (V), Sn^+ , Sb (III), Pb^{2+} , Bi^{3+} и др., обладающие многоэлектронным внешним слоем (18 и 18 + 2), являются сильными поляризаторами и в то же время легко поляризуются сами. При взаимодействии подобных катионов

с легко деформируемыми электронными оболочками сульфид-ионов происходит сильная поляризация обоих ионов и значительная деформация их внешних электронных оболочек. В соответствии с этим все катионы, обладающие внешней электронной структурой $18 \bar{e}$ или $(18 + 2 \bar{e})$, как правило, образуют сульфиды с очень малыми значениями констант растворимости и потому принадлежат к IV и V аналитическим группам.

Катионы с переходной электронной структурой, т. е. с незаконченным 18-электронным внешним слоем (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.), занимают промежуточное положение. Являясь сравнительно сильными поляризаторами, они в то же время заметно поляризуются сами и потому при взаимодействии с сульфид-ионами дают труднорастворимые сульфиды. Эти катионы образуют III аналитическую группу. Их сульфиды имеют значительно большие значения констант растворимости, чем катионы IV и V групп.

Таким образом, сульфидная классификация катионов, основанная на признаке, имеющем на первый взгляд чисто практический характер, ни в коей мере не случайна, а связана с электронной конфигурацией атомов и ионов.

В данном учебнике как основа рассматривается кислотно-основной метод, основанный на различном отношении катионов к кислотам и щелочам (табл. 3).

Таблица 3

Кислотно-основная система классификации катионов

Аналитическая группа	Характеристика групп	Групповой реагент	Характер получаемых соединений	
I	K^+ , Na^+ , NH_4^+	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде	Не имеет	Раствор K^+ , Na^+ , NH_4^+
II	Ag^+ , Pb^{+2} , Hg_2^{+2}	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах	2 н. раствор HCl	Осадки $AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2
III	Ba^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2} (Pb^{+2})	Сульфаты нерастворимы в воде и кислотах	2 н. раствор H_2SO_4	Осадки $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ ($PbSO_4$)

Окончание табл. 3

Аналитическая группа	Характеристика групп	Групповой реагент	Характер получаемых соединений
IV Al ⁺³ , Cr ⁺³ , Zn ⁺² , Sn ⁺² , Sn ⁺⁴ , As ⁺³ , As ⁺⁵ (Sb ⁺³)	Гидроксиды амфотерны, растворимы в избытке щелочи	Избыток 4 н. раствора NaOH или КОН	Раствор AlO ₂ ⁻ , CrO ₂ ⁻ , ZnO ₂ ⁻ , SnO ₃ ⁻² , AsO ₃ ⁻³ (SbO ₃ ⁻³)
V Mg ⁺² , Mn ⁺² , Fe ⁺² , Fe ⁺³ , Bi ⁺³ , Sb ⁺³ , Sb ⁺⁵	Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи	Избыток 25%-ного раствора NH ₄ OH	Осадки Mg(OH) ₂ , Mn(OH) ₂ , Fe(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ , Bi(OH) ₃ , HSbO ₂ , HSbO ₃
VI Cu ⁺² , Hg ⁺² , Cd ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺²	Гидроксиды образуют растворимые аммиакаты	Избыток 25%-ного раствора NH ₄ OH	Раствор [Cu(NH ₃) ₄] ⁺² , [Hg(NH ₃) ₄] ⁺² , [Cd(NH ₃) ₄] ⁺² , [Co(NH ₃) ₄] ⁺² , [Ni(NH ₃) ₄] ⁺²

Анионы обычно классифицируют по растворимости солей или по окислительно-восстановительным свойствам. Наиболее часто применяемой является классификация в зависимости от растворимости их бариевых и серебряных солей. Исследуемые анионы подразделяются в этом случае на 3 группы (табл. 4).

Таблица 4

Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Характеристика группы
I	SO ₄ ⁻² , SO ₃ ⁻² , CO ₃ ⁻² , PO ₄ ⁻³ , SiO ₃ ⁻²	Хлорид бария BaCl ₂ в нейтральном или слабощелочном растворе	Соли бария практически нерастворимы в воде

Окончание табл. 4

Группа	Анионы	Групповой реагент	Характеристика группы
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	Нитрат серебра AgNO_3 в присутствии HNO_3	Соли серебра практически нерастворимы в воде и в разбавленной азотной кислоте
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Группового реагента нет	Соли бария и серебра растворимы в воде

Практические занятия по качественному анализу предполагают проведение семинаров по теоретическим вопросам соответствующего раздела, ознакомление с частными реакциями изучаемых ионов, самостоятельное решение аналитической задачи (определение состава неизвестной смеси), оформление результатов в виде протокола. Примеры заполнения лабораторного журнала:

Лабораторная работа № ___
Частные реакции на катион ___

Реагент	Уравнение реакции	Наблюдения	Вывод

Контрольная задача на смесь катионов ___ группы

№	Исследуемое вещество	Реагент	Наблюдения	Вывод	Состав осадка	Состав раствора

Контрольные вопросы и задачи

1. Дайте определение аналитической химии.
2. Что является предметом изучения аналитической химии?
3. Что понимают под аналитической реакцией, реагентом? Приведите примеры.
4. Как классифицируются примеси в химических реагентах?

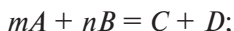
5. В чем сущность анализа, проводимого «сухим» и «мокрым» путем?
6. В чем разница между макро-, полумикро- и микрометодами? Назовите преимущества полумикрометода.
7. Приведите примеры реакции окрашенных перлов.
8. В чем заключается метод растирания?
9. Какова последовательность операций микрокристаллоскопического исследования?
10. Что такое специфические реакции и реактивы? Приведите примеры специфических реакций. Объясните значение специфических реакций и реактивов в анализе смеси катионов.
11. Что понимают под чувствительностью аналитической реакции? Дайте определение открываемому минимуму и предельной концентрации.
12. Какими методами можно повысить чувствительность аналитической реакции? Приведите примеры.
13. Охарактеризуйте дробный и систематический ход анализа.
14. На чем основана кислотно-основная классификация катионов?
15. На чем основана классификация анионов?
16. Открываемый минимум ионов Bi^{3+} с β -нафтиламином составляет 1 мкг. Минимальный объем раствора соли висмута равен 0,001 мл. Вычислить предельную концентрацию раствора.
Ответ: 1 : 1000 г/мл.
17. Для определения чувствительности реакции на ион Pb^{2+} был взят раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, содержащий 1 г Pb^{2+} в 1 л. Было найдено, что при разбавлении этого раствора в 14 раз реакция удаётся. Определить открываемый минимум и предельную концентрацию при условии, что она удаётся с каплей раствора объемом $9,8 \cdot 10^{-4}$ мл.
Ответ: 0,07 мкг; 1 : 14 000 г/мл.

18. Для открытия катиона K^+ действием $Na_3[Co(NO_2)_6]$ взято 2 мг анализируемого вещества. Открываемый минимум равен 4 мкг K^+ . Определить массовую долю K^+ в анализируемом веществе.

Ответ: 0,2 %.

§ 6. Закон действия масс как основа качественного анализа

Аналитическая реакция должна протекать быстро и быть специфической и чувствительной. Как известно, скорость химической реакции определяется концентрацией реагирующих веществ в соответствии с законом действия масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению активностей реагирующих веществ, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов. Для разбавленных растворов коэффициенты активности ≈ 1 и активности равны концентрации. Запишем математическое выражение данного закона для химической реакции:

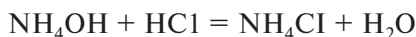


$$V = k \cdot a_A^m \cdot a_B^n = k \cdot f_A \cdot [A]^m \cdot f_B \cdot [B]^n, \text{ или}$$

$$V = k [A]^m \cdot [B]^n,$$

где k — коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости.

Пример. Вычислить, во сколько раз увеличивается скорость реакции



при увеличении концентрации реагентов в системе в 2 раза.

Решение. Запишем уравнения закона действия масс для исходного состояния системы до (V_1) и после увеличения концентрации (V_2):

$$V_1 = k [\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{HCl}];$$

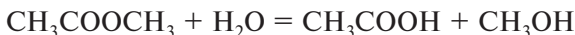
$$V_2 = k (2[\text{NH}_4\text{OH}]) \cdot (2[\text{HCl}]).$$

Найдем отношение этих скоростей:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{k \cdot 4 \cdot [\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{HCl}]}{k \cdot [\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{HCl}]} = 4$$

Следовательно, при повышении концентрации в системе в два раза скорость реакции увеличивается в 4 раза.

При составлении уравнения закона действия масс следует учитывать агрегатные состояния веществ, а также их количество. Концентрация твердых веществ, а также веществ, находящихся в реакционной зоне в избытке, принимается за постоянную величину и входит в константу скорости. Например, скорость гидролиза эфира в разбавленных водных растворах



зависит только от концентрации эфира, так как вода в реакционной зоне находится в избытке и ее концентрация принимается за постоянную величину.

Реакции аналитической химии в большинстве обратимы. Обратимой называется химическая реакция, которая протекает как в прямом, так и в обратном направлении. Следовательно, если реакция обратима, необходимо знать условия для более полного проведения реакции. Воспользуемся законом действия масс для обратимой реакции:



Скорость прямой реакции равна:

$$V_{np} = k_{np} \cdot a_A^a \cdot a_B^b = k_{np} \cdot f_A \cdot [A]^a \cdot f_B \cdot [B]^b.$$

Скорость обратной реакции равна:

$$V_{обр} = k_{обр} \cdot f_A \cdot a_A^a \cdot f_B \cdot a_B^b = k_{обр} \cdot f_A \cdot [C]^c \cdot f_B \cdot [D]^d.$$

Химическое равновесие наступает при равенстве скоростей прямой и обратной реакции. Следовательно:

$$V_{np} = V_{обр}$$

Если равны левые части уравнений, равны и правые части:

$$k_{np} \cdot f_A \cdot [A]^a \cdot f_B \cdot [B]^b = k_{обр} \cdot f_A \cdot [C]^c \cdot f_B \cdot [D]^d.$$

Сгруппируем подобные члены уравнения:

$$\frac{k_{np}}{k_{обр}} = \frac{f_C \cdot [C]^c \cdot f_D \cdot [D]^d}{f_A \cdot [A]^a \cdot f_B \cdot [B]^b}.$$

Отношение двух констант есть величина постоянная, называемая константой равновесия:

$$\frac{k_{np}}{k_{обр}} = K_{равн}.$$

Следовательно:

$$K_{равн} = \frac{f_C \cdot [C]^c \cdot f_D \cdot [D]^d}{f_A \cdot [A]^a \cdot f_B \cdot [B]^b}$$

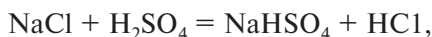
Для разбавленных растворов:

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

Константа равновесия обратимой реакции равна отношению произведений концентраций продуктов реакции и концентраций исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов.

Пользуясь константой равновесия, можно управлять состоянием химического равновесия, рассчитывать выход продуктов реакции и т. д.

Пример. Для реакции было взято 2 моль NaCl и 1 моль H₂SO₄. При каких концентрациях установится химическое уравнение обратимой реакции



если константа равновесия равна 0,8?

Содержание

Введение	3
Глава 1. Качественный анализ	7
<i>Раздел 1. Теоретические основы</i>	
качественного анализа	7
§ 1. Краткая характеристика методов качественного анализа	7
§ 2. Чувствительность аналитических реакций	12
§ 3. Условия проведения аналитических реакций	14
§ 4. Специфичность и избирательность аналитических реакций	17
§ 5. Аналитическая классификация ионов	18
§ 6. Закон действия масс как основа качественного анализа	24
§ 7. Основные положения теории электролитической диссоциации	27
§ 8. Теория сильных электролитов	30
§ 9. Кислотно-основные свойства веществ	35
§ 10. Водородный показатель среды	38
§ 11. Буферные растворы	46
§ 12. Равновесие в гетерогенных системах	51
§ 13. Гидролиз солей	61
§ 14. Амфотерность гидроксидов	75
§ 15. Окислительно-восстановительные реакции	80
§ 16. Комплексные соединения	93
<i>Раздел 2. Обнаружение индивидуальных ионов и анализ смесей ионов</i>	<i>99</i>
§ 1. Частные реакции катионов I аналитической группы	99
§ 2. Ход анализа смеси катионов I группы	102
§ 3. Частные реакции катионов II группы	102
§ 4. Анализ смеси катионов II группы	107

§ 5. Частные реакции катионов III группы	108
§ 6. Анализ смеси катионов III аналитической группы	111
§ 7. Анализ смеси катионов I—III аналитических групп катионов	111
§ 8. Частные реакции катионов IV группы	115
§ 9. Анализ смеси катионов IV группы	121
§ 10. Частные реакции катионов V группы	122
§ 11. Анализ смеси катионов V группы	129
§ 12. Частные реакции катионов VI группы	130
§ 13. Анализ смеси катионов VI группы	134
§ 14. Анализ смеси катионов IV, V и VI групп	135
§ 15. Анализ смеси катионов всех шести групп	137
§ 16. Реакции анионов I аналитической группы	140
§ 17. Реакции анионов II аналитической группы	145
§ 18. Реакции анионов III аналитической группы	148
§ 19. Анализ смеси анионов всех аналитических групп	151
§ 20. Анализ твердого вещества	154
Глава 2. Количественный анализ	163
<i>Раздел 1. Гравиметрический анализ</i>	<i>166</i>
§ 1. Сущность гравиметрического анализа	166
§ 2. Техника выполнения гравиметрического анализа	171
§ 3. Основные операции гравиметрического анализа	173
§ 4. Лабораторные работы гравиметрического анализа	179
<i>Раздел 2. Объемный анализ</i>	<i>187</i>
§ 1. Сущность титриметрического анализа	187
§ 2. Химические индикаторы для установления точки эквивалентности	193
§ 3. Расчеты в титриметрическом анализе	197
§ 4. Метод нейтрализации (кислотно-основное титрование)	203
§ 5. Лабораторные работы метода нейтрализации	208

Содержание

§ 6. Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия)	221
§ 7. Осадительное титрование	240
§ 8. Лабораторные работы осадительного титрования	244
§ 9. Комплексонометрия	249
§ 10. Лабораторные работы комплексометрического титрования	252
Глава 3. Физико-химические (инструментальные) методы анализа	256
§ 1. Оптические методы анализа	257
§ 2. Лабораторные работы фотометрического анализа	266
§ 3. Электрохимические методы анализа	270
§ 4. Хроматографические методы анализа	275
Приложения	279
Приложение 1	279
Приложение 2	279
Приложение 3	280
Приложение 4	281
Приложение 5	281
Приложение 6	282
Приложение 7	283
Список литературы	285