

**Р.Ф.Фатихаде, С.А.Гасанова,
Х.М.Гашимов, Х.Я.Кулиева,
А.Е.Сулейманова**

ХИМИЯ



"İQTISAD UNIVERSİTETİ" NƏŞRİYYATI

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
АЗЕРБАЙДЖАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЭКОНОМИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Р.Ф.Фатизаде, С.А.Гасанова,
Х.М.Гашимов, Х.Я.Кулиева,
А.Е.Сулейманова**

Х И М И Я

Учебное пособие

Рекомендовано к публикации решением
Учебно- методическим Советом Азербай-
джанского государственного экономиче-
ского университета (протокол № 04 от
12.06.2018 года)

БАКУ – 2019

Научный редактор: доц. **Лезгиев Н.Ю.**

Рецензенты: проф. **Иляслы Т.М.**

проф. **Чырагов Ф.М.**

**Р.Ф.Фатизаде, С.А.Гасанова, Х.М.Гашимов,
Х.Я.Кулиева, А.Е.Сулейманова. Химия (учебное посо-
бие). Баку: «Игтисад Университети», 2019.- 250 с.**

© Коллектив авторов - 2019
© «Игтисад Университети» - 2019

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

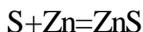
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ГЛАВА I

Типы химических реакций

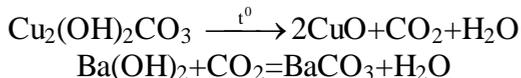
1. Реакции соединения – это реакции, при которых из двух веществ образуется новое вещество.

Опыт. Перемешать 0,5 г порошка серы с 0,5 г цинка и насыпать на асбестовую бумагу. Поджечь смесь горячей лучинкой. Определите запах и цвет продукта.



2. Реакции разложения – это реакции, при которых из одного вещества образуется два или несколько новых веществ.

Опыт. В сухую чистую пробирку насыпают 0,5 г гидроксокарбоната меди ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) (малахит). В пробирку с малахитом вставляют пробку с газоотводной трубкой, согнутой под тупым углом. Держа прибор в горизонтальном положении и осторожно встряхивая его, распределяют порошок вдоль всей пробирки. Затем пробирку закрепляют штативом. Конец газоотводной трубки опускают в пробирку с раствором гидроксида бария. Пробирку осторожно нагревают. Наблюдают за происходящими явлениями. Как меняется цвет порошка?



3. Реакции замещения – это реакции, при которых атомы одного вещества замещают атомы в молекуле другого вещества.

Опыт. Налить в чистую пробирку раствор CuSO_4 добавить 1-2 гвоздика. Наблюдать за происходящим явлением.

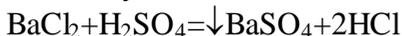
Как изменяется цвет гвоздя?



4. Реакции обмена – это реакции, при которых два сложных вещества обмениваются своими составными частями, образуя два новых вещества.

Опыт. Налить в чистую пробирку несколько капель раствора хлористого бария и серной кислоты.

Определить цвет полученного осадка.



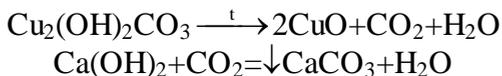
Упражнение. Определите типы нижеуказанных реакций:

1. $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$
2. $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \downarrow \text{AgCl} + \text{HNO}_3$
3. $2\text{HgO} = 2\text{Hg} + \text{O}_2$
4. $\text{Zn} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$
5. $\text{Pb} + \text{S} = \text{PbS}$

Определение содержания окиси меди в малахите

На технологических весах точно взвешивают сухую чистую пробирку. Насыпают в нее около 0,5 г гидроксокарбоната меди (малахит) $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, снова взвешивают. В пробирку с малахитом вставляют пробку с газоотводной трубкой, согнутой под прямым углом. Держа прибор в горизонтальном положении и осторожно встряхивая его, распределяют порошок вдоль всей пробирки. Затем пробирку закрепляют в штативе так, чтобы зажим охватывал ее у самой пробирки с небольшим наклоном в сторону. Конец газоотводной трубки опускают в пробирку с раствором гидроксида кальция.

Пробирку осторожно нагревают. Наблюдают за происходящим явлением. Как меняется цвет порошка?



Мутной жидкости в пробирке дают отстояться. Прозрачный раствор сливают, к остатку приливают по каплям соляную кислоту. Что наблюдается?



К концу реакции вынимают из пробирки пробку с газоотводной трубкой. Прокаливают содержимое пробирки до исчезновения крупинок зеленого цвета. Пробирке дают охладиться до комнатной температуры, затем вновь взвешивают.

Результаты взвешивания (г):

Масса пробирки пустой: m_1

Масса пробирки с малахитом: m_2

Масса малахита: $m_3 = m_2 - m_1$

Масса пробирки с остатком после прокаливания: m_4

Масса остатка после прокаливания равна: $m_5 = m_4 - m_1$

На основании полученных данных вычисляют процентное содержание окиси меди в малахите по формуле:

$$\% \text{ CuO} = \frac{m_5 \cdot 100}{m_3};$$

Относительную ошибку находят по формуле:

$$Z = \pm \frac{M_{\text{теор}} - M_{\text{он}}}{M_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

Определение эквивалентов

Эквивалент. Эквивалентом называется такое весовое количество вещества, которое в данной химической реакции может замещать или присоединять 8 вес.ч. кислорода или 1,008 вес.ч. водорода. Количество вещества в граммах, численно равное эквиваленту называется грамм-эквивалентом.

Различные вещества реагируют друг с другом в эквивалентных количествах. Зная эквивалент и валентность

элемента, можно определить его атомный вес, так как эти величины связаны между собой следующим отношением:

атомный вес = эквивалент \times валентность

$$A = E \cdot V$$

Экспериментально эквивалент элемента может быть найден путем определения количества присоединяемого элементом водорода, кислорода или другого элемента, эквивалент которого известен.

При вычислении эквивалента кислот оснований и солей по их формулам надо руководствоваться тем, что эквивалент кислоты равен ее молекулярному весу, деленному на основность кислоты, т.е. на число атомов водорода, содержащихся в молекуле кислоты, способных замещаться на металл.

$$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{мол.вес } 98, \text{ эквивалент} = \frac{98}{3} = 32,7$$

Эквивалент основания равен его молекулярному весу, деленному на валентность металла или число гидроксильных групп в молекуле основания:

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{мол.вес } 74, \text{ эквивалент} = \frac{74}{2} = 37$$

Эквивалент соли равен ее молекулярному весу, деленному на произведение числа атомов металла в молекуле соли на валентность этого металла.

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{мол.вес } 342, \text{ эквивалент} = \frac{342}{3 \cdot 2} = 57$$

Один из методов определения эквивалента металла основан на вытеснении им водорода из соединений.

Зная, в каких количествах взаимодействуют HCl и AgNO_3 и эквивалент HCl , можно опытным путем определить эквивалент AgNO_3 . Если a -вес г. HCl реагируют с b -вес г. AgNO_3 , то зная, что эквивалент $\text{HCl} = 36,5$, вычисляют эквивалент $\text{AgNO}_3 = x$ из пропорции: $a - b$; $36,5 - x$

$$x = \frac{36,5 \cdot v}{a}$$

Опыт. Определение эквивалента металла по водороду.

Прибор для определения эквивалента состоит из двух длинных трубок, укрепленных вертикально в штативе и сообщающихся друг с другом посредством резиновой трубки.

Одна трубка градуирована (бюретка), и к ней присоединена на пробке пробирка. Конец второй трубки открыт. Трубки наполнены водой. Перед опытом следует проверить герметичность прибора. Для этого собрав прибор, поднимают и опускают открытую трубку, причем уровень воды в другой трубке не должен резко подниматься и опускаться, а только немного колебаться.

В противном случае, следует, плотнее вставить пробки в трубку и пробирке. Если прибор герметичен, то следует приступить к опыту.

В пробирку налить через воронку 3-4 мл. разбавленной соляной кислоты (1:3) и вытереть досуха фильтровальной бумагой. Получить у лаборанта навеску металла (m) и записать ее величину в лабораторный журнал. Пробирку с кислотой наклонить и осторожно следя за тем, чтобы кусочки металла не попали в кислоту, всыпать навеску металла в пробирку.

Отверстие пробирки тщательно закрыть пробками и присоединить пробирку к прибору. Установить уровни в трубках на одной высоте. Записать положение в градуированной трубке с точностью до 0,5 мл. (по нижнему мениску). Поднять пробирку с кислотой и сыпать металл из бокового отростка в кислоту. Под давлением водорода, образующегося при взаимодействии металла с кислотой, жидкость из бюретки переходит в трубку.

После окончания реакции дать пробирке охладиться и

привести воду в трубках к одному уровню, опуская открытую трубку. Записать новое положение уровня жидкости в градуированной трубке.

**Отметить показания термометра и барометра.
Результаты опыта**

Масса металла, г.	Условия опыта		Положение уровня в бюретке, мл.		Объем водорода, мл.
	Температура С ⁰	Давление мм.рт.ст.	До опыта	После опыта	

По данным опыта вычислить эквивалент металла. При расчете необходимо учесть парциальное давление воды:

C_1 – уровень воды до реакции

C_2 – уровень воды после реакции

Объем водорода $V = C_2 - C_1$

1. Приводят объем водорода к нормальным условиям по формуле

$$V_0 = \frac{V(P - h) 273}{760 T}$$

V_0 – объем водорода при нормальных условиях

P – атмосферное давление

h – парциальное давление воды

T – абсолютная температура $T=273+t^0$

t^0 – комнатная температура

2. Вычислить массу m_1 водорода в объеме V_0 по формуле

$$m_1 = \frac{V_0 \cdot 0,09}{1000}$$

где $\frac{0,09}{1000}$ - масса 1 мл водорода при н.у.

3. Вычисляют с точностью до 0,01 г. эквивалент металла по формуле:

$$\mathcal{E}_{\text{мет}} = \frac{m}{m_1}; \text{ где } m - \text{ навеска металла.}$$

4. Вычисляют теоретическую величину эквивалента металла и находят относительную ошибку определения по формуле:

$$Z = \frac{\mathcal{E}_{\text{теор.}} - \mathcal{E}_{\text{прак.}}}{\mathcal{E}_{\text{теор.}}} \cdot 100$$

Упражнения

1. Определить эквивалент металла, если 3,4 г. его йодистой соли содержит 1,9 г. йода, эквивалент которого 126,9.

2. При растворении 1,11 г. металла в кислоте выделилось 404,2 мл. водорода, измеренного при 19⁰С и 770 мм.рт.ст. Определить эквивалент металла и его атомный вес, если металл двухвалентен.

3. Вычислить эквиваленты следующих веществ:



Определение молекулярного веса газа

Молекулярным весом вещества называются вес его молекулы, выраженный в углеродных единицах.

Молекулярные веса показывают, во сколько раз молекула вещества тяжелее 1/12 части веса атома углерода.

Зная атомные веса элементов и количество атомов каждого из них в молекуле, легко подсчитать молекулярный вес любого химического соединения. Молекулярный вес вещества равен сумме атомных весов элементов, входящих в состав молекулы.

Молекулярный вес может быть найден разными методами. Один из них сводится к определению плотности

данного газа по отношению к водороду или воздуху. Найдя относительную плотность по водороду или воздуху, вычисляют молекулярный вес газа:

$$M = 2,016 D_{\text{H}_2}, M = 29 D_{\text{возд.}}$$

где D_{H_2} , $D_{\text{возд.}}$ – плотность газа по водороду и воздуху соответственно, 2,016 и 29 – их молекулярные веса.

Опыт.

Определение молекулярного веса аммиака.

Чистый и сухой отрезок стеклянной трубки (7×200 мл) закрепить в горизонтальном положении. С двух концов его вложить по ватному тампону приблизительно на 1 см. длины. Затем одновременно нанести с помощью капельной пипетки на один из ватных тампонов каплю концентрированного водного раствора аммиака, на другой тампон – каплю концентрированного раствора соляной кислоты. Включить секундомер и отметить время появления в трубке белого кольца образовавшейся соли $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$. Измерить расстояние в миллиметрах, на которое продиффундировали аммиак и хлороводород до соединения.

Расчет производите следующим образом: рассчитайте скорость диффузии (в мм/мин) аммиака и хлороводорода. Скорость диффузии газов обратно пропорциональна квадратному корню из молекулярной массы. Используйте это соотношение для расчета:

$$\frac{\text{скорость диффузии NH}_3}{\text{скорость диффузии HCl}} = \frac{\sqrt{M_{\text{HCl}}}}{\sqrt{M_{\text{NH}_3}}}$$

отсюда

$$M_{\text{NH}_3} = \frac{(\text{скорость диффузии HCl})^2 M_{\text{HCl}}}{(\text{скорость диффузии NH}_3)^2}$$

Принимая $M_{\text{HCl}} = 36,5$ рассчитайте M_{NH_3} , по полученным данным.

Важнейшие классы неорганических веществ

Важнейшими классами соединений являются окислы, основания, кислоты и соли.

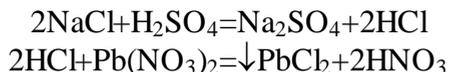
Получение и свойства кислот

Опыт. Взаимодействие кислотных ангидридов с водой.

Взять стеклянной палочкой фосфорный ангидрид, опустить его в сухую пробирку, добавить 1-2 капли дистиллированной воды и несколько капель раствора метилоранжа. Напишите уравнение реакции.

Опыт. Взаимодействие кислот с солями.

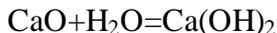
В пробирку насыпают 2-3 грамма хлористого натрия. Слегка смачивают его водой и приливают 1-2 мл концентрированной серной кислоты. Вставляют трубку с газоотводной пробкой. Пробирку закрепляют в наклонном положении в штативе, а конец газоотводной трубки опускают в пробирку с водой. После окончания реакции полученный раствор соляной кислоты разделить на две части. К одной части приливают раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, а в другую добавить 1-2 капли метилоранжа. Что выпадает в осадок?



Получение оснований

Опыт. Взаимодействие оксидов металлов с водой.

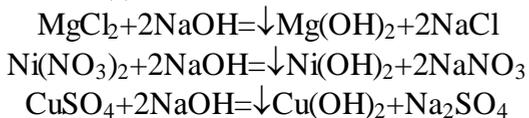
Кладут в пробирку оксид кальция или бария, приливают воду. Добавляют несколько капель раствора фенолфталеина. Что наблюдается при этом?



Опыт. В три пробирки наливают по 2-3 капли раство-

ра гидроокиси едкого натра.

В одну приливают несколько капель раствора соли магния, во вторую никеля и 3-ю меди. Определите состав и цвет полученных осадков.



Получение солей

Опыт. Средние соли

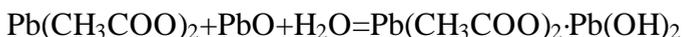
а) кладут в пробирку окись магния и приливают несколько капель соляной кислоты.



б) в пробирку с 2-3 каплями раствора $\text{Pb(NO}_3)_2$ добавляют столько же хлористого натрия. Напишите уравнение реакции.

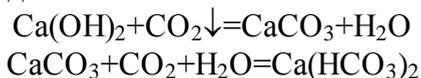
Опыт. Основные соли

В пробирку с 2-3 каплями раствора $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2$ добавляют немного окиси свинца (II) и нагревают. Что выпадает в осадок?



Кислые соли

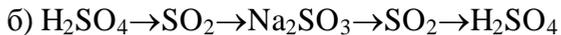
Опыт. Приливают в пробирку 5-6 капель гашеной извести Ca(OH)_2 или раствора Ba(OH)_2 и пропускают через них углекислый газ (CO_2). Что наблюдается? Объясните исчезновение осадка.



Упражнения

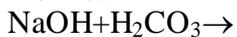
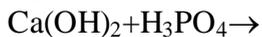
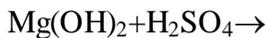
1. Составить уравнения реакций в молекулярной и ионной формах, с помощью которых можно осуществить

следующие превращения:



2. Составьте уравнения реакций получения всеми возможными способами солей CuSO_4 и CuCl_2 .

3. Написать уравнения в молекулярной и ионной формах, имея в виду образование кислых солей:



ГЛАВА II

Скорость химической реакции. Закон действия масс

Раздел химии, который изучает скорость химической реакции и механизм протекания реакции, называется химической кинетикой.

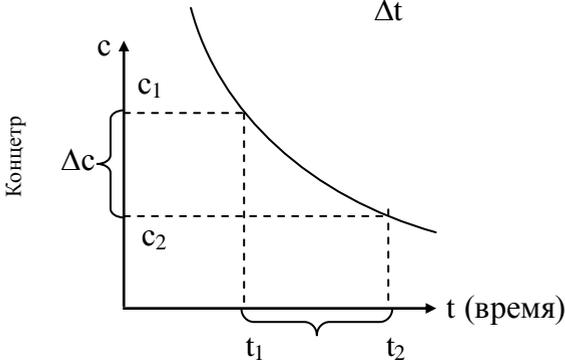
Скорость химических реакций изменяется в широких пределах. Например, горение, взрыв – быстрый, гниение – медленный. Для регулирования процессов в промышленности очень важно знать не только скорость химической реакции, но и закономерности ее изменения в нужном направлении. Скорость химической реакции измеряется изменением концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени.

$$v = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Знак (-) показывает, что происходит убывание концентрации $c_2 - c_1$ – отрицательное значение. Концентрацию выражают в моль/л, а время – в сек. или мин.

Скорость может быть установлена лишь для определенного промежутка времени (средняя скорость).

$$\bar{v} = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$$



В начале реакции скорость максимальна, а затем падает, это связано с изменением вероятности столкновения реагирующих веществ.

Эти положения верны только для реакций, протекающих при одинаковом объеме.

Пример: Исходная концентрация одного из реагирующих веществ $c_1=1$ моль/л. Через 5 сек. ($t_2 - t_1 = 5$ сек.). $c_2=0,5$ моль/л тогда средняя скорость:

$$\bar{v} = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{0,5 - 1}{5} = 0,1 \text{ моль/л.сек.}$$

Факторы, влияющие на скорость химической реакции

Скорость химической реакции зависит от:

1) природы реагирующих веществ (т.е. разная способность отдачи приема \bar{e} при образовании химической связи).

2) условий протекания реакции:

а) концентрации, c

б) температуры, t

в) присутствия катализаторов

г) от некоторых других факторов. Например, для газовых реакций от давления, для твердых веществ от измельчения, от радиоактивного облучения.

3) а) Для веществ в растворенном состоянии и газов, скорость реакции зависит от концентрации реагирующих веществ;

б) Для протекания химических реакций необходимо столкновение реагирующих молекул, а частота столкновений зависит от числа молекул в единице объема, т.е. от концентрации. Отсюда выведен основной закон химической кинетики.

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению кон- центраций реагирующих

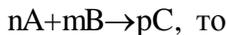
веществ (закон действия масс – открыл Гульдберг и Ваге). Например, для реакции $A+B \rightarrow C$, это закономерность выражается так:

$$V = k \cdot C_{[A]} \cdot C_{[B]}$$

k – константа скорости реакции

$C_{[A]}$ и $C_{[B]}$ – условное обозначение концентраций реагирующих веществ.

Если в уравнении есть коэффициенты



$$V = k \cdot C_{[A]}^n \cdot C_{[B]}^m$$

Уравнение, связывающее скорость химической реакции с концентрацией реагирующих веществ, называется кинетическим уравнением.

При гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор образуют однофазную систему – газовую или жидкую. Между катализаторами и реагирующими веществами отсутствует поверхность раздела. Например, каталитическое разложение пероксида водорода в присутствии раствора солей (жидкая фаза). Для гомогенного катализа, установлено, что скорость химической реакции пропорциональна концентрации катализаторов.

б) Температура. По правилу Вант-Гоффа:

При повышении температуры на каждые 10°C скорость большинства реакций увеличивается в 2-4 раза.

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

V_{t_1} и V_{t_2} - скорость при t_1 и t_2

γ - температурный коэффициент, показывающий во сколько раз увеличивается скорость химической реакции при повышении температуры на 10°C .

в) Катализатор. Присутствие катализатора увеличивает скорость химической реакции, т.к. он снижает энергию активации молекул, т.е. молекулы становятся реакционноспособными при более низких температурах.

г) Для веществ в твердом состоянии скорость прямо пропорциональна величине поверхности реагирующих веществ. Необходимо измельчение для увеличения поверхности соприкосновения.

Катализ и катализаторы

Увеличить скорость реакции можно с помощью катализаторов. Применять катализаторы выгоднее, чем повышать температуру, тем более, что ее повышение далеко не всегда возможно.

Катализаторами называются вещества, изменяющие скорость химической реакции, но не входящие в состав продуктов реакции.

Явления изменения скорости реакции в присутствии катализатора называется катализом.

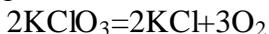
Катализаторы, ускоряющие химические реакции называются положительными (положительный катализ).

Катализаторы, замедляющие химические реакции, называются ингибиторами (отрицательный катализ).

Различают катализ гомогенный и гетерогенный. При гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в разных состояниях; при гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор образуют однофазную систему – газовую или жидкую. Между катализаторами и реагирующими веществами отсутствует поверхность раздела.

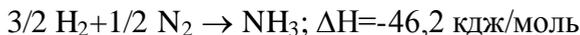
Необратимые и обратимые реакции

Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением исходных реагирующих веществ в конечные вещества называются необратимыми. Например:



Реакция прекратится тогда, когда весь хлорат калия превратится в хлорид калия и кислород. Необратимых реакций не так много. Большинство реакций являются обратимыми.

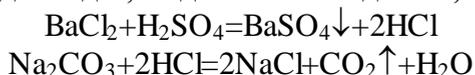
Обратимыми называются такие реакции, которые одновременно протекают в двух взаимно противоположных направлениях:



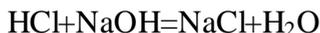
В технике обратимые реакции, как правило, не выгодны. Поэтому различными методами (изменение температуры, давления и др.) их делают практически необратимыми.

Необратимыми называются такие реакции, при протекании которых:

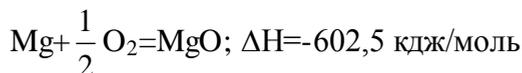
1) образующиеся продукты уходят из сферы реакции – выпадают в виде осадка, выделяется в виде газа, например:



2) образуется малодиссоциированное соединение, например:



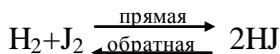
3) реакция сопровождается большим выделением энергии, например, горение магния:



В уравнениях необратимых реакций между левой и правой частями ставится знак равенства (=) или стрелка (\rightarrow).

Химическое равновесие

Химические реакции не всегда доходят до конца, как например, обратимые, а по мере накопления продуктов реакция идет в противоположном направлении:



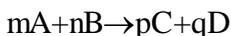
Скорость прямой реакции максимальна, но по мере накопления продуктов падает и растет скорость обратной. Наконец, наступает химическое равновесие.

Химическое равновесие можно определить как такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакций равны между собой.

Химическое равновесие называют подвижным или динамическим равновесием, т.к. за одного и того же время столько молекул образуется, сколько распадается. Это состояние может продолжаться неопределенно долгое время.

Состояние равновесия обратимого процесса характеризуется константой равновесия. Концентрации веществ, которых устанавливаются в момент равновесия, называются равновесными. Обозначаются $[A]$ и т.д.

Запишем в общем виде обратимую реакцию:



Скорость прямой (V_1) и обратной (V_2) реакции:

$$V_1=k_1[A]^m \cdot [B]^n$$

$$V_2=k_2[C]^p \cdot [D]^q$$

При установившемся равновесия $V_1=V_2$

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

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

k – константа равновесия.

Для каждой обратимой реакции существует константа равновесия.

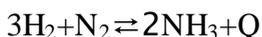
Константа равновесия не зависит от концентрации, зависит от температуры. На состояние химического равно-

весия влияет температура, концентрация реагирующих веществ и давление для газов. Наступает новое состояние равновесия, характеризующееся иными значениями равновесные концентрации. Это называется смещением (сдвигом) химического равновесия. Условия, смещением равновесия химических реакций открыты 1884 г. Ле Шательем, как называется принцип Ле Шателье.

Если изменить одно из условий, при которых система находится в равновесии – температуру, давление или концентрацию, - то равновесие сместится в направлении той реакции, которая противодействует этому изменению.

1. Влияние температуры:

Экзотермическая реакция:



Охлаждение смеси смещает реакцию вправо, нагревание – влево. Реакция идет с выделением тепла и противодействует охлаждению, т.е. повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, понижение температуры смещает равновесие в сторону экзотермической реакции.

2. Влияние давления.

Синтез аммиака сопровождается уменьшением объема (в левой-4, в правой – 2 объем). При сжатии реакционной смеси равновесие сместится вправо, т.к. этот процесс приводит к уменьшению давления, следовательно, противодействует внешнему воздействию.

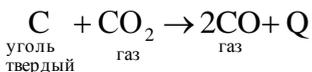
Наоборот, уменьшение давления смещает равновесия влево. Если же в уравнении обратимой реакции число молекул в правой части одинаковы, например: $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$, то изменение давления не вызывает смещение химического равновесия.

3. Влияние концентрации

Если при реакции увеличить концентрацию одного из реагирующих веществ, то равновесие сдвинется в направ-

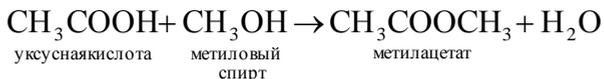
лении той реакции, при которой количество этого вещества уменьшается. При синтезе аммиака надо увеличить концентрацию N_2 или H_2 , чтобы равновесие сместится вправо.

4. Следует заметить, что все катализаторы одинаково ускоряют, как прямую, так и обратную реакции, и поэтому на смещение равновесия влияние не оказывают, а только способствуют более быстрому его достижению. Принцип применим к реакциям с веществами, реагирующими в разных агрегатных состояниях:



Уменьшение температуры, увеличение давления смещает равновесие вправо, т.к. увеличивается количество молекул газообразного вещества.

Равновесие можно смещать, если удалять одну из реагирующих веществ из сферы реакции (напр., H_2O).



В систему вводят H_2SO_4 , которая поглощает воду и равновесие смещает вправо.

Опыт. Зависимость скорости реакция от концентрации реагирующих веществ.

В три пробирки (по возможности одинакового диаметра) наливают: в первую – 5 мл раствора $Na_2S_2O_3$ и 5 мл воды, во вторую – 5 мл раствора $Na_2S_2O_3$ и 2,5 мл воды, в третью – 7,5 мл раствора $Na_2S_2O_3$. В три другие пробирки наливают по 2,5 мл H_2SO_4 . Сливают растворы H_2SO_4 и $Na_2S_2O_3$, приливая во всех случаях кислоту к раствору тиосульфата, и перемешивают их. Отмечают время, в течение которого появляется помутнение после приливания кислоты, пользуясь секундомером.

Полученные результаты записывают в таблицу по форме

Номер пробирки	Объем раствора, мл			Суммарность, мл	Время появ. помут., сек.	Относит. скорость реакции, сек.
	Na ₂ S ₂ O ₃	H ₂ O	H ₂ SO ₄			
1	2,5	5,0	2,5	10		
2	5,0	2,5	2,5	10		
3	7,5	-	2,5	10		

Опыт. Зависимость скорости реакции от температуры. Наливают в одну пробирку 5 капель Na₂S₂O₃, в другую – 5 капель раствора H₂SO₄. Обе пробирки помещают в стакан с водой, чтобы растворы приняли температуру воды, через 5-7 минут измеряют температуру воды. Сливают вместе содержимое обеих пробирок. Точно отмечают время от начала реакции до помутнения.

В две другие пробирки наливают по 5 капель тех же растворов. Помещают их на 5-7 минут в водяную баню или в стакан с водой, в котором температура на 10⁰ выше, чем в предыдущем опыте. Сливают содержимое пробирок. Измеряют время до помутнения. Повторяют опыт, повысив температуру еще на 10⁰.

Результаты опытов записывают в таблицу по форме:

Номер пробирки	Объем раствора, мл			Температура, °C	Время появ. помут., сек.	Относит. скорость реакции, сек.
1	5,0	5,0				
2	5,0	5,0				
3	5,0	5,0				

По полученным данным строят график зависимости скорости реакции от температуры: на оси абсцисс откладывают температуру, на оси ординат - относительную

скорость реакции. Делают вывод.

Опыт. Влияние катализатора на скорость реакции. Насыпать в пробирку немного порошка алюминия и несколько кристалликов йода. Реакция протекает очень медленно. Чтобы ускорить реакцию в пробирку добавляют 1-2 капли воды. Напишите уравнения реакции.

ГЛАВА III

Растворы

Раствор – это гомогенная (однородная) система, где частицы какого-либо вещества равномерно распределены среди другого вещества. Растворы состоят из растворителя и растворенного вещества.

Растворитель – это компонент раствора, который находится в том же агрегатном состоянии, что и раствор (а если растворитель и растворенное вещество находятся в одинаковых агрегатных состояниях, растворителем считается компонент с небольшим содержанием в системе). Или же: вещество, в котором распределяется другое вещество, называется растворителем или средой. Вещество, которое распределяется в растворителе, называется растворенным веществом или фазой.

Растворы нельзя считать как простыми смесями разных веществ. Существует химическая теория Д.И.Менделеева о растворах. Согласно этой теории, растворы – это физико-химические системы, состоящие из частиц растворителя, растворенного вещества и продуктов их взаимодействия. Например, раствор серной кислоты в воде состоит из растворителя – воды, растворенного вещества – кислоты, и продуктов их взаимодействия – гидратированных ионов: H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} . В зависимости от агрегатного состояния компонентов растворы подразделяются на жидкие, твердые, газообразные:

1. жидкие: а) ж+т (вода + соль);
 б) ж+ж (вода + спирт);
 в) ж+г (вода + углекислый газ)
2. твердые: а) т+г (Pt+H₂);
 б) т+ж (каучук, опухший в бензине)
 в) т+т (чугун – Fe+C, бронза – Cu)

3. газовые: а) г+г (воздух, смеси газов)
б) г+ж (туман)
в) г+т (дым, пыль)

Наиболее важными являются жидкие растворы. В зависимости от размеров частиц растворенного вещества растворы делятся на три группы:

1. Истинные растворы (молекулярные растворы): размеры частиц в растворе менее 10^{-8} см, т.е. в растворах вещества находятся в виде молекул, атомов или ионов. Например, раствор соли (NaCl) или сахара в воде.

2. Коллоидные растворы: размеры частиц $10^{-8} - 10^{-6}$ см. Например, раствор крахмала в воде.

3. Суспензии и эмульсии: размеры частиц больше 10^{-6} см. Суспензия – система, состоящая из жидкости, в которой распределено твердое вещество, например, раствор мела в воде.

Эмульсия – в одной жидкости распределены мелкие капельки другой жидкости, например, смесь растительного масла в воде, молоко и т.д.

Растворимость веществ

Растворение – это физико-химический процесс, при котором происходит взаимодействие (электрическое, донорно-акцепторное, образование водородной связи) между частицами растворителя и растворенных веществ.

Существуют две теории растворения: химическая и физическая.

По химической теории (она принадлежит Д.И.Менделееву) растворитель химически взаимодействует с растворенным веществом. На химическую природу растворения указывают следующие явления: растворение любого вещества сопровождается выделением или поглощением теплоты: при растворении некоторых веществ получаются

окрашенные растворы (например, бесцветное вещество, а раствор его в воде имеет голубую окраску); при смешении компонентов объем раствора не всегда соответствует сумме объемов компонентов, т.е. раствор не является механической смесью (например, если смешать 100 мл безводный H_3PO_4 и 100 мл воды, то образуется не 200 мл, а 195 мл раствора).

По физической теории процесс растворения веществ рассматривается как их распределение в растворителе без химического взаимодействия. На физическую природу растворения указывают эти факты: состав раствора может изменяться в широких пределах; в свойствах растворов можно обнаружить многие свойства его компонентов. Физическая теория растворения применима к газовым растворам.

Растворимость – это свойство вещества растворяться в воде или в другом растворителе. Количественной характеристикой растворимости является концентрация насыщенного раствора вещества при данной температуре, которую можно выразить через коэффициенты растворимости.

Коэффициент растворимости (или растворимость веществ) – это масса вещества в граммах, насыщающего при данных условиях 100 г растворителя. Растворимость или коэффициент растворимости показывает максимальное число граммов вещества, которое способно растворяться в 100 г. воды при данной температуре. Например, коэффициент растворимости при 20°C равен 17,2 г., это значит, что при 20°C в 100 г воды может раствориться максимум 17,2 г. По растворимости в воде вещества подразделяются на группы:

1. Хорошо растворимые – растворимость свыше 10 г в 100 г воды. Например, сахар, спирт, HCl и т.д.

2. Малорастворимые – растворимость меньше 1 г в 100 г воды. Например, CH_4 , O_2 , CaCO_3 и т.д.

3. Практически нерастворимые – растворимость меньше 0,1 г в 100 г воды. Например, песок, стекло, золото, бензин, масло... Таким образом, в водных растворах при растворении происходит химическое взаимодействие растворенного вещества с молекулами воды.

Насыщенные и ненасыщенные растворы

В зависимости от количества растворенного вещества в растворителе растворы подразделяются на: насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные.

Ненасыщенными называются растворы, в которых при данной температуре может еще раствориться некоторое количество данного вещества.

Насыщенными называются растворы, в которых при данной температуре вещество больше не растворяется.

Пересыщенными называются растворы, в которых растворенного вещества содержится больше, чем его требуется для насыщения.

В ненасыщенном растворе содержится меньше вещества, а в пересыщенном больше, чем в насыщенном. Пересыщенные растворы неустойчивы, они легко разрушаются. При этом образуется насыщенный раствор и выделяется избыток растворенного вещества. Простое строение сосуда или введение в раствор кристаллита соли вызовет выпадение в осадок избытка растворенного вещества. Насыщенные растворы находятся в динамическом равновесии с избытком растворенного вещества. Чтобы приготовить насыщенный раствор, надо в растворитель при данной температуре добавлять при перемешивании вещество до тех пор, пока не образуется осадок, т.е. избыток вещества останется нерастворенным.

В этом случае наступит динамическое равновесие между раствором и избытком растворенного вещества:

сколько частиц вещества будет переходить в раствор, столько их будет выделяться из раствора.

Зависимость растворимости вещества от их природы, от температуры и давления

Растворимость веществ зависит от некоторых факторов:

1. Зависимость от природы веществ. В результате многочисленных наблюдений доказано, что растворимость веществ зависит от их природы, в частности от степени их полярности. Так, чем ближе степень полярности растворенного вещества и растворителя, тем выше растворимость. По теории растворов Д.И. Менделеева, это звучит так: «Похожие вещества хорошо растворяются друг в друге». И на самом деле, обычно ионные и полярные соединения хорошо растворяются в полярных растворителях (вода, спирты, жидкий аммиак), а неполярные соединения – в неполярных растворителях (бензол, сероуглерод CS_2 , четыреххлористый углерод CCl_4).

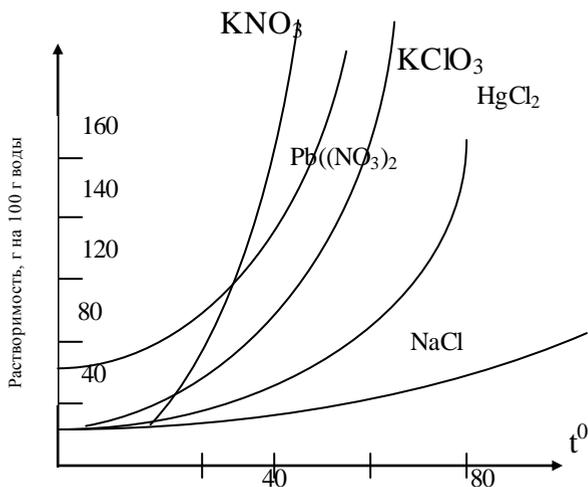
2. Зависимость от температуры. Влияние температуры на растворимость связано с тепловым эффектом при растворении:

а) если при растворении вещества выделяется тепло (растворение – экзотермическое), тогда с увеличением температуры растворимость уменьшается.

б) если при растворении вещества поглощается теплота (растворение – эндотермическое), то с увеличением температуры растворимость увеличивается. Эти положения вытекают из принципа Ле Шателье.

Как правило, растворимость твердых веществ с увеличением температуры возрастает, за исключением некоторых (напр., гипс, известь и др.). Зависимость растворимости веществ от температуры наглядно изображается

графически с помощью кривых растворимости.



По этим кривым можно: а) сравнить растворимость разных веществ; б) можно рассчитать, сколько вещества выпадает из раствора при его охлаждении. Например, если взять 100 г воды и приготовить при 45°C насыщенный раствор KNO_3 , а затем его охлаждать, то, как следует из кривой растворимости, должно выпасть 60 г кристаллов. При охлаждении насыщенных растворов растворимость большинства твердых веществ уменьшается, и они выделяются в виде кристаллов различной формы. Этот процесс называется кристаллизацией. Кристаллизация может происходить и при выпаривании. При этом вещество получается чистым. Если в растворе содержались примеси, то он по отношению к примесям будет ненасыщенным и примеси не выпадут в осадок при понижении температуры. На этом основан метод очистки вещества, называют перекристаллизацией.

Растворимость газов (растворимость газов называют

число, показывающие, сколько объемов его растворяется в одном объеме жидкости при нормальных условиях) в воде процесс экзотермический. Поэтому, согласно принципу Ле Шателье, при повышении температуры растворимость газов уменьшается, например, в стакане с холодной водой в теплом помещении появляются пузырьки газа – это воздух, который был в ней растворим, и выделился вследствие нагревания. Кипячением воды можно полностью удалить из нее растворенные газы.

3. Зависимость от давления. Растворимость твердых и жидких веществ практически не зависит от давления. Растворимость газов с повышением давления увеличивается. Эта зависимость выражается законом Генри:

Масса газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна давлению.

Закон Генри справедлив, если газы не вступают в химическое взаимодействие с растворителем.

Тепловые эффекты при растворении

Растворение веществ сопровождается тепловым эффектом. При этом в зависимости от природы веществ, обычно или выделяется, или поглощается теплота, т.е. происходит разогревание раствора (растворение – экзотермическое), а при растворении в воде NH_4NO_3 и др. теплота поглощается, т.е. наблюдается охлаждение (растворение – эндотермическое).

При растворении происходят два последовательных процесса:

1) Разрушается связь между молекулами (атомами, ионами) в растворяемом веществе и растворителе, что связано с затратой энергии (поглощением теплоты).

2) Возникают связи между частицами растворенного

вещества и растворителя (сольватация), что сопровождается выделением энергии.

Поэтому общий тепловой эффект растворения в зависимости от соотношения количеств выделяемой и поглощаемой теплоты может быть как положительным (экзотермический), так и отрицательным (эндотермический). Понижение температуры при растворении объясняется затратой энергии расходуемой на раздробление твердого вещества до мельчайших частиц, и на распределение их по всему объему жидкости.

Явление разогревания при растворении указывает на то, что одновременно с растворением происходит химическое взаимодействие между растворенным веществом и растворителем, при котором выделяется больше тепла, чем его расходуется на разрушение кристаллической решетки и распределение частиц в растворе.

Таким образом, растворение является физико-химическим процессом, а растворы – физико-химическими системами. Распределение, или диффузия растворенных частиц между молекулами растворителя – это физический процесс. Выделение или поглощение тепла при растворении есть химический процесс, т.е. взаимодействие частиц растворенного вещества с молекулами растворителя.

Взаимодействие молекул растворенного вещества с молекулами воды относится к реакциям гидратации (в общем случае – сольватации), а образующиеся вещества называются гидратами (сольватами). Такое объяснение растворения веществ впервые было дано Д.И.Менделеевым. Им была разработана гидратная теория растворов.

Численное выражение концентрации растворов

Концентрацией раствора называется количество растворенного вещества, содержащееся в определенном количестве раствора или растворителя.

Для приблизительного выражения концентрации используют термины: концентрированный (такой раствор содержит много растворенного вещества). Концентрацию растворов обычно выражают численно:

1. Процентная концентрация – число граммов растворенного вещества в 100 граммах раствора. Например, 20%-ный раствор NaCl. Это означает, что в 100 гр. растворе имеется 20 гр. NaOH и 80 гр H₂O.

2. Молярная концентрация или молярность – это величина, равная отношению количества растворенного вещества к объему раствора, т.е.:

$$c(x) = \frac{n(x)}{v}$$

$c(x)$ – молярная концентрация частиц x , $n(x)$ – количество вещества частиц x , содержащихся в растворе, v – объем раствора. Единица измерения моль/л. Напр., $c(\text{HCl})=0,1$ моль/л.

3. Молярность – M . Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль растворенного вещества, называется молярным.

Если в 1л раствора содержится 0,1 моль вещества, то он называется децимолярным, 0,01 моль – сантимольярным, 0,001 моль – миллимолярным. Например, 1 М NaOH – молярный раствор гидроксида натрия. Это означает, что в 1 л растворе содержится 1 моль NaOH, т.е. 40 г NaOH.

4. Нормальная концентрация (или нормальность) – число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л (1000 мл) раствора. Например, 2N H₂SO₄ означает, что раствор серной кислоты, в каждом литре которого со-

держится два эквивалента, т.е. 98 г H_2SO_4 – 49,2 ($\text{Э}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98/2 = 49$ г/экв.).

5. Титр – масса растворенного вещества в граммах, содержащееся в 1 мл растворе:

$$T = \frac{N \cdot \text{Э}}{1000}$$

N – нормальность раствора;

Э – эквивалентная масса растворенного вещества.

Количество растворенного вещества, содержащегося в определенном весовом или объемном количестве раствора или растворителя, называется концентрацией данного раствора. Чаще всего концентрацию выражают следующими способами:

а) процентная концентрация – число граммов растворенного вещества в 100 г раствора;

б) молярная концентрация – число молей растворенного вещества в 1 л раствора;

в) нормальная концентрация – число грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора.

Применение растворов

Растворы применяются в широких масштабах: в технике, сельском хозяйстве, в природе, промышленности, быту, медицине и т.д. Например:

1. Усвоение пищи связано с переводом питательных веществ в раствор.
2. Растворами являются физиологические жидкости (кровь, лимфа).
3. Все производства основаны на применение растворов (пол-е HNO_3 , Na_2CO_3 , окрашивание).
4. Газообразный раствор – воздух, жидкий раствор – сахар в воде, соли в воде, твердые растворы – сплавы.

5. Растения усваивают вещества в виде растворов.

6. Все природные воды являются растворами.

Опыт. Приготовление 5%-ного раствора дихромата калия растворением сухого вещества.

Рассчитайте сколько сухого дихромата калия и воды надо для приготовления 100 г 5%-ного раствора. Взвесьте необходимое количество соли на технологических весах (на часовом стекле). Отметьте нужное количество воды мензуркой. Перенесите соль в стаканчик на 100 мл. Затем обмойте туда же часовое стекло водой из мензурки и перелейте в стаканчик остаток воды. Размешайте раствор стеклянной палочкой и налейте в мерный цилиндр на 100 мл до 4/5 его объема. Определите плотность приготовленного раствора ареометром.

Опыт. Приготовление 0,1 м и 0,1 л раствора хлорида бария растворением кристаллогидрата.

Рассчитайте, сколько граммов хлорида бария $BaCl_2$ требуется для приготовления 50 мл 0,1 м или 0,1 л раствора, Проверьте расчет у преподавателя.

Отвесьте необходимое количество соли на технологических весах (на часовом стекле). Вставьте в мерную колбу на 50 мл воронку, пересыпьте в нее навеску соли и обмойте часовое стекло дистиллированной водой из промывалки. Перемешайте раствор до полного растворения соли, добавляя небольшими порциями воду из промывалки. Затем добавьте воду до метки на шейке мерной колбы (нижний уровень мениска жидкости должен касаться метки). Закройте колбу пробкой и перемешайте раствор, переворачивая колбу несколько раз вверх дном. Приготовленный раствор сдайте лаборанту.

ГЛАВА IV

Теория электролитической диссоциации

По электропроводимости растворов или расплавов вещества делятся:

1. Электролиты – вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток. Например, соли, основания, кислоты.

2. Не электролиты – вещества, водные растворы или расплавы которых не проводят электрический ток. Например, диэлектрики, кислород, азот и др.

Переносчиками заряда (электрического тока) в растворе являются заряженные частицы. Чем больше частиц, тем лучше проводится электрический ток.

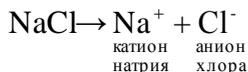
Распад электролитов на ионы при растворении в воде или при расплавлении называется электролитической диссоциацией:



Объяснение этих процессов дал создатель теории электролитической диссоциации С.Аррениус в 1887 г. Основные положения теории:

1. Электролиты при их растворении в воде или в расплавленном состоянии распадаются на ионы.

Ионы – это атомы или группы атомов, обладающие положительным (катионы) или отрицательным (анионы) зарядом:



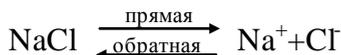
Ионы более устойчивы, чем атомы ввиду электронного строения. Например, простые: Na^+ , Cl^- ; сложные ионы: NH_4^+ , NO_3^- .

Ионы отличаются от атомов, как по строению, так и по свойствам.

атом ${}_{11}\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	ион ${}_{11}\text{Na}^+ 1s^2 2s^2 2p^6$
а) легко отдают электрон	а) не отдает электрон
б) окисляется, реагирует с водой	б) не окисляется, не реагирует с водой
в) разрушает ткань, агрессивный	в) на организм благотворно действует

2. Действием электрического тока положительные ионы движутся к катоду (электрон отрицательным знаком), отрицательные к аноду (электрон положительным знаком).

3. Диссоциация – обратный процесс:



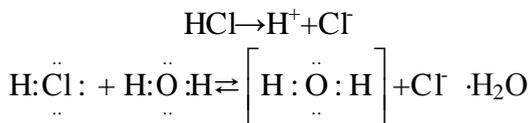
Недостаток теории:

1. Не учитывая роль растворителя при диссоциации.
2. Считал, что в растворе находятся свободные ионы.

Развитие теории электролитической диссоциации продолжили Каблуков и Кистяковский на основе гидратной теории растворов с молекулами воды, т.е. происходит гидратация:



Ковалентные соединения: под действием диполей воды происходит дальнейшая поляризация ковалентных полярных связей, которая переходит в ионную, и далее происходит гидратация:



Такие полярные соединения, как HCl называются потенциальными электролитами.

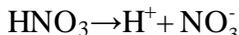
Таким образом, вещества могут диссоциировать на ионы только в полярных растворителях, в частности

в воде. H^3O^+ (ион гидроксония) является гидратированным ионом водорода, в нем кислород трехвалентный.

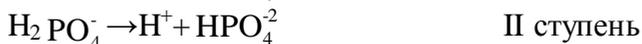
Диссоциация кислот, оснований, солей в водных растворах

При диссоциации число гидратированных ионов неизвестно, поэтому упрощенно реакции записывают только образующиеся ионы.

1. Кислотами называются электролиты, при диссоциации которых образуются в качестве катионов только ионы водорода:

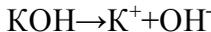


Все свойства кислот – кислый вкус, изменение цвета индикатора, химические реакции обуславливаются наличием иона водорода H^+ . Основность кислот определяется числом ионов H^+ , образующихся при диссоциации. Много основные кислоты диссоциируют ступенчато:



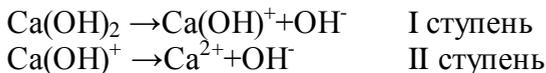
Легче диссоциация протекает по I и труднее по III ступени.

2. Основаниями – называются электролиты, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид – ионы:

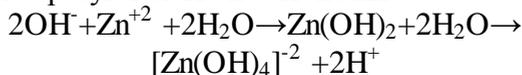


Общие химические свойства оснований изменение цвета индикатора, химические свойства обусловлены присутствием гидроксид – ионов OH^- .

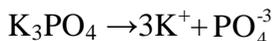
Кислотность основания определяется числом гидроксильных групп. Двух и многокислотные основания диссоциируют ступенчато:



Амфотерами называются электролиты, при диссоциации которых образуются H^+ и OH^- ионы:

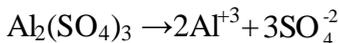
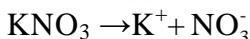


3. Солями называются электролиты, при диссоциации которых образуются катионы металлов (и NH_4^+) и анионы кислотных остатков:



Соли в зависимости от их составов диссоциируют по-разному:

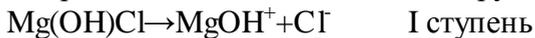
а) Нормальные или средние – это электролиты, при диссоциации которых в водных растворах образуются положительные ионы металлов и отрицательные ионы кислотных остатков. Они диссоциируют сразу:



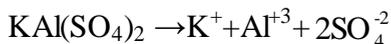
б) Кислые соли – это электролиты, при диссоциации которых в водных растворах образуются положительные ионы металлов и водорода, и отрицательные ионы кислотных остатков. Они диссоциируют ступенчато:



в) Основные соли – это электролиты, при диссоциации которых в водных растворах образуются положительные ионы металлов и отрицательные ионы кислотных остатков и гидроксид – ионы. Они диссоциируют ступенчато:



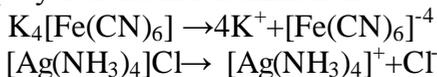
г) Двойные соли – это электролиты, которые диссоциируют на ионы разные металлов и кислотный остаток. Они диссоциируют сразу:



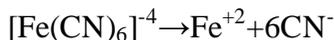
д) Смешанные соли – это электролиты, которые диссоциируют на ионы металла и разных кислотных остатков. Они диссоциируют сразу:



е) Комплексные соли – электролиты, которые диссоциируют на ионы металлов и комплексные ионы или на комплексные ионы и кислотный остаток. Они диссоциируют сразу – образуется комплексный ион:



Возможно, также диссоциация самого комплексного иона. Например:



Степень диссоциации.

Сильные и слабые электролиты

Поскольку электролитическая диссоциация – процесс обратимый, то в растворах электролитов наряду с их ионами присутствуют и молекулы. Количественно диссоциация выражается степенью диссоциации (обозначается буквой α).

Степень диссоциации – это отношение числа распавшихся на ионы молекул (n) к общему числу растворенных молекул (N):

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

n – число диссоциирования молекул;

N – исходное число молекул растворенного вещества.

Степень диссоциации выражается в долях единицы (от 0 до 1) или процентах (от 0 до 100%). Если $\alpha=40\%$, то это означает, что из 100 молекул данного электролита 40 распалась на ионы. Если $\alpha=1$ или 100% - полная диссоциация.

Факторы, влияющие на диссоциацию

1. Природа растворителя. Например, в воде притяжение ионов в 81 раз меньше, чем в молекуле вещества ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81$).

2. Природа растворенного вещества. Например, сахар растворяется в воде очень хорошо, но не диссоциирует. Это зависит от полярности связей в веществе. Обычно, только ионные и сильнополярные соединения диссоциируются на ионы.

3. Температура. Как правило, с повышением температуры увеличивается степень диссоциации.

4. Концентрация. С увеличением концентрации раствора степень диссоциации уменьшается.

Различают сильные и слабые электролиты.

Сильные электролиты при растворении в воде полностью диссоциируют на ионы. К ним относятся:

1. Почти все соли

2. Многие минеральные кислоты, H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HMnO_4 , HClO_4

3. Основания щелочных и щелочноземельных металлов (KOH , Ca(OH)_2)

Слабые электролиты при растворении в воде лишь частично диссоциируют на ионы. К ним относятся:

1. Почти все органические кислоты (CH_3COOH ...)

2. Некоторые минеральные кислоты, например, H_2CO_3 , H_2S , HNO_2 , HClO

3. Многие основания металлов (кроме основания щелочных и щелочноземельных металлов), а также NH_4OH .

К слабым электролитам относится и вода.

Обычно у сильных электролитов $\alpha > 30\%$, а слабых электролитов $\alpha < 30\%$.

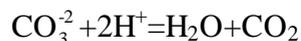
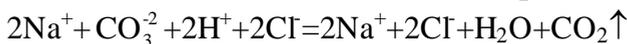
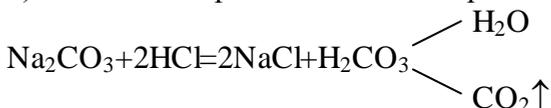
Ионные уравнения и условия их протекания

Реакции между ионами, протекающие в растворах электролитов называются ионными реакциями, а уравнения этих реакций – ионными уравнениями. Т.е. эти уравнения показывают, какие ионы вовлекаются в реакцию. Ионные реакции в растворах протекают в следующих случаях:

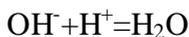
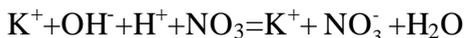
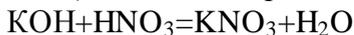
1) Реакция с образованием осадка. Например:



2) Реакция с образованием газообразных веществ:



3) Реакция с образованием малодиссоциирующего вещества (слабого электролита). Например:



ГЛАВА V

Гидролиз

Гидролиз – это химическое взаимодействие ионов соли и воды, сопровождающиеся образованием молекул слабых кислот или слабых оснований, а также кислых или основных солей. Он протекает в водных растворах, но при взаимодействии воды или ее паров с твердыми, жидкими и газообразными веществами.

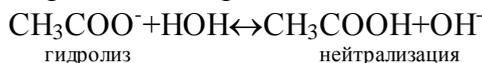
Молекула воды может, как отщеплять протон, так и присоединять его. По теории Бренстеда, гидролиз есть реакция перехода протона от кислоты к основанию, так как вода амфотерна. При гидролизе изменяется pH раствора, ацетаты натрия – щелочной, раствор хлорида аммония – кислый.

Процесс гидролиза характеризуется двумя величинами:

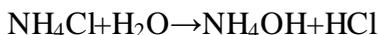
1) константой гидролиза. K (константа) гидролиза, представляющей собой константу равновесия гидролитической реакции, при условии, что концентрация воды постоянна.

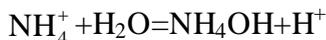
2) степень гидролиза. h , которая выражает собой отношение гидролизованых частиц соли к общей ее концентрации в растворе.

Гидролиз зависит от концентрации и температуры. С разбавлением растворов гидролиз увеличивается. Гидролиз соли – процесс обратный нейтрализации.



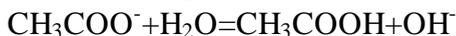
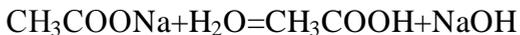
1) Соль, образованная катионом слабого основания и анионом сильной кислоты. Они образуют раствор кислой реакции и $\text{pH} < 7$.





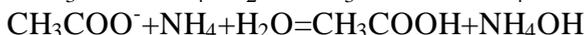
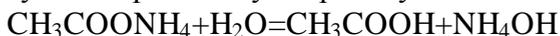
по типу катионов.

2) Соль, образованная катионом сильного основания и анионом слабой кислоты. Они образуют кислую реакцию и $\text{pH} > 7$.



по типу анионов.

3) Соль, образованная катионом слабого основания и анионом слабой кислоты. Такая соль может подвергаться сразу полному и необратимому гидролизу.



по типу К+А.

В этом случае реакция раствора зависит от степени диссоциации продуктов гидролиза – кислоты и основания. Если преобладают ионы OH^- - она щелочная. Если H^+ - кислая. Если же их число одинаковое – нейтральная. В данном случае степень диссоциации и примерно равны, то раствор соли будет нейтральным и $\text{pH} = 7$.

4) Соль, образованная катионом сильного основания и анионом сильной кислоты гидролизу не подвергаются.

Ионы этих солей не могут образовать с водой слабых электролитов. В этом случае ионы соли практически в реакции не участвуют и равновесие диссоциации воды не нарушается, т.е. $\text{pH} = 7$.

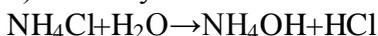
Степень гидролиза выражается уравнением: $h = C/C_0$.

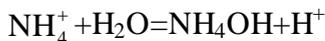
Где h – степень гидролиза, C_0 – общая концентрация в растворе, C – гидролизованные частицы.

Часто, умножая на 100, степень гидролиза выражают в %.

$$h = C/C_0 \cdot 100\%$$

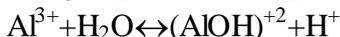
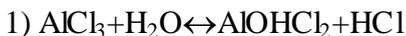
1) По типу катионов константа гидролиза



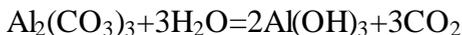


$$K = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]}; K_{\text{гидролиз}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K}$$

Степень гидролиза в I степени больше, чем во второй.



Большинство катионов этой группы в той или иной степени подвергаются гидролизу: водные растворы их хлористых солей являются кислыми, а их углекислые соли под действием воды образуют соответствующие гидроокиси или переходят в основные соли.



Степень гидролиза меняется в зависимости от H^+ OH^- ионов и от избытка этих ионов.

Опыт. Гидролиз соли – это взаимодействие ионов соли с ионами воды, ведущие к изменению pH среды и образованию слабого электролита. Гидролиз будет наблюдаться только в том случае, когда ионы соли образуют с ионами воды слабый электролит. Поэтому в гидролизе участвуют только катионы слабых оснований и анионы слабых кислот.

Если в гидролизе участвует многовалентный ион, то гидролиз идет ступенчато. На первых ступенях гидролиза образуется ионы слабого электролита. На каждой ступени гидролиза и реакции участвуют лишь одна молекула воды. При обычных условиях гидролиз происходит преимущественно по первой ступени.

Гидролиз процесс обратный.

Возможны следующие случаи гидролиза солей:

1. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой.

2. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой.

3. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой.

Глубина гидролиза характеризуется степенью гидролиза (α):

$$\alpha = \frac{\text{число гидролизированных молекул}}{\text{число растворенных молекул}}$$

Опыт. а) соль сильного основания и сильной кислоты
Наливают в три пробирки дистиллированную воду и растворяют: в одной – хлорид натрия, в другой – сульфат калия, в третьей – хлорид бария. Растворы проверяют нейтральным лакмусом. Наблюдается ли изменение цвета лакмуса?

б) Соль сильного основания и слабой кислоты. В двух пробирках в дистиллированной воде – карбонат калия или натрия. Растворы испытывают красной лакмусовой бумажкой. На что указывает изменение цвета лакмуса? Напишите уравнения реакций гидролиза солей в ионной форме.

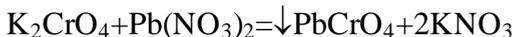
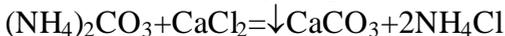
в) Соль слабого основания и сильной кислоты. Немного хлорида цинка растворяют в дистиллированной воде. Чем объясняется помутнение раствора? Составьте уравнение реакции гидролиза в ионной форме.

г) Соль слабого основания и слабой кислоты. В пробирку наливают раствор ацетата аммония. Опускают в него последовательно синюю и красную лакмусовую бумажки. Чем объясняется нейтральная реакция раствора в данном случае? Составьте уравнение реакции гидролиза.

Опыт. Ионные реакции:

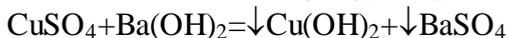
а) Реакция с образованием осадка

в три пробирки наливают раствор: в одну – карбонат аммония, в другую – хлорид бария, в третью – хромат калия. Прибавляют в первую пробирку раствор хлорида кальция, во вторую сульфата калия, в третью нитрата серебра. Что наблюдается в каждой пробирке?



Напишите уравнение реакции в ионной форме.

б) Реакции с образованием слабого электролита. В две пробирки наливают раствор медного купороса CuSO_4 . Добавляют в одну пробирку раствор едкого натра NaOH , в другую – раствор гидроксида бария. Что выпадает в первой пробирке? Составьте уравнение реакций в ионном виде.



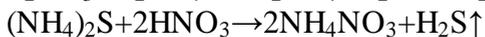
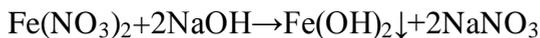
Опыт. Реакция с образованием газа. В пробирку наливают немного раствора концентрированного хлорида аммония и добавляют равный объем щелочи. Осторожно нагревают до слабого кипения. Выделяющийся газ определяют по запаху. Напишите уравнение реакции в ионном виде.



Упражнения:

1. Напишите гидролиз солей: Na_2CO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, CaCl_2 , CuSO_4 .

2. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций согласно схемам:



**Комплексные соединения. Теория Вернера.
Номенклатура комплексных соединений.
Электролитный неэлектролитный комплексы.
Диссоциация электролитных комплексных соединений.
Практический метод использования комплексных
соединений**

В конце XIX века стали известны многочисленные примеры сложных соединений, которые невозможно было понять с позицией существования представлений о валентности. В 1893 году швейцарским ученым Вернером была сформулирована теория, позволяющая понять строение и некоторые свойства комплексных соединений. Она названа координационной теорией. Поэтому комплексные соединения часто называют координационными соединениями.

Комплексными соединениями называются соединения высшего порядка, которые образуются при взаимодействии нейтральных молекул по донорно-акцепторному механизму.

Для комплексных соединений характерно наличие центрального иона (или атома), вокруг которого координируется определенное число частиц. Центральный ион (или атом) называется комплексообразователем, а координированные вокруг него частицы – (отрицательно заряженные ионы или молекулы) – лигандами или аддендами.

Комплексообразователь вместе с лигандами образует комплекс или внутреннюю сферу соединения.

Во внешней сфере могут стоять любые ионы, заряд которых противоположен по знаку заряду комплексного иона. Заряды внешней и внутренней сферы равны по величине и противоположны по знаку. В целом молекула комплексного соединения электронейтральна.

Пример:



Комплексные ионы могут быть как катионами, так и анионами.



Число, показывающее сколько лигандов стоит во внутренней сфере, называются координационным числом комплексообразователя.

Например, в соединении:



2K^+ - ионы внешней сферы

Pt^{+4} – комплексообразователь

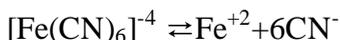
Cl – лиганд

6 – координационное число

Комплексные электролиты в растворе полностью диссоциируют на ионы.



Комплексный ион, в свою очередь в незначительной степени обратимо диссоциирует на составные части:



Константа диссоциации комплексного иона называется константой нестойкости и обозначается K_H .

$$K_H = \frac{C_{\text{Fe}^{+2}} \cdot C_{6\text{CN}^-}}{C[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{+4}}$$

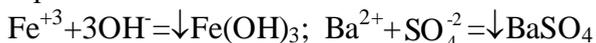
У некоторых соединений комплексный ион очень непрочный и в водном растворе полностью распадается на составные части. Такие комплексные соли называются двойными солями.

Например:



Наличие свободных ионов железа можно доказать

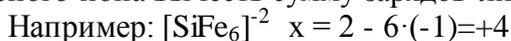
добавлением щелочи, а сульфат иона – добавлением хлорида бария:



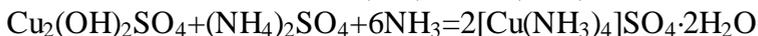
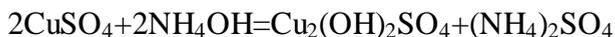
Заряд комплексного иона можно определить и по внешней сфера, так как заряды внутренней и внешней сферы равны по величине и противоположны по знаку:



Чтобы определить неизвестный заряд или степень окисления комплексообразователя надо из заряда комплексного иона вычесть сумму зарядов лигандов.



Опыт. Наливают в пробирку раствор сульфата меди (II). добавляют по каплям раствор аммиака. Наблюдается образование осадка гидросульфата меди. Какого цвета осадок? Напишите уравнение реакции образования аммиака меди по стадиям.



Опыт. К раствору хлорида кобальта (II) добавляют концентрированный раствор роданида калия или аммония до изменения цвета раствора из розового в синий, в результате образования комплексного иона $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{-2}$. напишите уравнение реакции в ионном виде. Полученный раствор сильно разбавляют водой. Как изменяются цвет раствора. Чем это объясняется?

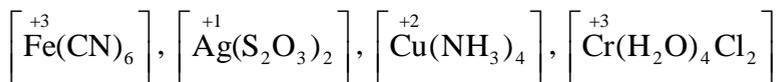


Опыт. Наливают несколько капель сульфата меди и 1-2 капли концентрированного раствора Na_2CO_3 , дающий осадок $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$

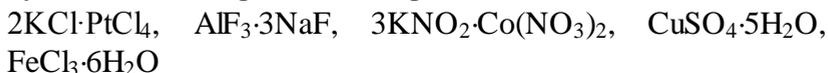


Упражнения

1. Определить заряды комплексных ионов:



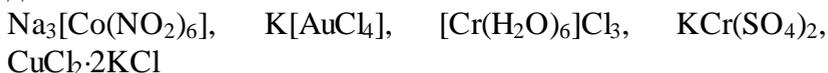
2. Изобразите в виде комплексных соединений следующие соли и кристаллогидраты:



3. Чему равны координационные числа комплекссообразователей и их заряды в соединениях:



4. На какие ионы диссоциируют комплексные и двойные соли:



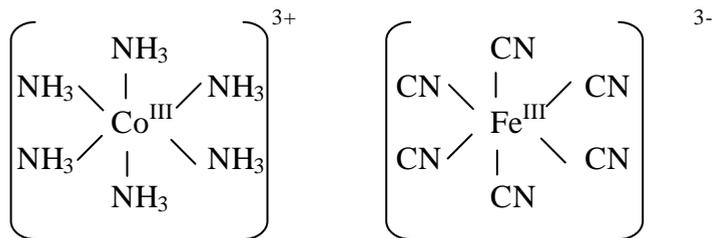
При образовании комплексных соединений, например, $\text{CoCl}_3\cdot 6\text{NH}_3$ или $\text{Fe}(\text{CN})_3\cdot 3\text{KCN}$, в значительной степени изменяются или даже совсем не проявляются свойства составных компонентов. Так, в водном растворе $\text{CoCl}_3\cdot 6\text{NH}_3$ никакими известными аналитическими реагентами установить наличие иона Co^{+3} и свободного аммиака. В растворе $\text{Fe}(\text{CN})_3\cdot 3\text{KCN}$ не удастся обнаружить ни иона Fe^{+3} , ни иона CN^- .

Сульфат хрома (III) и сульфаты щелочных металлов при совместной кристаллизации из воды образуют сложные соединения – квасцы $\text{M}_2\text{SO}_4\cdot\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, где М – ион щелочного металла. Однако при растворении в воде они распадаются на составные части. Поэтому квасцы не считают комплексными соединениями. В связи с этим в определении комплексного соединения внесено дополнение, а именно, комплексные соединения существуют как в твердом состоянии, так и в растворе.

Вернер разработал теорию строения комплексных соединений металлов главным образом для d-элементов. В последнее время координационная теория стала распространяться на соединения не-металлов и сейчас разви-

вается координационная химия непереходных элементов.

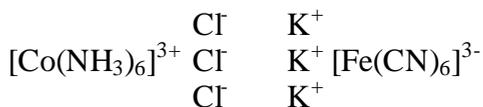
Согласно теории Вернера, центральное положение в комплексном соединении занимает ион металла. В соединении $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ это ион кобальта (III). Его называют центральным ионом или центральным атомом. Вокруг центрального атома располагаются (координируются) молекулы или кислотные остатки – лиганды:



Координация лигандов около центрального иона является характерной чертой комплексных (координационных) соединений.

Число лигандов, расположенных вокруг центрального иона, называют координационным числом. В приведенном выше комплексе кобальта (III) и железа (III) координационные числа равны шести. Центральный ион и окружающие его лиганды составляют внутреннюю сферу комплекса. Частицу, состоящую из центрального иона и окружающих лигандов, называют комплексным ионом. При изображении комплексного соединения внутреннюю среду комплекса (комплексный ион) ограничивают квадратными скобками, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Остальные составляющие комплексные соединения расположены во внешней среде. Таким образом, формулы комплексов $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ и $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ изображают так: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Суммарный заряд ионов внешней среды должен быть равен по значению, противоположен по знаку заряд комплексного иона:



Одним из основных обобщений координационной теории Вернера было то, что число лигандов, входящих во внутреннюю сферу комплекса, равнялось шести или четырем. Весьма примечательно, что эти координационные числа проявились для ионов металлов, сильно отличающихся валентностью, зарядом и радиусом. Это обобщение в значительной степени способствовало координационной теории. Оно позволяло легко предсказать строение и свойства вновь получаемых соединений. Однако уже в то время были известны комплексы, координационное число которых отличалось от шести или четырех. Примером могут служить соединения молибдена $\text{Na}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ или серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ координационные числа, которые соответственно равны восьми или двум.

Внутреннюю сферу комплекса могут занимать разнородные лиганды, например NH_3 и Cl , H_2O , CN^- , OH^- и др.

В зависимости от лигандов комплексные соединения можно разделить следующим типам.

Аммиакаты – комплексы, в которых лигандами служат молекулы аммиака, например: $\text{Cu}[(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$.

Аквакомплексы, в которых лигандом вступает вода: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и др. Находящиеся в водном растворе гидротированные катионы содержат в качестве центрального звена аквакомплекс.

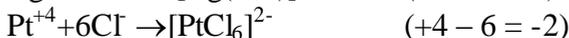
Ацидокомплексы. В этих комплексах лигандами являются анионы. К ним относятся комплексы типа двойных солей, например, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Между этими классами существуют переходные ряды, которые включают комплексы с различными лигандами. Проведем переходный ряд между аммиакатами и

ацидкомплексами платины (II): $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$.

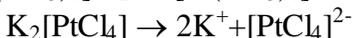
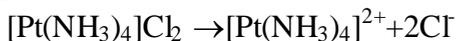
Таким образом, в зависимости от состава внутренней сферы, комплексные соединения бывают катионного типа, в которых комплексным ионом является катион и неэлектролитного типа, например: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, анионного типа, в которых комплексным ионом является анион.

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов, составляющих его простых ионов, например:



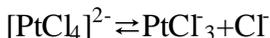
Входящие в состав комплекса электронейтральные молекулы, например: NH_3 , H_2O , C_2H_4 , не влияют на величину его заряда. Поэтому при определении заряда комплексных ионов их можно не учитывать. Заряд в комплексобразователях, в свою очередь, легко находится, исходя из заряда комплексного иона и зарядов, содержащихся в комплексе лигандов. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)]\text{Cl}$ – заряд комплексобразователя $x + 4 \cdot 0 + 2(-1) + 1$, а $x = +3$.

В растворе комплексные соединения ведут себя как сильные электролиты, т.е. полностью диссоциируют на катионы и анионы.



Диссоциация по такому типу называется первичной. Комплексный ион вступает в раствор как единое целое.

Вторичная диссоциация связана с удалением лигандов из внутренней сферы комплексного иона:



Вторичная диссоциация происходит ступенчато, поскольку ион $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ является слабым электролитом. равновесие в растворах слабых электролитов характеризуется константами равновесия. Для комплексных соединений эти константы называются константами неустойчивости.

Для первой ступени диссоциации иона $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ выраженные константы неустойчивости имеет вид:

$$R = \frac{[\text{PtCl}_3][\text{Cl}^-]^+}{[\text{PtCl}_4]^{2-}}$$

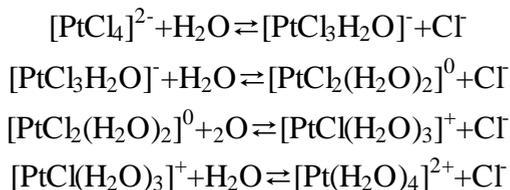
Чем более прочный комплекс (чем менее он диссоциирует), тем менее константа неустойчивости. Вторая, третья и четвертая ступени диссоциации выражаются следующими уравнениями и соответствующими им константами неустойчивости:



Произведение ступенчатых констант неустойчивости называют общей константой неустойчивости комплекса:

$$K = R_1 \cdot R_2 \cdot R_3$$

В растворе свободные координационные места будут занимать молекулами растворителя. Поэтому диссоциация комплексных ионов в растворе, по существу, является реакция замещения и ее правильнее писать, например, следующим образом:



При схематичном изображении равновесия в растворах молекулы растворителя во внутренней сфере комплексного соединения иногда не пишут, но их наличие

всегда подразумевают. Таким образом $[\text{PtCl}_3\text{H}_2\text{O}]^-$ часто пишут PtCl_3^- и вместо $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ пишут PtCl_2 . Такое условие написания комплексных частиц в растворе вызвало необходимость употребления термина лигандность. координационное число в комплексах платины (II) сохраняется равным четырем, а лигандность в $[\text{PtCl}_3\text{H}_2\text{O}]^-$ – в растворе будет равна трем, лигандность $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ – двум.

Номенклатуры комплексных соединений. Наиболее распространение имеет номенклатура координационных соединений, рекомендованная Комитетом по номенклатуре неорганических соединений Международного союза по теоретической и прикладной химии (МРАС). В соответствии с ней в соединении вначале называют катион, а затем анион. Если соединение неэлектролитного типа, то его называют одним словом. Степени окисления центрального атома обозначают римской цифрой, помещенной в круглые скобки. Нейтральный лиганд называют также, как и молекулу, а к лигандам-анионам добавляют суффикс о. При этом вначале называют отрицательные, а затем нейтральные лиганды. Для координированной молекулы воды также используют суффикс о. Перед названием лигандов применяют приставки (ди, три, тетра, пента, гекса и т.д.) в соответствии с их числом во внутренней сфере комплекса. Приставку моно опускают. Название комплексного иона пишут в одно слово. Например: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ - гексаамминкобальт (III) хлорид, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ аквопентаамминкобальт (III) хлорид, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$ - дибромодиаминоплатина (II), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ – тринитротриаминкобальт (III).

Если комплексный ион является анионом, то его название имеет окончание -ат: $[\text{NH}_4][\text{PtCl}_4]$ – аммоний тетрахлорплатинат (II), $\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Br}_5]$ – калий пентабромоминплатинат (IV), если они уже включают в свое название приставки (ди, три и т.д.), то для обозначения их числа

употребляют приставки бис, трис, тетракис и т.д. Название сложного лиганда обычно заключают в круглые скобки. Например: $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ – дихлоро-бис-(этилендиамин) кобальт (III) нитрат.

Из комплексных соединений хелатные соединения отличаются особой прочностью, т.к. центральный атом в них как бы «блокирован» циклическим лигандом. Наибольшей устойчивостью обладают хелаты с пяти и шестичленными циклами комплексоны настолько прочно связывают катионы металлов, что при их добавлении растворяются такие плохо растворимые вещества, как сульфаты кальция и бария, оксалаты и карбонаты кальция. Поэтому их применяют для умягчения воды, для маскировки «лишних» ионов металла при крашении и изготовлении цветной пленки. Большое применение они находят в аналитической химии.

Многие органические лиганды хелатного типа являются весьма чувствительными и специфическими реагентами на катионы переходных металлов. К ним относятся, например, диметилглиосин, предложенный Л.А.Чугаевым, как реактив на ионы Ni^{2+} , Pd^{2+} .

Большую роль играют хелатные соединения в природе. Так, гемоглобин состоит из комплекса – гема, связанного с белком – глобином. В гемме центральным ионом является ион Fe^{2+} , вокруг которого координированы четыре атома азота, принадлежащие к сложному лиганду с циклическими группировками. Гемоглобин присоединяет кислород и доставляет его из легких по кровеносной системе ко всем тканям. Хлорофилл, участвующий в процессах фотосинтеза в растениях, построен аналогично, но в качестве центрального иона содержится Mg^{2+} .

ГЛАВА VI

Окислительно-восстановительные реакции

Реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

Изменение степени окисления связано с оттягиванием или перемещением электронов, т.е. это реакции, при которых происходит переход \bar{e} от одних атомов, молекул, ионов и другим.

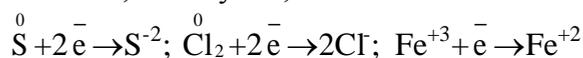
Основные положения теории окислительно-восстановительных реакций.

1. Окислением называется процесс отдачи \bar{e} атомом, молекулой, ионом:



При окислении степень окисления повышается.

2. Восстановлением называется процесс присоединения \bar{e} атомом, молекулой, ионом:

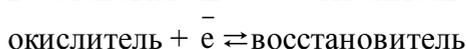
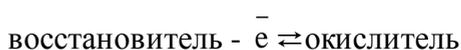


При восстановлении степень окисления понижается.

3. Атомы, молекулы, ионы, отдающие \bar{e} называются восстановителями, а принимающие – окислителями.

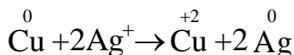
Во время реакции окислители восстанавливаются, а восстановители окисляются.

4. Окисление всегда сопровождается восстановлением, а восстановление – окислением:

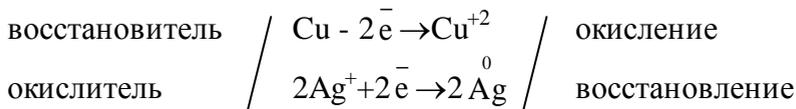


Число \bar{e} , отданных восстановителем, равно количе-

ству \bar{e} , соединяемых окислителем.



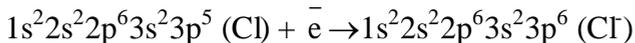
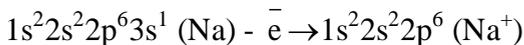
Давая \bar{e} , Cu восстанавливает Ag^+ , а Ag^+ окисляет Cu .



Для протекания окислительно-восстановительных реакций необходимо присутствие противоположных по своей способности отдавать или присоединять \bar{e} .

Как изменяются окислительно-восстановительные свойства в группах и периодах периодической системы?

В периодах с повышением порядкового номера элемента восстановительные свойства простых веществ понижаются, окислительные повышаются, максимум у галогенов:

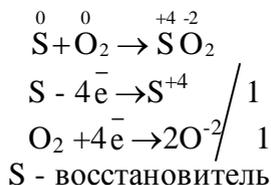
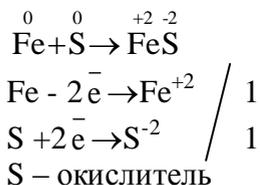


В группах:

- в главных подгруппах с увеличением порядкового номера восстановительные свойства возрастают, окислительные убывают, т.к. увеличивается R атома (R – радиус атома).

- в побочных подгруппах (четных рядов) они только восстановители, т.к. содержат $1\bar{e}$ или $2\bar{e}$ на внешнем уровне.

Металлы – элементы-восстановители, неметаллы в основном окислители, но у последних это зависит от того, с чем вступают в реакцию:



Ионы металлов, имеющие максимальную степень окисления – окислители. Ионы металлов, имеющие минимальную степень окисления – восстановители. Например: Al^{+3} – окислитель, Fe^{+2} – восстановитель.

Элементарные анионы являются только восстановителями. Cl^- , Br^- , I^- , S^{-2} окисляются в Cl_2 , Br_2 , I_2 , S .

Сложные ионы, содержащие атомы элементов с высокой степенью окисления, также являются окислителями.

Например: NO_3^{+5} ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{+7 -2}$; Cl^- .

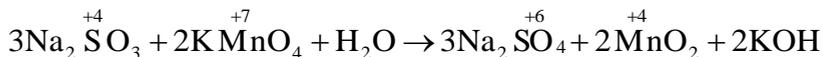
Окислительные свойства обуславливает не атом с высокой степенью окисления, а весь анион.

Важнейшие восстановители: атомы металлов, H_2 , C , CO , H_2S , SO_2 , H_2SO_3 , HJ , HBr , HCl , SnCl_2 , FeSO_4 , MnSO_4 , NH_3 , N_2H_4 (гидразин), NO , фосфористая кислота, альдегиды, спирты, муравьиная и щавелевая кислоты, глюкоза.

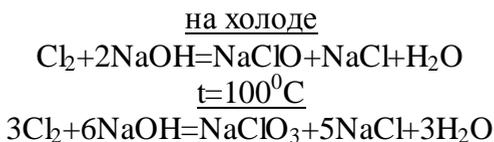
Важнейшие окислители: галогены, KMnO_4 , K_2MnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, O_2 , O_3 , H_2O_2 , H_2SO_4 (конц.), HNO_3 , Ag_2O , PbO_2 , гипохлориты, хлораты.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

В правильно составленном уравнении число одних и тех же атомов в исходных и конечных веществах должно быть равным и сумма зарядов исходных веществ всегда должна быть равна сумме зарядов продуктов реакции:



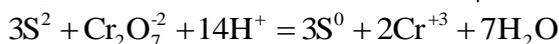
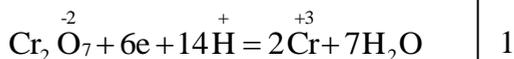
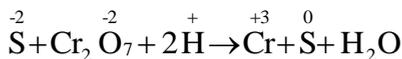
2. Влияние концентрации и температуры:



В ионно-электронных уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах, слабые электролиты, труднорастворимые и газообразные вещества пишут в виде молекул, так как они или не диссоциируют или дают мало ионов.

Ионы надо брать реальные, т.е. в том виде, в каком они присутствуют в растворе.

Например, нет иона S^{+4} , а есть ион SO_3^{-2} , нет иона Mn^{+7} , а есть MnO_4^- и т.д.

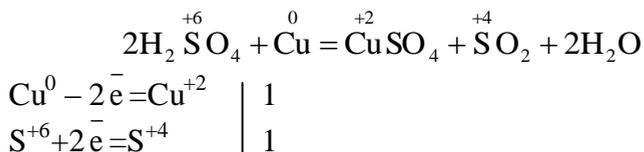


Классификация окислительно-восстановительных реакций

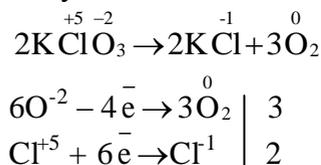
Т.к. окислительно-восстановительных реакций очень много, их классифицируют:

- 1) межмолекулярные;
- 2) внутримолекулярные;
- 3) реакции диспропорционирования.

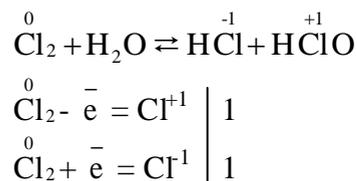
1. К молекулярным относятся реакции, которые протекают с изменением степени окисления атомов в разных молекулах, т.е. окислитель и восстановитель находятся в разных веществах:



2. К внутримолекулярным относятся те окислительно-восстановительные реакции, которые протекают с изменением степени окисления разных атомов в одной и той же молекуле:

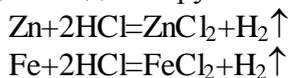


3. Реакции диспропорционирования сопровождаются одновременным увеличением и уменьшением степени окисления атомов одного и того же элемента:



Водород и перекись водорода

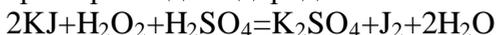
Опыт. Внесите в пробирку пять капель 2N раствора соляной кислоты и кусочек цинка или железа. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Когда реакция пройдет, бурно подожгите спичкой выделяющийся газ у конца отводной трубки.



Опыт. Внесите в пробирку пять капель раствора едкого калия и кусочек алюминия. Закройте пробирку пробкой с отводной трубкой. Подожгите спичкой выделяющийся газ.



Опыт. Поместите в пробирку три капли раствора йодида калия и одну каплю $2\text{H H}_2\text{SO}_4$. Добавьте одну каплю 3%-ного раствора пероксида водорода.



Опыт. Внесите в пробирку 3-4 капли 3%-ного раствора пероксида водорода и столько же серной кислоты. Добавьте две капли эфира, тщательно перемешайте и дайте отстояться до образования двух слоев. Затем добавьте две капли раствора дихромата калия. Обратите внимание на появление синей окраски в эфирном слое, указывающей на образование пероксида хрома по реакции.

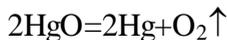


Кислород

Опыт. Поместите в пробирку 2-3 микрошпателя кристаллов перманганата калия KMnO_4 , укрепить пробирку в штативе вертикально и подогреть ее в племени горелки. Внесите в пробирку тлеющую лучинку, и убедитесь в выделении кислорода.



Опыт. Поместить в пробирку 2-3 микрошпателя оксида ртути, укрепить пробирку в штативе вертикально, и подогреть ее в пламени горелки. Через 1-2 мин. внести в пробирку тлеющую лучинку и убедиться в выделении кислорода.



Опыт. Наполнить пробирку кристаллическим перманганатом калия на $\frac{1}{2}$ ее объема, укрепить вертикально в

штативе и закрепить пробкой с отводной изогнутой трубкой. Приготовить три пробирки с плотно входящими пробками и внести в них по 5 капель воды. Открытый конец отводной трубки опустить в первую пробирку с перманганатом калия в течение 2 минут, древесного угля. Накалите уголь на пламени горелки и внесите его пробирку с кислородом. К какому типу оксидов относится полученное соединение углерода с кислородом? Напишите уравнение реакции его образования и взаимодействия с водой.



б) Окисление серы. На железную ложечку возьмите кусочек серы, нагрейте на горелке до появления голубоватого пламени и внесите в пробирку с кислородом. После окончания горения серы выньте ложечку, закройте пробку и взболтайте содержимое пробирки. Добавьте в пробирку 1-2 капли метилоранжа.

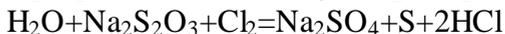


Что наблюдается?

Галогены (хлор, бром и йод)

Опыт. В три пробирки положите по три-четыре кристаллика различных окислителей: в первую $KMnO_4$, во вторую PbO_2 , в третью $K_2Cr_2O_7$. В каждую пробирку добавьте по 5-3 капель концентрированной соляной кислоты.

После каждого опыта в пробирки, где получился свободный галоген, добавьте по 5-6 капель раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, и пробирку сразу же вымойте.



Опыт. В сухую пробирку поместите 2-3 кристаллика бромиды калия или натрия и столько же диоксида мар-

ганца. Осторожно встряхивайте пробирку и прибавьте к смеси 2-3 капли концентрированной серной кислоты. Что представляют собой выделяющиеся бурые пары?



Опыт. В сухую пробирку поместите 2-3 кристалла йодида калия или натрия и столько же оксида марганца. Осторожно встряхните пробирку и прибавьте к смеси 2-3 капли концентрированной серной кислоты. Наблюдайте выделение йода и напишите уравнение реакции:

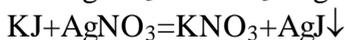
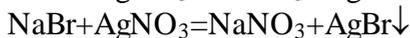
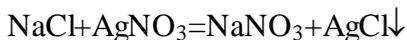


Опыт. В три пробирки вынесите по 5-6 капель свежеприготовленного крахмального клейстера и добавьте по 1-2 капли: в первую хлорной воды, во вторую – бромной, третью – йодной.

Отметьте наблюдаемые явления. Наличие какого галогена в свободном состоянии можно определять с помощью крахмала?

Опыт. В три пробирки внесите по 3-5 капель: в первую хлорной, во вторую – бромной, в третью – йодной воды. Во все пробирки добавьте по 4-5 капель бензола. Перемешайте растворы и отметьте окраску бензольного кольца.

Опыт. В три пробирки поместите по 3-4 капли растворов: в одну – какого-либо хлорида, а другую – бромида, в третью – йодида. В каждую пробирку добавьте несколько капель нитрата серебра (или $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$) до выпадения осадков. Укажите цвет осадков хлорида, бромида и йодида серебра или свинца.



Сера

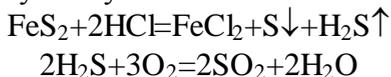
Опыт. Смешайте на стекле четыре микрошпателя тщательно измельченной серы с четырьмя микрошпателями порошка железа или цинка. Насыпьте смесь кучкой на асбестовый картон и нагрейте в одном месте с помощью длинной зажженной лучинки. Отметьте вспышку и образование сульфида.

Опыт. Небольшой кусочек серы внесите в цилиндрическую пробирку с 5-6 каплями концентрированной азотной кислоты (пл. 1,4 г/см³).

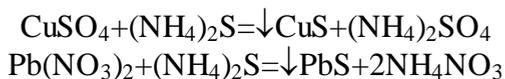
Пробирку закрепите в штативе несколько наклонно и нагрейте на пламени горелки. Отметьте выделение газа (SO₂) и уменьшение кусочка серы. После этого дайте пробирке остыть и несколько капель полученного раствора перенесите в пробирку, туда добавьте 3-5 капель дистиллированной воды и столько же хлорида бария. Выпавший при этом белый осадок является солью серной кислоты – BaSO₄.



Опыт. Пробирку на 1/3 наполненную мелкими кусочками сернистого железа, закрепить в штативе. Добавить в нее 5-6 капель соляной кислоты. Быстро закрепить пробирку пробкой с отводной трубкой. Выделяющийся газ зажать у конца отводной трубки. Над пламенем горящего газа подержать смоченную дистиллированной водой синюю лакмусовую бумажку. Объясните изменение ее цвета.



Опыт. В две пробирки внести следующие растворы: в первую – 5 капель медного купороса, во вторую – нитрата свинца. В каждый раствор добавить по 2-4 капли сульфида аммония или натрия. Наблюдать выпадение осадков сульфида меди и свинца.



Опыт. Приготовить две пробирки: в одну прилить дистиллированную воду с метилоранжем, в другую дистиллированную воду. Пробирку наполнить на 1/3 ее объема кристаллами сульфида натрия. Добавить 6-8 капель 4Н раствора серной кислоты и быстро закрыть пробкой с отводной трубкой. Выделяющийся газ пропустить в пробирки по очереди в течение двух-трех минут. Если выделение газа идет недостаточно энергично, пробирку осторожно подогреть. Полученный раствор (SO_2 в воде) сохранить для следующего опыта:



Напишите уравнение реакции.

Опыт. В две пробирки, из которых одна с сероводородной, другая с йодной водой (по 3-5 капель) добавить по несколько капель полученного в опыте 5 водного раствора SO_2 . Отметить происходящие изменения в растворах



Опыт. В пробирку, содержащую 5-6 капель раствора перманганата калия и 3-4 капли 2Н раствора серной кислоты, прибавить несколько кристалликов сульфида натрия. Отметить обесцвечивание раствора.

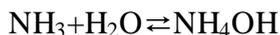
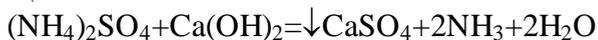


Опыт. В три пробирки внести по 5-6 капель 2Н раствора серной кислоты: в первую 2-3 кусочка меди или железа, во вторую BaCl_2 , в третью – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

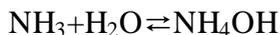


Азот

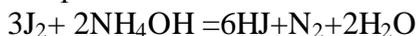
Опыт. Поместить в фарфоровый тигелек по 3-4 микрошпателя сульфата или хлорида аммония и гашеной извести. Стеклопалочкой тщательно перемешать смесь и небольшое ее количество поместить в цилиндрическую пробирку. Пробирку укрепить в штативе. Закрыв пробкой с отводной трубкой, конец которой опустить в пробирку с водой около 2/3 объема, на слабом пламени горелки нагревать смесь 3-5 минут, пропуская аммиак в воду. После чего пробирку с полученным раствором оставить и сохранить для следующего опыта.



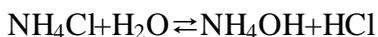
Опыт. Полученный раствор аммиака разделить на две пробирки. В одну из них добавить одну каплю фенолфталеина. Отметить окраску раствора. Добавить 3-4 микрошпателя хлорида аммония и размешать раствор. Как изменилась интенсивность окраски? Почему? К раствору аммиака во второй пробирке добавить сульфат алюминия. Отметить исчезновение запаха аммиака.

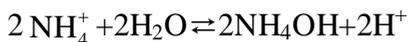
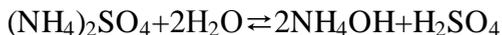
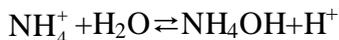


Опыт. Внесите в пробирку 3-4 капли йодной воды и 2-3 капли 25%-ного раствора аммиака. Наблюдайте изменение окраски йодной воды. Объясните причину этого. напишите уравнение реакции.

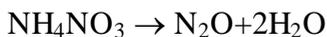


Опыт. В две пробирки с дистиллированной водой внесите: в одну микрошпатель кристаллов хлоридов аммония, в другую – сульфата аммония. Растворы испытать синей лакмусовой бумажкой. Как изменился цвет белой лакмусовой бумажки?

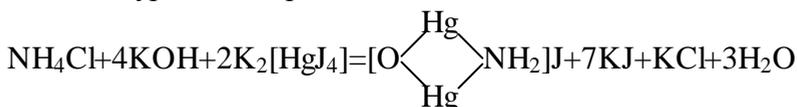




Опыт. 3-4 микрошпателя соли нитрата аммония положите в цилиндрическую пробирку и укрепите ее вертикально в штативе. Осторожно нагревайте пробирку: как только начнется энергичное разложение соли, прекратите нагревание и внесите в пробирку тлеющую лучинку. Что наблюдается?



Опыт. Очень чувствительной реакцией на ион NH_4^+ является реактив Неслера. Реактив Неслера представляет собой щелочной раствор комплексного соединения ртути тетраиодомеркуриат калия $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$. В пробирку внесите 4-5 капель реактива Неслера и одну каплю раствора соли аммония. Наблюдайте образование красно-бурого осадка. Запишите уравнение реакции.



Опыт. В две пробирки поместите по маленькому кусочку меди и олова. Прибавьте к ним 3-5 капель концентрированной азотной кислоты. Как протекает реакция на холоде? Осторожно подогрейте обе пробирки. Отметьте свои наблюдения.



Фосфор

Опыт. Внести в пробирку небольшое количество красного фосфора и прибавить 3-5 капель концентрированной азотной кислоты. Пробирку закрепить в штативе. Наклонно и слегка подогреть маленьким пламенем до

начала выделения газа. После чего нагревание прекратить после охлаждения пробирки провести характерную реакцию на ион PO_4^{3-} с молибденом аммония, протекающую по уравнению.



Для этого в цилиндрическую пробирку внести 5-6 капель насыщенного раствора молибдата аммония, подкисленного (молибденовой жидкости) и прибавить к нему каплю полученного в опыте раствора. Пробирку с раствором нагревать. Выпадение желтого осадка подтверждает получение фосфорной ортокислоты.

Опыт. В три пробирки внести 5-6 капель: в первую – фосфата натрия, во вторую – дигидрофосфата натрия, а третью оставить как контрольную. Во все три пробирки бросить кусочек синей и красной лакмусовой бумажки. содержимое первой и второй пробирок тщательно размещать чистыми стеклянными палочками до полного растворения солей. Отметить изменение окраски лакмуса. Напишите уравнение реакций.

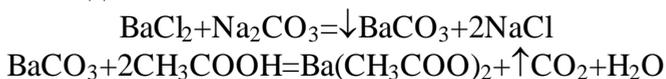
Углерод

Опыт. В цилиндрическую пробирку положить 3-4 маленьких кусочка мрамора. Укрепить пробирку в штативе, внести в нее 5 капель воды и 10 капель концентрированной соляной кислоты. Быстро закрыть пробирку с газоотводной трубкой. Конец трубки опустить в пробирку с раствором метилоранжа и пропускать газ 2-3 мин. Отметить изменение окраски лакмуса.

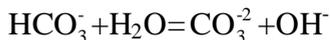
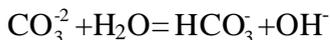


Опыт. В трех пробирках получить карбонаты кальция, стронция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей с карбонатом натрия (по 3-4 капли).

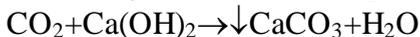
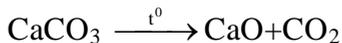
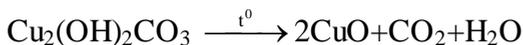
Дать растворам отстояться и удалив пипеткой часть жидкости, добавить к осадкам по одной капле уксусной кислоты. Что наблюдается?



Опыт. В две пробирки внести по 3-4 капли дистиллированной воды и кусочек нейтрального лакмуса. В одну из пробирок добавить 1-2 капли раствора карбоната натрия, в другую – такое количество раствора гидрокарбоната натрия. Отметить различие в окраске индикатора. Запишите уравнение реакции гидролиза указанных солей:

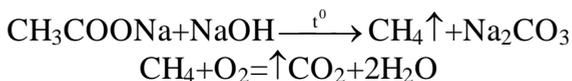


Опыт. В две пробирки внести отдельно небольшие количества сухих солей: карбоната гидроксомеди и карбоната кальция (порошок мела). Пробирку с солью меди укрепить в штативе в слегка наклонном положении отверстием вниз. Закрыть ее пробкой с изогнутой газоотводной трубкой, конец которой опустить в пробирку с известковой водой. Пробирку с солью нагревать маленьким пламенем горелки. Что происходит с известковой водой? Чем объяснить это явление?



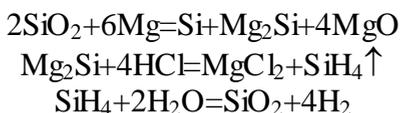
Опыт. В сухую фарфоровую ступку поместить около $\frac{3}{4}$ цилиндрической пробирки предварительно прокаленного ацетата Na, около $\frac{1}{2}$ пробирки натронной извести (Натронная известь является смесью едкого натра с оксидом кальция). Смесью тщательно растереть и насыпать в цилиндрическую пробирку с пробкой и газоотводной трубкой, горизонтально укрепить в штативе и осторожно

нагревать смесь. После того, как весь воздух будет вытеснен из пробирки, поджечь выделяющийся газ у выхода газоотводной трубки. Запишите уравнение реакции:

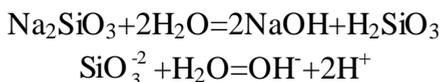


Кремний

Опыт. Положить на стеклышко два микрошпателя двуокси кремния (кварцевый песок или гликагель) и четыре микрошпателя порошка магнезия: тщательно перемешать стеклянной палочкой и перенести смесь в цилиндрическую пробирку. Закрепить пробирку в штативе и нагреть сначала всю пробирку, а затем лишь ту часть ее, где находится смесь. Отметить сильное разогревание смеси. После охлаждения пробирки вынуть спекшуюся массу, состоящую из кремния, окиси магнезия и силицида магнезия. приготовить тигелек с 10-15 каплями H_2SO_4 раствора соляной кислоты и бросить в него несколько кусочков полученной массы. Отметить самовоспламенение выделяющегося при реакции силана SiH_4 и цвет порошка кремния, оставшегося в тигле.



Опыт. В пробирку внести 3-5 капель раствора силиката натрия и одну каплю фенолфталеина. Отметить изменение окраски фенолфталеина. На избыток какого иона указывает это изменение?

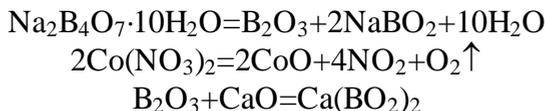


Бор

Опыт. В пробирку с 5-6 каплями горячего насыщенного раствора буры внести 2-3 капли концентрированной H_2SO_4 . Отметить быстрое выпадение кристаллов борной кислоты.



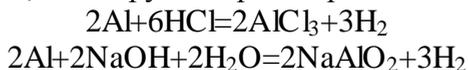
Опыт. Поместить на одно стеклышко несколько кристалликов буры, на другое немного порошка нитрата кобальта. Нагреть в пламени горелки платинную проволочку с ушком на конце и коснуться ею кристалликов буры. Снова нагреть проволочку с кристалликами буры до сплавления их в прозрачную стекловидную массу. Слегка охлажденной каплей осторожно коснуться порошка нитрата кобальта, чтобы захватить очень малое количество соли. Затем снова нагреть проволочку в пламени горелки до получения однородной стекловидной массы. Охладить и отметить его окраску.



Опыт. Повторите предыдущий опыт, взяв вместо порошка нитрата кобальта порошок сульфата хрома, и записать результаты опыта.

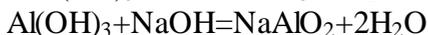
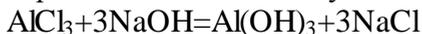
Алюминий

Опыт. В две пробирки положите по кусочку металлического алюминия и добавьте по 5-10 капель: в первую 2Н соляной кислоты, во вторую 2Н раствора щелочи:



Опыт. В две пробирки внести по 2-3 капли раствора соли алюминия и по 2-3 капли 2Н раствора едкого натра до

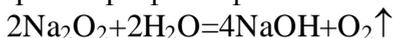
образования осадка гидроксида алюминия. В одну пробирку к полученному осадку прибавить 3-5 капель 2Н раствора соляной кислоты, в другую – столько же 2Н раствора едкого натра. Что происходит в обоих случаях?



Опыт. В пробирку внести 5-6 капель хлористого алюминия и кусочек нейтрального лакмуса. Отметить, как изменилась окраска лакмуса, и объяснить причину этого изменения.

Натрий

Опыт. В пробирку внести микрошпателем немного порошка пероксида натрия, добавить 8-10 капель дистиллированной воды и размешать стеклянной палочкой. Доказать присутствие в полученном растворе щелочи, добавить в него одну каплю раствора фенолфталеина.



Опыт. Внести в пробирку 4-5 капель раствора перманганата калия, добавить 1 микрошпатель порошка пероксида натрия и все перемешать. Отметить выделение газа и появление бурого осадка.



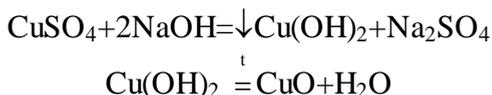
Опыт. Внести в три пробирки по 6-7 капель дистиллированной воды. В каждую из них кусочек нейтрального лакмуса бросить. В одну пробирку внести 1 микрошпатель кристаллов карбоната натрия, в другую такое же количество гидрокарбоната натрия. Третью пробирку оставить для сравнения. Перемешать растворы стеклянной палочкой. Сравнить окраску лакмуса в растворах солей с его окраской в третьей пробирке. Написать уравнение реакции гидролиза солей.

Медь

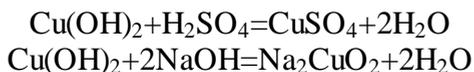
Опыт. В три пробирки поместить по кусочку меди и прибавить по 5-6 капель 2Н растворов кислот: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью – азотной.

Проделать аналогичный опыт с концентрированными кислотами – соляной, серной и азотной. С какими кислотами взаимодействует медь?

Опыт. Внести в пробирку по 3-4 капли раствора сульфата меди (II) и 2Н раствора щелочи. Отметить цвет выпавшего осадка гидроксида меди (II). Осторожно нагреть пробирку с полученным осадком. Как изменяется цвет осадка?



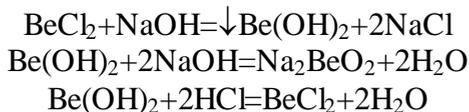
Опыт. В двух пробирках получите гидроксид меди (II). К полученным осадкам прибавить в одну пробирку 5-6 капель 2Н раствора серной кислоты, в другую – столько же 2Н раствора щелочи. Что наблюдается?



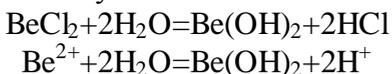
Опыт. В пробирку с раствором сульфата меди (II) 2-3 капли прибавить по каплям 2Н раствор аммиака до полного растворения осадка основной соли $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]\text{SO}_4$, выпавшего при добавлении первых капель раствора аммиака.

Бериллий, магний, кальций

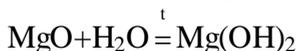
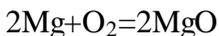
Опыт. В две пробирки внести по 3-4 капли раствора соли бериллия. В каждую пробирку добавить щелочь до образования осадка гидроксида бериллия. Испытать отношение полученного гидроксида бериллия и соляной кислоты и к избытку раствора щелочи.



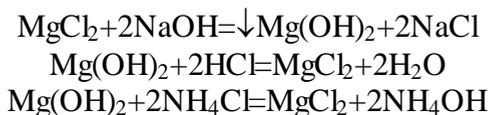
Опыт. В пробирку внести 5-6 капель раствора хлорида бериллия и кусочек бумаги нейтрального лакмуса. Как изменилась окраска лакмуса?



Опыт. Взять пинцетом 2-3 см магниевой ленты и поджечь ее в пламени горелки. Как только магний загорится, вынуть его из пламени и бросить в пробирку, прибавить туда же несколько капель дистиллированной воды. Объяснить получение раствора.



Опыт. Внести в две пробирки по 3 капли раствора соли магния и в каждую из них добавить по 4 капли раствора едкого натра. В одну из пробирок прибавить по каплям 2Н раствора соляной кислоты, в другой 2Н раствора хлорида аммония.

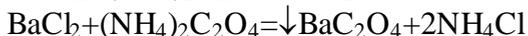
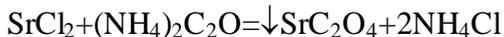
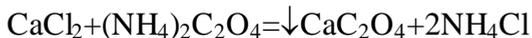


Опыт. Налить в пробирку до 1/3 ее объема дистиллированной воды и внести в нее пинцетом очень маленький кусочек металлического кальция. Какой газ выделяется? Доказать образование щелочи, добавив в него капли фенолфталеина.



Опыт. В три пробирки внести по 2-3 капли растворов солей: в первую – соли кальция, во вторую – стронция, в третью – бария. В каждую пробирку добавить раствора сульфата натрия. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций.

Опыт. Поместить в три пробирки 5-6 капель оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, прибавить в первую пробирку столько же раствора BaCl_2 , во вторую раствора CaCl_2 , в третью SrCl_2 .



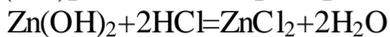
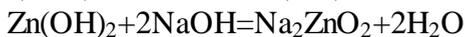
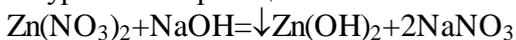
Цинк

Опыт. Поместите в пробирку 4-5 капель 2Н раствора серной кислоты, добавьте один микрошпатель цинковой пыли и подогрейте. Какой газ выделяется?

Проверьте растворимость цинка в 2Н растворах соляной кислоты и едкой щелочи.

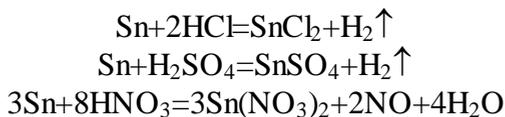


Опыт. В две пробирки налейте по 3-4 капли раствора соли цинка. В каждую пробирку добавьте по каплям 2Н раствор едкой щелочи. Проверьте, растворяются ли полученные гидроксиды в разбавленной кислоте и избытке щелочи. Напишите уравнения реакций.

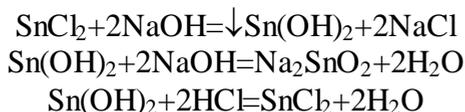


Олово

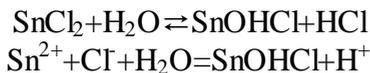
Опыт. В три пробирки положить по маленькому кусочку металлического олова. В каждую из пробирок добавить отдельно по 5-6 капель 2Н растворов кислот: соляной, серной, азотной. Отметить медленное взаимодействие на холоду. Нагреть пробирки на маленьком пламени горелки. Наблюдать выделение газа.



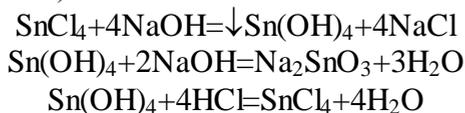
Опыт. В две пробирки внести по 2-4 капли раствора хлорида олова (II). В каждую пробирку добавить по 2-5 капель 2Н раствора едкого натра до образования осадка, не давая избытка. К полученному гидроксиду олова добавить: в первую пробирку 3-5 капель 2Н раствора соляной кислоты, во вторую – столько же 2Н раствора едкого натра. растворы размешать стеклянной палочкой или осторожно встряхивать пробирки в обоих случаях до растворения осадков.



Опыт. Налить в пробирку 1-4 капли воды и опустить в нее два-три кристаллика хлорида олова (II). размешать содержимое стеклянной палочкой до полного растворения кристаллов. К полученному прозрачному раствору добавить еще 5-6 капель воды. Отметить образование осадка хлорида гидроксоолова (II). Прибавлением какого реактива можно уменьшить гидролиз хлорида олова? Проверить свое заключение можно опытом. Что наблюдается?



Опыт. В две пробирки внести по 2-4 капли раствора хлорида Sn (IV) и по 2-4 капли 2Н раствора едкого натра (до выпадения осадка). К полученному осадку добавить в одну пробирку несколько капель соляной кислоты, в другую несколько капель едкого натра (в обоих случаях до растворения осадка).

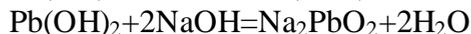
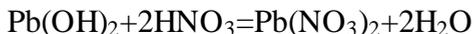
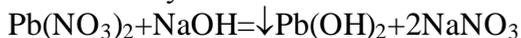


Свинец

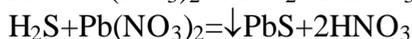
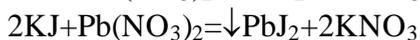
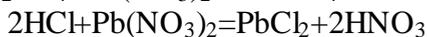
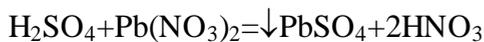
Опыт. В три пробирки поместить по маленькому кусочку свинца и прилить по 5-8 капель 2Н растворов кислот: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью – азотной. Нагреть пробирки маленьким пламенем горелки. Во всех ли пробирках протекает реакция? По охлаждении растворов в каждую пробирку внести по 2-3 капли раствора йодистого калия. В каком случае выпал осадок йодида свинца? На основании опыта сделать вывод, в какой из взятых кислот свинец практически растворяется. Объяснить причину различного отношения свинца кислотам.



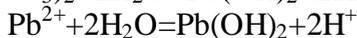
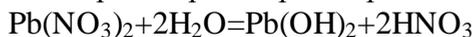
Опыт. В две пробирки поместить по 2-3 капли раствора соли свинца и добывать в каждую по несколько капель 2Н раствора едкого натра до выпадения осадка. Исследовать свойства полученного гидроксида свинца, добавив в одну пробирку несколько капель 2Н раствора едкого натра до выпадения осадка. Исследовать свойства полученного гидроксида свинца, добавив в одну пробирку несколько капель 2Н азотной кислоты, в другую – 2Н раствора едкого натра. Осторожно встряхивать пробирки до растворения осадков в обоих случаях.



Опыт. В четыре пробирки отдельно внести по 2-3 капли 2Н растворов серной и соляной кислот, раствора йодида калия и сероводородной воды. В каждую пробирку добавить по 2-3 капли раствора соли свинца. Отметить образование осадков и их цвет.



Опыт. Опустить в пробирку 2-3 кристаллика нитрата свинца и добавить 4-5 капель воды. Размешать содержимое стеклянной палочкой до полного растворения кристаллов и опустить в раствор синюю лакмусовую бумажку. Что наблюдается? Какая среда в растворе нитрата свинца?

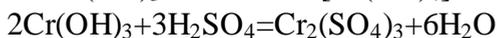


Хром

Опыт. Тщательно разотрите в ступке несколько кристалликов дихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и насыпьте порошок цилиндрическую пробирку на 1/5 ее объема. Пробирку закрепите вертикально в штативе и нагрейте соль на пламени горелки. Горелку оставьте, как только начнется реакция. Отметьте внешний эффект реакции и изменение цвета порошка.



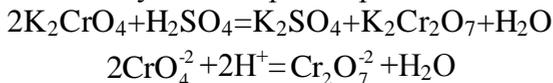
Опыт. В две пробирки налить 3-4 капли раствора соли хрома (III) и 1-2 капли 2Н раствор NaOH. Испытать отношение гидроксида хрома к кислоте и к избытку щелочи, для чего добавлять в одну пробирку по каплям 2Н раствора соляной или серной кислоты, в другую 2Н раствор щелочи до растворения.



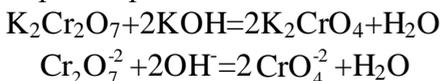
Опыт. В две пробирки поместить по 2-3 капли раствора соли трехвалентного хрома. Прибавлять по каплям в одну пробирку раствор карбоната натрия, в другую суль-

фида аммония до образования осадка.

Опыт. К раствору хромата калия (3-4 капли) прибавлять по каплям 2Н раствор серной кислоты. Отметить окраску взятого и полученного раствора.



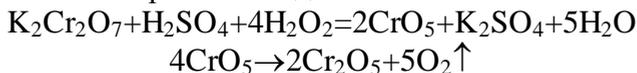
Опыт. К раствору бихромата калия (3-4 капли) прибавлять по каплям раствор щелочи до изменения окраски.



Опыт. К раствору бихромата калия (2-3 капли) прибавить 5-6 капель концентрированной соляной кислоты. Смесь нагреть до перехода оранжевой окраски в зеленую. Отметить выделение газа.

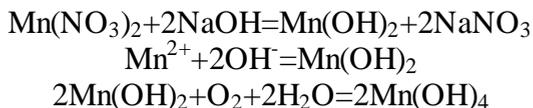


Опыт. К раствору бихромата калия (3-4 капли), подкисленному 2Н раствором серной кислоты (2-3 капли), прибавить 2-3 капли этилового эфира ($\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$). К полученной смеси прилить 2-3 капли 3%-ного раствора перекиси водорода и хорошенько перемешать смесь стеклянной палочкой. Эфир экстрагирует образовавшееся перекисное соединение. Отметить окраску эфирного слоя. Поставить пробирку в штатив и отметить через некоторое время изменение окраска и выделение газа.



Марганец

Опыт. Внести в пробирку 3-4 капли раствора соли двухвалентного марганца и 2-3 капли 2Н раствора щелочи. Каков цвет полученного осадка? Размешать осадок стеклянной палочкой и отметить его побурение вследствие окисления двухвалентного марганца четырехвалентным.

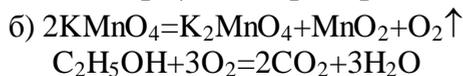
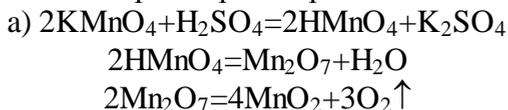


Опыт. Поместить в пробирку одну каплю раствора соли двухвалентного марганца и 5-6 капель 2Н раствора азотной кислоты. Добавить микрошпателем немного висмута натрия NaBiO_3 . как окрашивается раствор? Как изменилась валентность марганца?

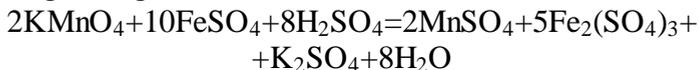


Опыт. В две пробирки внести по 2-3 капли раствора перманганата калия. В одну пробирку добавить 2 капли 2Н раствора серной кислоты, в другую столько же 2Н раствора щелочи. В пробирку с подкисленным раствором перманганата калия добавить 3 капли этилового спирта. Раствор подогреть маленьким пламенем горелки. Отметить изменение окраски.

б) В другую пробирку к щелочному раствору перманганата также добавить 3 капли этилового спирта. Наблюдать постепенное восстановление перманганата, сначала до манганата, а затем двуокиси марганца. Отметить, как при этом изменяется окраска раствора.

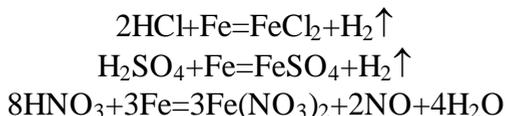


Опыт. В пробирку поместить 3-4 капли раствора перманганата калия и столько же раствора сульфата марганца. Отметить исчезновение фиолетовой окраски. Опустить в пробирку синюю лакмусовую бумажку. Какова среда в полученном растворе?

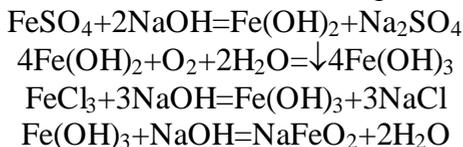


Железо

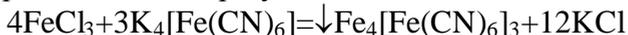
1. В три пробирки внести по 5 капель 2Н растворов кислот: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью – азотной. В каждую пробирку кладут по кусочку железной проволоки. Что наблюдается?



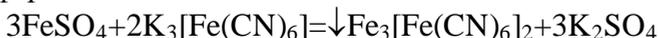
Опыт. В две пробирки внести по 5 капель растворов FeSO_4 и FeCl_3 . На растворы FeSO_4 и FeCl_3 действуют щелочью. Наблюдают изменение гидроксида железа (II) при стоянии на воздухе. Испытывают отношение осадков к разбавленной соляной кислоте и к избытку концентрированной щелочи (нагревание). Напишите уравнение реакций. Какими свойствами обладает гидроксид железа?



Опыт. К нескольким каплям раствора хлорида железа (III) приливают 1-2 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ гексацианоферроата калия. Образуется синий осадок.

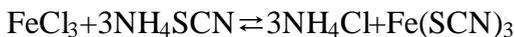


Опыт. К нескольким каплям свежеприготовленного раствора FeSO_4 прибавляют 1-2 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексациано-(III) феррата калия. Наблюдают образование осадка. Напишите уравнение реакции в ионной форме.



Опыт. К нескольким каплям раствора железа (III) приливают 1-2 капли роданида аммония или калия

(NH_4SCN , KSCN).

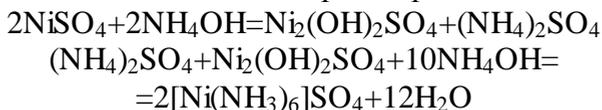


Кобальт и никель

Опыт. К раствору хлорида кобальта (II) прибавляют 3-5 капель хлорида аммония и 6-8 капель раствора аммиака. Образуется розовокрасный раствор комплексного соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ гексаамино-кобальта-хлорида. напишите уравнение реакции в молекулярной ионной форме.



Опыт. К раствору NiSO_4 прибавляют по каплям раствор аммиака. Наблюдают образование зеленого осадка гидроксосульфата никеля. Приливают еще несколько капель аммиака. Как меняется цвет раствора?



Опыт. В пробирку приливают 3-4 капли раствора и 5-6 капель щелочи. Какого цвета выпадает осадок? Меняется ли цвет и состав осадка при стоянии на воздухе? Напишите уравнение реакции.

Опыт. В пробирку приливают 2-3 капли хлорида кобальта и 4-5 капель щелочи. Пробирку нагревают. Добавляют немного пероксида водорода. Перемешивают стеклянной палочкой. Как меняется цвет осадка? Напишите уравнение реакции.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ГЛАВА I

Введение в аналитическую химию

Аналитическая химия, ее задачи и значение

Аналитическая химия представляет собой отрасль химии, предметом которой являются определенные химические составы вещества. Решение задачи о составе неизвестного вещества всегда проходит в 2 этапа:

1. Качественный анализ решает задачу о том, из каких элементов ионов состоит данное сложное вещество.

2. Количественный анализ решает задачу о точных весовых количествах элементов, которые входят в состав данного сложного вещества.

Основой общей теоретической части курса аналитической химии является теория электролитической диссоциации, выражение концентрированного раствора, значения действительных масс и в особенности константа химического равновесия, к гетерогенным процессам (образование осадков, закон мерности реакции, окисление и восстановления и комплекс образований, гидролиз, амфотерность и др.).

Аналитическая химия имеет большое значение как прикладная область знания, т.к. она дает теоретическое знание и практические навыки в дальнейшем.

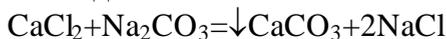
Это дает возможную специальность наиболее рационально вести переработку сырья, предупреждать в возникновении производств брака и нормальную работу аппаратуры. Определение качественного состава сырья, применя-

лись еще в глубокой древности в связи с развитием керамики определяется состав и наличие драгоценных металлов воспроизведение пробирочным методом. Пробирные искусства были известны в древнем Египте, она была также известна в 4-5 веке в Киевской Руси. Развитие количественного анализа как наука сформировалось в 18 веке М.В.Ломоносовым (1711-1765). Впервые применил методы весового анализа при химическом исследовании и доказал один из основных законов: закон сохранения массы вещества. Большую роль в развитии качественного анализа сыграл шведский ученый Бергман, предложивший метод исследования состава вещества путем выделения из растворов группы металлов катионов и положивших тем самым начало применения систематического хода анализа, которое сохраняет свое значение в сегодняшних анализах.

Имеется химический, физический и физико-химический методы анализа.

Химический анализ основан на том, что отдельные части анализируемого вещества при помощи реакций (осаждение, нейтрализация) переводится в состав такого нового вещества, которое можно обнаружить визуально по своим внешним признакам. Известно, что ионы Fe^{+3} с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ дают нерастворимое синего цвета осадок, следовательно, если мы имеем водный раствор какого-либо вещества и проба этого раствора дает образование синего осадка.

1) Выпадение осадка:



2) Растворение осадка:



3) Выделение газообразного вещества и отчетливое изменение раствора.

Химические соединения, при помощи которых осуществляется перевод элементов в состав нового вещества,

называется реактивом, а процесс этого перевода аналитической реакцией.

Физико-химический метод основан на изучении физических свойств анализируемой смеси веществ в целом без химических нарушений этих веществ. Состав реактивов по плотности коэффициента преломления света (рефрактометрия) по величине вращения света. Состав металлов сплавов определяется по их микроструктуре электропроводности.

Периодический закон Менделеева как основа для изучения химико-аналитических свойств элементов

Периодический закон Д.И.Менделеева является теоретической основой всей химии вообще и аналитической химии в частности. Поэтому он имеет для химика-аналитика большое значение. Применение периодического закона в аналитической химии способствует развитию теории и практики этой науки.

Как известно химические свойства атомов и ионов различных элементов обуславливаются их электронным строением, размерами радиусов и зарядом ионов.

Например, при сравнении растворимости гидрооксидов катионов I и II групп периодической системы мы замечаем, что:

1) Гидроксиды щелочных металлов (IA групп) растворимы в воде, причем LiOH отличается наименьшим радиусом образующего его иона (Li) менее растворим, чем гидроксиды остальных щелочных металлов.

2) Гидроксиды щелочноземельных металлов (IIA групп) менее растворимы, чем гидроксиды щелочных металлов, при чем их растворимость понижается от радия, отличающейся наибольшим радиуса иона к бериллию, обладающему и так же как и литий наименьшем радиуса

иона среди катионов остальных металлов. Так же можно судить о растворимости сульфатов, карбонатов, фосфатов и др. свойств металлов. Можно привести и другие примеры взаимосвязи свойств ионов с положением элементов в периодической системе, с их электронной конфигурацией и размерами радиусов ионов.

При разделении катионов на аналитические группы казалось бы естественным распределить их по группам периодической системы элементов. Однако такое деление менее удобно, чем размещение катионов по аналитическим группам, основанное на различии растворимости хлоридов, сульфатов, карбонатов, сульфидов различных элементов. Но если разделить катионы по группам в соответствии с положением элементов в периодической системе, возможно, то разместить по этому признаку анионы оказалось бы невозможно, так как один и тот же элемент, относящийся к группе неметаллов, дает по несколько анионов, характеризующихся различными свойствами, как например, анионы сернистой, серной, сероводородной, тиосерных кислот и т.д. Некоторые элементы, относящиеся к металлам, образуют не один, а несколько типов ионов (в том числе и анионов), отличающихся свойствами: Cr^{+2} , Cr^{+3} , CrO_4^{-2} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, Mn^{+2} , Mn^{+3} , MnO_3^{-2} , MnO_4^{-2} , V^{+2} , V^{+3} , VO_3^{+3} , VO_2^{+2} , $\text{V}_2\text{O}_4^{+4}$, $\text{V}_2\text{O}_7^{+4}$ и т.д. В периодической системе элементы делятся на группы в зависимости от их порядковых номеров, т.е. зарядов их ядер. В аналитической химии принято деление по аналитическим группам. распределение ионов по аналитическим группам основано на отношениях к действию различных реактивов. Между аналитической классификацией ионов и периодической системой Менделеева существует определенная связь. Но аналитическая классификация ионов в принципе отличается от распределения химических элементов по группам периодической системы Менделеева.

Раствор как среда для проведения аналитических реакций

Большинство реакций, используемых при качественном анализе протекает в водных растворах. Процесс растворения всегда сопровождается поглощением или выделением тепла и изменением объема. Исследование растворов позволило установить во многих из них наличие так называемых сольватов, непрочных соединений ионов и молекул растворенных веществ с молекулами растворителей. В водных растворах соединения ионов и молекул растворенных веществ с молекулами воды называют гидратами. При кристаллизации некоторых веществ из водных растворов воды образует с молекулами вещества прочные соединения называемые кристаллогидраты. Например: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и т.д. Воду, принимающую участие в образовании кристаллогидрата, называют кристаллизационной.

При химических взаимодействиях вещества ступают в реакции в строго эквивалентных соотношениях. Между растворенным веществом и растворителем такие соотношения не соблюдаются, однако, каждое вещество, характеризующееся вполне определенной растворимостью в данном растворителе. Растворимость хорошо растворимых веществ принято выражать числом массовых частей веществ, содержащихся в 100 массовых частях.

Электродные потенциалы

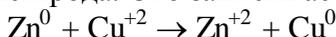
Количество электрической работы, приходящиеся на единицу заряда, затраченное на передвижение бесконечно малого положительного заряда с одной точке к другой, определяется разностью электрических потенциалов между этими двумя точками. Если, заряд выразить в кулонах,

электрическую работу в дж., то разность потенциалов выразится в вольтах.

Знак э.д.с. (электро движущие силы) гальванического элемента, соответствующий схеме:



Э.д.с. по величине и знаку равно электродному потенциалу правого электрода. Это записывается по схеме:



Электродный потенциал – это электронное напряжение, возникающее на границе раздела между электродами гальванического элемента и раствором электролита, в котором они нагружены.

В растворах каждый окислитель находится в равновесии с ее восстановленной формой, а каждый восстановитель с окислительной формой.

Положительный электродный потенциал означает, что данный окислитель имеет более сильные свойства, чем ионы водорода.

Движущую силу окислительно-восстановительной реакции можно вычислить по уравнению В.Нернста:

$$E = E_0 \pm \frac{RT}{nF} \cdot \lg \frac{a_{\text{окис.}}}{a_{\text{восст.}}}$$

Здесь: E – окислительно-восстановительный потенциал;

E_0 – нормальный окислительно-восстановительный потенциал;

R – газовая постоянная, 8,314 дж. (град.моль);

T – абсолютная температура;

F – число Фарадея (96500 к);

n – число электронов;

a – активность атомов.

Подставляя значения R , T , F и переводный коэффициент от натуральных логарифмов к десятичным, получим

(при 23⁰С):

$$E = E_0 + \frac{8,313(273 + 23) \cdot 2,3026}{n \cdot 96500} \cdot \lg \frac{a_{\text{окис.}}}{a_{\text{восст.}}} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{окис.}}}{a_{\text{восст.}}}$$

Реальный потенциал зависит от ионной силы раствора и от потенциала жидкостного соединения между электродом сравнения и исследуемым полужелементами.

Водородный показатель. Ионное произведение воды

Водородный показатель (рН) величина, характеризующая активность или концентрацию ионов водорода в растворах. Водородный показатель обозначается рН. Водородный показатель численно равен отрицательному десятичному логарифму активности или концентрации ионов водорода, выраженной в молях на литр:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

В воде концентрация ионов водорода определяется электролитической диссоциацией воды по уравнению:



$$K = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Пренебрегая незначительной долей распавшихся молекул, можно концентрацию недиссоциированной части воды принять равной общей концентрации воды, которая составляет: $C[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,55$ моль/л.

$$\text{Тогда: } C[\text{H}^+] \cdot C[\text{OH}^-] = K \cdot C[\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,55 = 10^{-14}$$

Для воды и ее растворов произведение концентраций ионов H^+ и OH^- величина постоянная при данной температуре. Она называется ионным произведением воды K и при 25⁰С составляет 10^{-14} .

Постоянство ионного произведения воды дает возможность вычислить концентрацию ионов H^+ если извест-

на концентрация ионов OH^- и наоборот:

$$[\text{H}^+] = C_{\text{H}^+} = \frac{K}{[\text{OH}^-]}; [\text{OH}^-] = C_{\text{OH}^-} = \frac{K}{[\text{H}^+]}$$

Понятия кислая, нейтральная и щелочная среда приобретают количественный смысл. В случае, если $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ эти концентрации (каждая из них) равны $\sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, т.е. $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л и среда нейтральная, в этих растворах $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 7$ и $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = 7$. Если $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л, $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ моль/л – среда кислая; $\text{pH} < 7$. Если $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л, $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ моль/л – среда щелочная; $\text{pH} > 7$. В любом водном растворе $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, где $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$.

Величина pH имеет большое значение для биохимических процессов, для различных производственных процессов, при изучении свойств природных вод и возможности их применения и т.д. Для вычисления pH растворов кислот и оснований следует предварительно вычислить молярную концентрацию свободных ионов водорода или свободных гидроксил ионов.

Концентрация любого иона в моль/л в растворе электролита можно вычислить по уравнению:

$$C_{\text{иона}} = C_{\text{M}} \cdot \alpha \cdot n$$

Где $C_{\text{иона}}$ – молярная концентрация иона в моль/л;

C_{M} – молярная концентрация электролита в моль/л;

α – степень диссоциации электролита;

n – количество ионов данного вида, которое получается при распаде одной молекулы электролита. Если электролит слабый, то значение степени диссоциации может быть определено на основании закона разбавления Освальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис.}}}{C_{\text{M}}}}$$

Тогда,

$$C_{\text{иона}} = C_{\text{M}} \cdot \alpha \cdot n = \sqrt{C_{\text{M}} K_{\text{дис.}}}$$

Чистая вода очень плохо проводит электрический ток, но все же обладает измеримой электропроводностью, которая объясняется небольшой диссоциацией воды на ионы водорода и гидроксила:



или упрощение



Применяя закон действия масс к диссоциации воды, имеем:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{или} \quad K[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Поскольку на ионы диссоциирует небольшая часть воды, то ее концентрацию можно считать неизменной и постоянной. Обозначая $K[\text{H}_2\text{O}]$ через K_B получаем:

$$K_B = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Эта величина показывает, чему равно произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в воде, а потому называется ионным произведением воды.

Установлено, что при 25°C ионное произведение воды $K_B = 10^{-14}$ и при диссоциации воды $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, зная численное значение K_B , можно определить концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов в воде (в моль/л).

В чистой воде при 25°C $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$. Поэтому для указанной температуры:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

При увеличении температуры значение ионного произведения воды возрастает. При 100°C оно достигает величины $5,5 \cdot 10^{-13}$.

Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксила одинаковы, называются нейтральными растворами. При 25°C , как уже сказано, в нейтральных растворах концентрация ионов, как водорода, так и гидроксила равна 10^{-7} г-ион/л. В кислых растворах больше концентрация

ионов водорода, в щелочных – концентрация ионов гидроксила. Но какова бы не была реакция раствора, произведение концентрации ионов водорода и гидроксила остается постоянным.

Если, например, к чистой воде добавить столько кислоты, чтобы концентрация ионов водорода повысилась до 10^{-3} , то концентрация ионов гидроксила понизится так, что произведение $[H^+][OH^-]$ остается равным 10^{-14} . Следовательно, в этом растворе концентрация ионов гидроксила будет:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}$$

Наоборот, если добавить к воде щелочи и тем повысить концентрацию ионов гидроксида, например, до 10^{-5} , то концентрация ионов водорода составит:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

Эти примеры показывают, что если концентрация ионов водорода в водном растворе известна, то тем самым определена и концентрация ионов гидроксила. Поэтому как степень кислотности, так и степень щелочности раствора можно количественно охарактеризовать концентрацией ионов водорода:

Нейтральный раствор $H^+ = 10^{-7}$

Кислый раствор $H^+ > 10^{-7}$

Щелочной раствор $H^+ < 10^{-7}$

Концентрацию ионов водорода и гидроксид ионов можно выражать и в граммах на 1 л раствора. Для этого нужно умножить значение концентрации (в моль/л) на соответствующую массу моля ионов (для ионов водорода на 1, для гидроксид ионов на 17).

Изменение концентрации ионов водорода, а отсюда естественно и концентрации гидроксид ионов, приводит к

изменению кислотности или щелочности среды (в моль/л).



Концентрации ионов водорода, выраженные в молях на 1 л, обычно составляют малые доли единицы. Использование таких чисел не всегда удобно. Поэтому введена особая единица измерения концентрации ионов водорода, называемая водородным показателем и обозначаемая рН. Водородным показателем называется отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода:

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

Таким образом, если например, концентрация ионов водорода $[H^+]$ равна 10^{-5} моль/л, то $\lg 10^{-5} = -5$, а $-\lg 10^{-5} = 5$, значит $pH = 5$.

Примерами перехода от концентрации ионов водорода к водородному показателю могут быть следующие:

$[H^+] = 10^{-7}$	$\lg[H^+] = -7$	$pH = 7,0$
$[H^+] = 10^{-9}$	$\lg[H^+] = -9$	$pH = 9,0$
$[H^+] = 5 \cdot 10^{-3}$	$\lg[H^+] = 0,70 - 3 = 2,30$	$pH = 2,30$
$[H^+] = 3 \cdot 10^{-7}$	$\lg[H^+] = 0,48 - 7 = -6,52$	$pH = 6,52$
$[H^+] = 2$	$\lg[H^+] = 0,30$	$pH = -0,30$

$pH = -\lg[OH^-]$ через логарифм получаем $pH + pOH = pK_{H_2O} = 14$ (при $25^{\circ}C$). Значит для любых растворов следующее соотношение правильно:

$$pH = pK_{H_2O} - pOH = 14 \text{ (при } 25^{\circ}C\text{)}.$$

Аналогично отрицательный десятичный логарифм концентрации гидроксид ионов называется гидроксильным показателем и обозначается рОН. Характер среды, выра-

тиловый оранжевый и фенолфталеин. Лакмус изменяет цвет в интервале рН от 5,0 до 8,0; метиловый оранжевый от 3,1 до 4,4 и фенолфталеин от 8,7 до 10,0.

	кисленный	щелочной	нейтральный
лакмус	красный	синий	бесцветный
фенолфталеин	бесцветный	малиново-красный	бесцветный
метиловый	розовая	оранжево-желтая	желтая

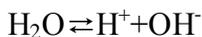
Существует большое число и других, мене распространенных, кислотно-основных индикаторов.

С определением кислотности среды приходится иметь дело на химических предприятиях и в химических лабораториях, в кондитерском и хлебопекарном производстве. В биолого-почвенных лабораториях следят за кислотностью почв. При ее возрастании выше допустимых пределов рекомендуется известковать почвы. В медицине важной характеристикой физиологических растворов, в частности желудочного сока, также является кислотность.

Для многих процессов величина рН имеет большое значение. Так, рН крови человека и животных имеет строго постоянное значение. Растения могут нормально произрастать лишь рН, лежащих в определенном интервале, характерным для данного вида растения. Свойства природных вод, в частности их коррозионная активность, сильно зависят от их рН.

Ионизация воды

Реакции, применяемые в аналитической химии, протекают чаще всего в водных растворах. Вода представляет собой слабый электролит, ионизирующий по уравнению:



Поэтому анализируемый раствор наряду с

ионами растворенных веществ содержит H^+ и OH^- . Степень ионизации воды весьма мало. Так, при $25^{\circ}C$ и 1 литре воды распадается на ион лишь 10^{-7} моль H_2O .

Поскольку из каждой молекулы H_2O при ионизации, получается, по одному H^+ и OH^- , концентрации их в чистой воде равны $H^+=OH^-=10^{-7}$ ион/л.

Процесс распада молекул H_2O на ионы может быть охарактеризован соответствующей константой ионизации.

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K_{\text{равн.}}[H_2O]$$

Преобразуем это уравнение, перенеся величину $[H_2O]$ в правую часть, тогда получаем $[H^+][OH^-]=K_{\text{равн.}}[H_2O]$.

$[H^+][OH^-]$ – величиной постоянной и она называется ионным произведением воды и обозначается K_{H_2O} . Тогда $[H^+][OH^-]=K$ при $25^{\circ}C$ в чистой воде $[H^+]=[OH^-]=10^{-7}$, значит для этой температуры $K_{H_2O}=10^{-7}$, $10^{-7}=10^{-14}$.

Смысл уравнения $[H^+][OH^-]=K$ заключается в следующем. Как бы не изменялась концентрация ионов $[H^+]$ или $[OH^-]$, их произведение во всяком растворе сохраняет приблизительно постоянное значение, равное 10^{-14} при $25^{\circ}C$.

Если прибавить к чистой воде какую-либо кислоту, то увеличится концентрация $[H^+]$ в растворе, сделав ее больше 10^{-7} , и концентрация $[OH^-]$ примерно во сколько же раз уменьшится, и станет 10^{-7} . Тогда в кислом растворе:

$$[H^+]>10^{-7}>[OH^-]$$

Точно так же находим, что в щелочном растворе:

$$[OH^-]>10^{-7}>[H^+]$$

В нейтральных растворах:

$$[H^+]=10^{-7}=[OH^-]$$

Отсюда всякий водный раствор независимо от того, какова его реакция, должна содержать как ионы H^+ , так и ионы OH^- . Поскольку концентрации их обратно пропорциональны $[H^+]=(K_{H_2O}/[OH^-])$. Вместо концентрации H^+

удобнее пользоваться отрицательным логарифмом этой величины, называемым водородным показателем и обозначаемым знаком рН. Тогда $\text{pH} = -\lg(\text{H}^+)$. Наряду с водородным показателем нередко применяют гидроксильный показатель рОН. Тогда $\text{pOH} = -\lg(\text{OH}^-)$.

Буферные системы и его роль в аналитической химии

Если в 1 л чистой воды растворить 0,01 моль HCl , то получится 0,01 л раствор хлористоводородной кислоты, концентрация H^+ в котором составляет 10^{-2} г-моль/л. Следовательно, рН раствора уменьшится при этом с 7 до ≈ 2 .

Точно также не трудно считать, что при растворении в 1 л воде 0,01 моль NaOH рН раствора повысится 7 до ≈ 12 . Значит, введение в чистую воду даже сравнительно малых количеств сильной кислоты или щелочи вызывает весьма резкое изменение рН.

Подобные же изменения рН раствора будут наблюдаться и при замене чистой воды растворами NaCl , KNO_3 , CaCl_2 и других солей, образованных анионами сильных кислот и катионами щелочных и щелочноземельных металлов.

Очень резкое изменение рН происходит также, когда небольшие количества сильной кислоты или щелочи прибавляют к сильно разбавленным растворам сильных кислот и щелочей или к довольно концентрированным растворам слабых кислот и оснований. Так, если к 1 л 10^{-5} М раствора HCl , имеющему $\text{pH} = 5$, прибавить 0,01 моль HCl , то общая концентрация кислоты в растворе станет равной $10^{-5} + 10^{-2} \approx 10^{-2}$ М, и рН раствора изменится до 2, т.е. уменьшится на 3 единицы. При добавлении к 1 л 10^{-5} М раствора HCl 0,01 моль NaOH концентрация в растворе станет равной $10^{-2} - 10^{-5} \approx 10^{-2}$ М. Следовательно, рОН этого раствора

будет ≈ 2 , а $\text{pH} \approx 5$. Значит, от прибавления едкого натра pH раствора в этом случае изменяется на целых 7 единиц.

Совершенно иначе будет изменяться pH при добавлении небольших количеств сильной кислоты или щелочи к смеси слабой кислоты с ее солью. Действительно, если к 1 л смеси, содержащей, например, CH_3COOH и CH_3COONa в концентрациях, равных 0,1 М, прибавить 0,01 моль HCl , то уже нельзя вызывать столь сильного увеличения концентрации в растворе, так как эти ионы уже не останутся свободными, а большая часть их будет связана CH_3COO^- - ионами соли в неионизированные молекулы CH_3COOH .

Поэтому pH раствора хотя и изменится, но относительно мало. Соответствующее вычисление показывает, что понизится с 4,76 до 4,67, т.е. всего на 0,09, в то время как в чистой воде это понижение составит 5 единиц.

Если к 1 л данной смеси прибавить 0,01 моль какой-либо сильной щелочи, то OH^- - ионы ее будут сейчас же связаны H^+ - ионами уксусной кислоты. Однако концентрация H^+ - ионов тоже значительно не изменится, так как соотношение концентрации кислоты и ее соль изменится очень мало. Следовательно, pH раствора изменится мало (повысится с 4,76 до 4,84).

Предположим, наконец, что рассматриваемый раствор разбавляют, например, в 100 раз, казалось бы, что вследствие сильного уменьшения концентрации уксусной кислоты концентрация H^+ - ионов должна тоже сильно уменьшиться. Однако не следует забывать, что с разбавлением раствора соотношение концентраций кислоты и соли остается почти постоянным. Поэтому значение pH остается практически постоянным.

Итак, присутствие в растворе смеси слабой кислоты с ее солью как бы регулирует концентрацию H^+ - ионов в нем, уменьшая влияние всевозможных факторов, изменяющих pH раствора. Подобные смеси получили название

регуляторов или буферных смесей. К буферным смесям принадлежат также смеси слабых оснований с их солями, например, $\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl}$, равно как растворы кислых солей или их смесей с другими кислотами или средними солями ($\text{NaH}_2\text{PO}_4+\text{Na}_2\text{HPO}_4$; $\text{NaHCO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3$ и т.п.).

Наконец, буферным действием обладают растворы сильных кислот и щелочей, если концентрации их достаточно велики. Конечно, механизм буферного действия тут совершенно иной, чем в рассмотренных ранее случаях. Дело в том, что при большой концентрации кислоты или щелочи для сколько-нибудь заметного изменения рН раствора нужно и прибавить их сравнительно много. Прибавление же небольших количеств кислоты или щелочи практически не изменяет рН. Так, прибавив к 1 л 0,1 М раствора HCl 0,01 моль NaOH , понижают концентрацию H^+ до 0,1 – 0,01=0,09 г-ион/л. При этом раствора повысится с 1 до 1,05, т.е. всего на 0,05 единицы.

Значение рН той или иной буферной смеси нетрудно вычислить.

Смеси слабых кислот и их солей. Рассмотрим смесь слабой кислоты CH_3COOH ее солью CH_3COONa . Из уравнения константы ионизации уксусной кислоты определяются значение $[\text{H}^+]$:

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

Но CH_3COOH – кислота слабая и присутствует в растворе главным образом в виде неионизированных молекул. Кроме того, ионизация кислоты сильно подавлено в присутствии соли с одноименным ионом. Поэтому концентрацию неионизированной части кислоты можно принять равной общей концентрации ее в растворе, т.е. $[\text{CH}_3\text{COOH}]\approx C_{\text{кисл}}$.

С другой стороны, соль CH_3COONa диссоциирована полностью, а CH_3COOH – очень мало, поэтому почти все

имеющиеся в растворе анионы CH_3COO^- образуются вследствие диссоциации соли. Поскольку каждая диссоциированная молекула соли дает один CH_3COO^- ион, очевидно, $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_{\text{сол.}}$.

Учитывая сказанное, из приведенного выше уравнения получим:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл.}} \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{сол.}}} \quad (1)$$

Логарифмируя уравнения (1) и меняя знаки на обратные, получим:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{сол.}}} \quad (2)$$

или

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{сол.}}}$$

($\text{p}K_{\text{кисл.}} = -\lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{сол.}}}$ - показатель кислоты).

Смеси слабых оснований и их солей, например: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. В этом случае из уравнения константы ионизации NH_4OH получим:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{NH}_4\text{OH}} \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = K_{\text{осн}} \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{сол}}}$$

Отсюда находим:

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{осн}} - \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{сол}}}$$

$\text{pH} + \text{pOH} = 14$. Следовательно, получим:

$$\text{p} = 14 - \text{pOH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{сол}}}$$

Пример: Вычислить pH буферной смеси.

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, содержащей по 0,1 моль каждого из веществ. Показать как изменяется pH при до-

бавлении к 1 л смеси: а) 0,01 моль HCl; б) 0,01 моль NaOH; в) при добавлении смеси водой в 100 раз.

Решение: Поскольку для уксусной кислоты $pK=4,76$ имеем:

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,76$$

Если к 1 л этой смеси прибавить 0,01 моль HCl, то 0,01 моль CH_3COONa превратится в ранее число молей CH_3COOH . Следовательно,

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,11}{0,09} = 4,67$$

Подобным же образом при добавлении к 1 л раствора 0,01 моль NaOH равное количество молей CH_3COOH будет превращено в CH_3COONa и получим:

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,84$$

Наконец, при разбавлении раствора в 100 раз:

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,001}{0,001} = 4,76$$

Итак, вычисления по формуле (2) подтверждают сказанное выше о способности буферных смесей поддерживать практически постоянный pH при добавлении к ним небольших количеств кислот или щелочей, а также при разбавлении раствора.

Способность буферных смесей поддерживать практически постоянный pH основана на том, что отдельные компоненты их связывают H^+ или OH^- ионы кислот или оснований вводимых в раствор (или образующихся в результате реакции). Конечно, эта способность не безгранична, предел ее зависит от концентрации компонентов буферной смеси.

Например: если к 1 л 0,1 н аммонийной буферной смеси (т.е. смеси, содержащей NH_4OH+NH_4Cl в кон-

центрациях, равных 0,1 н) прибавить больше 0,1 моль HCl или NaOH, то в обоих случаях произойдет весьма резкое изменение рН раствора, так как имеющихся в нем количеств NH_4OH или NH_4Cl не хватит на связывание H^+ или OH^- . При этом в растворе остается избыток прибавленной сильной кислоты или щелочи, что и вызовет резкое изменение рН. Вычисление по формуле (3) и опыт показывают, что довольно значительные рН изменение начинается уже задолго до того момента, когда соответствующий компонент буферной смеси будет полностью израсходован на реакцию.

На основании изменения аммонийных буферных смесей при добавлении щелочи или кислоты можно сделать следующие важные выводы:

1. Всякая буферная смесь практически сохраняет постоянство лишь до прибавления некоторого определенного количества кислоты или щелочи, т.е. обладает определенной буферной емкостью. Буферной емкостью называют то определенное количество сильной кислоты или щелочи определенной концентрации (выраженной в моль/л или г-экв/л), которое можно добавить к буферному раствору, чтобы значение рН его изменилось не более чем на единицу.

2. Максимальная буферная емкость наблюдается у тех растворов, которые содержат равные концентрации слабой кислоты и ее соли, или слабого основания и его соли.

3. Буферная емкость раствора тем больше, чем выше концентрация компонентов буферной смеси.

4. По мере добавления к буферному раствору кислоты или щелочи устойчивость раствора к изменению рН постепенно уменьшаться. Только при достаточно большой емкости буферной смеси сохраниться практическое постоянство рН раствора. Другими словами, нужно, чтобы компоненты буферной смеси присутствовали в растворе в

подходящих, достаточно больших концентрациях.

Наиболее употребительны следующие буферные смеси:

Название	Состав	pH
Формиатная	смесь $\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$	3,8
Бензоатная	смесь $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$	4,2
Ацетатная	смесь $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	4,8
Аммонийная	смесь $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	9,2

Буферные растворы широко применяются в аналитической химии. Аммонийный буфер используется для отделения BaCO_3 и CaCO_3 от ионов магния и осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ ацетатный буферный раствор для осаждения ионов Zn^{+2} сероводородом и т.д. На практике применяется буферные растворы с общей концентрацией составных частей его в пределах от 0,05 н до 0,1 н.

Кислотно-щелочная классификация катионов

Группы	Катионы	Групповой реактив	Характеристика
I	K^+ Na^+ NH_4^+	отсутствует	Раствор K^+ , Na^+ NH_4^+
II	Ag^+ Hg^{+2} Pb^{+2}	2N HCl	Осадок AgCl PbCl_2
III	Ba^{+2} Sr^{+2} Ca^{+2}	2N H_2SO_4	Осадок BaSO_4 , CaSO_4
IV	Al^{+3} Cr^{+3} Sn^{+2} Sn^{+4} Al^{+3} As^{+5}	4N NaOH или KOH	Раствор AlO_2^- CrO_2^- ZnO_2^{2-}

Группы	Катионы	Групповой реактив	Характеристика
V	Fe ⁺³ Fe ⁺² Mg ⁺² Be ⁺² Mn ⁺² Sb ⁺³ Sb ⁺⁵	Избыток 25% раствора NH ₄ OH	Осадок Fe(OH) ₃ Mg(OH) ₂ Mn(OH) ₂
VI	Cu ⁺² Co ⁺² Ni ⁺² Hg ⁺² Cd ⁺²	Избыток 25% раствора NH ₄ OH	Раствор [Cu(NH ₃) ₄] ⁺² [Ni(NH ₃) ₆] ⁺² [Co(NH ₃) ₆] ⁺²

Химический метод анализа

Химический анализ проводится «мокрым» или «сухим» путем. Они обычно происходят между ионами, следовательно, при качественном анализе эти ионы происходят между анионами, т.е. они распадаются на катионы и на отрицательные заряженные анионы, следовательно, практически при исследовании этих реакций открываются неэлементы, а образованные им ионы, поэтому качественный анализ разделяется на анализ катионов и анионов, на основании чего определяется состав вещества в целом.

«Сухой» путь анализа используется как вспомогательный при геологических исследованиях определения состава металла и руд. Вещества испытывают на способности окрашивать пламени горелки и летучесть, в зависимости от того в каких количествах берется провод того или иного вещества. Различают 4 вида химического анализа:

1. макроанализ (0,4 гр.) – берется вещество и готовится раствор 0,5 – 1 мл.

2. микроанализ – пробы вещества берется в 100 раз меньше.

3. ультрамикроскопический – в 1000 раз

ше, чем в макроанализе.

Аналитическая реакция выполняется на фильтрованной бумаге. Этот способ – капельный.

4. полумикроанализ занимает промежуточное положение между макро и микро методами.

1) Метод анализа. Систематический ход анализа реакция – уточненная система реакции разделения и обнаружения ионов выполняется в строго определенной последовательности. Сначала идет разделение сложных смесей ионов на отдельные группы, а затем внутри этих групп открывается каждый вид в отдельности.

Анализ проводится в любой последовательности, без мешающих ионов.

Дробный метод. Характерная реакция – реакция, которая с данным видом ионов образует продукты с особо характерными внешними признаками: цвет осадка, выделения газообразного вещества. Реактивы

2) Селективные или избирательные реактивы.

3) Специфическая реакция – реакция, которая свойственна только одному виду ионов, входящих в состав сложного вещества.

Систематический и дробный анализ

Методы качественного анализа делятся на химические, физико-химические и физические.

Физические методы основаны на изучении физических свойств анализируемого вещества. К этим методам относятся спектральный, рентгеноструктурный, масс-спектрометрический анализы и др.

В физико-химических методах течение реакции фиксируется измерением определенного физического свойства исследуемого раствора. К этим методам относятся полярография, хроматография и др.

К химическим методам относятся методы, основанные на использовании химических свойств исследуемых веществ.

Большинство аналитических реакций недостаточно специфично и дает сходный эффект с несколькими ионами. Поэтому в процессе анализа приходится прибегать к отделению ионов друг от друга. Таким образом, открытие ионов проводится в определенной последовательности. Последовательное разделение ионов и их открытие носит название систематического хода анализа.

Систематический ход анализа основан на том, что сначала с помощью групповых реактивов разделяют смесь ионов на группы и подгруппы, а затем уже в пределах этих подгрупп обнаруживают каждый ион характерными реакциями. Групповыми реагентами действуют на смесь ионов последовательно и в строго определенном порядке.

В ряде случаев прибегают не к систематическому разделению ионов, а к дробному методу анализа. Этот метод основан на открытии ионов специфическими реакциями, проводимыми в отдельных порциях исследуемого раствора. Так, например, ион Fe^{2+} можно открыть при помощи реактива $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутствии любых ионов.

Так как специфических реакций немного, то в ряде случаев мешающее влияние посторонних ионов устраняют маскирующими средствами. Например, ион Zn^{2+} можно открыть в присутствии Fe^{2+} при помощи реактива $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, связывая мешающие ионы Fe^{2+} гидротартаратом натрия в бесцветный комплекс.

Дробный анализ имеет ряд преимуществ перед систематическим ходом анализа: возможность обнаруживать ионы в отдельных порциях в любой последовательности, а также экономия времени и реактивов.

Но так как специфических реакций немного и мешающее влияние многих ионов нельзя устранить маски-

рующими средствами, в случае присутствия в растворе многих катионов из разных групп прибегают к систематическому ходу анализа, открывая лишь некоторые ионы дробным методом.

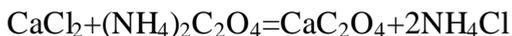
Специфические реакции позволяют обнаруживать ион в отдельной порции анализируемого раствора, не считаясь с присутствием других ионов. При этом последовательность обнаружения ионов может быть произвольной.

Дробным анализом называют обнаружение ионов с помощью специфических реакций в отдельных порциях анализируемого раствора, производимое в любой последовательности.

Дробный анализ применяют агрохимические и заводские лаборатории, особенно в тех случаях, когда состав исследуемого материала достаточно хорошо известен и требуется только проверить отсутствие некоторых примесей. Если же используемые реакции не специфичны, а мешающее действие посторонних ионов устранить не удается, то проведение дробного анализа невозможно. В этом случае применяют систематический ход анализа.

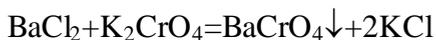
Систематическим ходом анализа – называется определенная последовательность выполнения аналитических реакций, при которой каждый ион обнаруживают после того, как будут обнаружены и удалены другие ионы, мешающие его обнаружению.

Допустим, что раствор нужно испытывать на присутствие катиона Ca^{2+} , но в нем одновременно может содержаться и ион Ba^{2+} . Катион Ca^{2+} принято обнаруживать в виде оксалата:



Эта реакция достаточно чувствительна, но не специфична, так как оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ дает белый кристаллический осадок не только с Ca^{2+} , но также с Ba^{2+} и

некоторыми другими ионами. Поэтому прежде чем обнаруживать катион Ca^{2+} , необходимо проверить, присутствует ли в растворе мешающий ион Ba^{2+} . Последний можно обнаружить в отдельной порции раствора, действуя хроматом калия, с которым Ba^{2+} дает характерный желтый осадок:



Присутствие иона Ca^{2+} не мешает обнаружению иона Ba^{2+} этой реакцией, так как хромат кальция Ca_2CrO_4 хорошо растворим в воде (выпадает в осадок только из очень концентрированных растворов солей кальция).

Дальнейший ход анализа зависит от результата проведенного испытания. Если окажется, что ион Ba^{2+} отсутствует, то в другой порции раствора можно обнаруживать катион Ca^{2+} , действуя оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Если же катион Ba^{2+} присутствует, то прежде чем обнаруживать Ca^{2+} , следует полностью удалить из раствора ионы Ba^{2+} . Для этого на весь раствор действуют избытком хромата калия K_2CrO_4 (или дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), убеждаются, что ионы Ba^{2+} полностью осаждены в виде хромата бария BaCrO_4 и, отделив осадок, беспрепятственно обнаруживают катионы Ca^{2+} .

Следовательно, в систематическом ходе анализа применяют не только реакции обнаружения отдельных ионов, но также и реакции отделения их друг от друга.

Разделение ионов чаще всего основывается на различной растворимости аналогичных солей (например, BaCrO_4 и CaCrO_4). Иногда в этих целях используют и различную летучесть соединений. Так, отделение катиона NH_4^+ от ионов Na^+ , K^+ и Mg^{2+} осуществляют выпариванием раствора и прокаливанием сухого остатка. При этом непрочные соли аммония разлагаются, улетучиваются, и соединения Na^+ , K^+ и Mg^{2+} освобождаются от мешающих примесей этих солей, отделяя один ион от другого, нужно

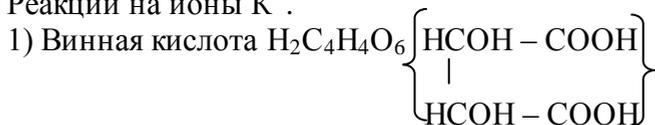
внимательно следить за полнотой этого разделения, без которой результаты анализа будут ошибочными. Например, при неполном удалении иона NH_4^+ можно в дальнейшем «переоткрыть» K^+ и Na^+ , так как с реактивами на эти катионы взаимодействуют и соли аммония. Полноту удаления мешающего иона проверяют в каждом случае специальной пробой. Систематический анализ не следует противопоставлять дробному: эти методы взаимно дополняют друг друга. Каждый из них имеет свою область применения.

ГЛАВА II

I группа катионов

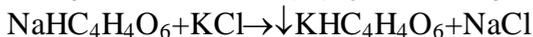
К первой аналитической группе относятся катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Калий и натрий – щелочные металлы, входят в первую группу периодической системы Д.И.Менделеева. они имеют законченные 8-и электронные и внешние слои. Гидроксилы калия и натрия – сильные щелочи, которые в водных растворах полностью ионизированы. Соли калия и натрия образованы слабыми кислотами, подвергаются гидролизу, и растворы их имеют $pH > 7$. Соли же их образованные сильными кислотами, не подвергаются гидролизу, и растворы их имеют нейтральную среду. Раствор аммиака в воде гидроксил аммония NH_4OH слабое основание соли, образованные им и сильными кислотами подвергаются гидролизу, и растворы их имеют $pH < 7$. В отличие от солей калия и натрия соли аммония разлагаются при нагревании и поэтому могут быть удалены прокаливанием. Это свойство солей аммония используется для удаления катионов NH_4^+ при анализе смеси катионов 1-ой группы. Большинство солей и гидроксидов катионов 1-ой аналитической группы хорошо растворимы в воде. В связи с этим группового ряда, осаждающего одновременно все 3 катиона данной не имеется. Поэтому определение катионов 1-ой группы основано на избирательных и специальных реакциях. Соли катионов 1-ой группы в водных растворах бесцветны.

Реакции на ионы K^+ .



двухосновная кислота и соль ее – кислый винный натрий - осаждают ионы K^+ в нейтральной среде в виде

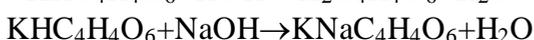
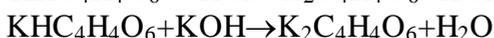
мелких кристаллов гидротартарата К.



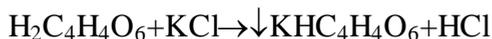
или ионной формулой $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{K}^+ \rightarrow \downarrow \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$

Гидротартарата К белый кристаллический осадок, хорошо растворяется в минеральных кислотах и щелочах, но плохо растворяются в воде и в органических кислотах (уксусной, муравьиной).

Однако повышение температуры значительно увеличивает растворимость гидротартарата калия и в воде, и в органических кислотах. При растворении его образуется винная кислота (в минеральных кислотах), а в щелочах – средняя соль или двойная соль этой кислоты, которая в воде хорошо растворяется.



В связи с тем, что при взаимодействии ионов K^+ с винной кислотой образуется свободная минеральная кислота и создается кислая среда. Эту реакцию надо проводить в присутствии CH_3COONa , вступая в обменное разложение с образующейся минеральной кислотой, нейтрализует ее, создает уксуснокислую среду, где $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ не растворим.



$\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$ или суммарно (1)

Итак: реакцию ввести на холоду и в нейтральной среде. Из очень разбавленных растворов солей K^+ осадок не образуется. Поэтому стеклянной палочкой протереть стенку пробирки и механический отрыв частичек увеличивается.

2) Кобальтинитрит натрия – $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – с катионами K^+ образует желтый кристаллический осадок двойной комплексной соли и кобальтинитрита калия-натрия.



$\downarrow \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – осадок в слабых кислотах нерастворим. Поэтому можно воспроизводит в слабокислой среде. В щелочной среде нельзя: т.к. кобальтинитрит натрия вступает в реакцию с щелочью разлагается на темно-бурый осадок гидрата окиси кобальта:



Реакция довольно чувствительная. Применяется свежеприготовленный реактив. Этот реактив с ионами NH_4^+ тоже дает аналогичное соединение. Поэтому NH_4^+ мешающий ион – удаляется.

3) Окрашивание пламени фиолетового цвета.

Реакции на ионы Na^+

1) Дигидроантимонат калия или дигидростиббат $\text{K} - \text{KH}_2\text{SbO}_4$ – с катионами Na^+ в нейтральных и слабощелочных растворах образует белый кристаллический осадок $\downarrow \text{NaH}_2\text{SbO}_4$



С повышением температуры, растворимость осадка увеличивается.

Осадок в щелочах не растворяется, а с минеральной кислотой вступает в химическую реакцию с образованием ортосурьмянной кислоты, которая сразу разлагается с выделением в метасурьмянной кислоте в виде осадка (аморф.):



Соблюдать следующие условия:

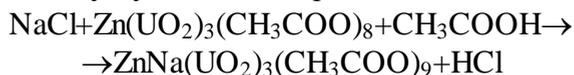
1. Концентрация ионов Na^+ должна быть достаточно велика.

2. Проводить на холоду.

3. Раствор должен быть нейтральным или слабощелочным.

4. Должен отсутствовать мешающие ионы.

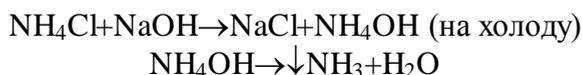
2) $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ – образует труднорастворимый зеленовато-желтый осадок цинк-натрий-уронил-ацетат $ZnNa(UO_2)_3(CH_3COO)_9$. Осадок разлагается с минеральными кислотами, щелочами. Проводится реакция в нейтральной или уксуснокислой среде:



3) Если платиновую проволоку смочить раствором соли натрия, внести в пламя горелки, пламя приобретает интенсивно желтую окраску.

Реакции на ионы NH_4^+

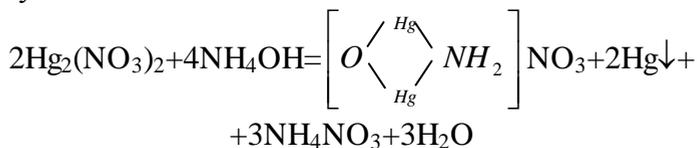
1) Едкие щелочи NaOH и KOH взаимодействуют с солями аммония с образованием гидрата окиси аммония, который при нагревании легко разлагается выделением газообразного аммония:



Выделившийся при этом $\downarrow NH_3$ можно обнаружить по:

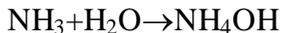
а) запаху;

б) почернение бумажки, смоченной азотнокислой ртутью, которое обуславливается выделением металлической ртути:

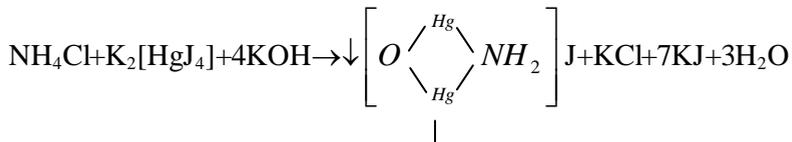


в) изменение цвета красной лакмусовой

мажки на синюю, которое обусловлено щелочными свойствами NH_4OH :



2) Реактив Нesslerа с галогенами NH_4^+ образует кирпично-бурый осадок ↓ оксидимеркурий аммония йодида.



Эта реакция очень чувствительна при незначительных следах NH_4^+ можно обнаружить.

Анализ смеси катионов I группы:

1) Определение NH_4^+ - к части раствора (получаемому) прибавить реактив Нesslerа. Образуется красно-бурый осадок.

2) Удаление иона NH_4^+ - если обнаружить NH_4^+ , то весь раствор налить в фарфоровую чашку, упарить досуха, прокалывать до прекращения «белого дыма». Затем проверить полноту удаления NH_4^+ реактивом Нesslerа и полученный сухой остаток растворить в 3-4 мл. дистиллированной воде для определения ионов K^+ и Na^+ .

3) Определения иона K^+ - к части раствора, приготовленного во 2-ом пункте, прибавить гексонитрокобальти Na. Образование желтого осадка указывает а присутствие ионов K^+ .

4) Определение иона Na^+ - к другой части раствора прибавить антимоанат калия KH_2SbO_4 . Образование белого осадка указывает на присутствие ионов Na.

ГЛАВА III

II группа катионов

Катионы серебра, свинца и одновременно ртути образуют осадки со всеми минеральными кислотами (кроме азотной), их солями и щелочами. Поэтому все реакции этих катионов с указанными кислотами и щелочами являются групповыми реакциями. Однако, из всех реактивов, соляная кислота образует труднорастворимые осадки с катионами Pb^{+2} , Ag^+ , Hg_2^+ , а остальными катионами химически не взаимодействуют.

Следовательно, соляная кислота является групповым реактивом. Имеется ряд отличительных признаков, при помощи которых можно отдельно открыть этих катионов.

а) Hg_2^+ - в отличии от Pb^{+2} , Ag^+ образует черного цвета осадок.

б) растворимость хлорида, бромида и йодида свинца в воде увеличивается в 2 раза каждые 20^0 повышения температуры, в то время, как растворимость Ag и Hg почти не изменяется.

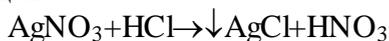
в) все осадки солей свинца под действием щелочей, образуя плюмбиты, переходят в раствор, а осадки Ag и Hg не растворяются.



г) все нерастворимые соли серебра, в отличие от Pb^{+2} , Hg при взаимодействии NH_4OH образуют комплексные соединения и переходят в раствор:



Разбавленная HCl со всеми катионами образует белый осадок хлоридов:



Влияние одноименных ионов на растворимость. Солевой эффект

Согласно правилу произведения растворимости в тот момент, когда произведение активности ионов (ионное произведение) малорастворимого электролита достигает значения его произведения растворимости при данной температуре, раствор становится насыщенным относительно этого электролита.

Если ионное произведение меньше произведения растворимости – раствор ненасыщен.

Если же ионное произведение превысит произведение растворимости, раствор станет пересыщенным и из него рано или поздно выделится часть растворенного вещества в виде твердой фазы (осадка).

Когда ионное произведение становится равным произведению растворимости, обе скорости – растворения и осаждения – выравниваются.

Для AgCl находим:

1. $[\text{Ag}^+ \text{ и } \text{Cl}^-] < \text{ПР}_{\text{AgCl}}$ – ненасыщенный раствор;
2. $[\text{Ag}^+ \text{ и } \text{Cl}^-] = \text{ПР}_{\text{AgCl}}$ – насыщенный раствор;
3. $[\text{Ag}^+ \text{ и } \text{Cl}^-] > \text{ПР}_{\text{AgCl}}$ – пересыщенный раствор.

Ненасыщенный раствор какого-либо электролита можно сделать насыщенным и даже пересыщенным, прибавляя к нему электролит с одноименным ионом.

Действительно, если к ненасыщенному раствору AgCl прибавить немного HCl или KCl , то ионное произведение, бывшее сначала меньше, постепенно достигнет и наконец превысит его. В соответствии с этим раствор из ненасыщенного превратится в насыщенный и затем в пересыщенный.

Из сказанного следует, что растворимость малорастворимых электролитов понижается при введении в их раствор каких-либо сильных электролитов с одноименным ионом.

Образование осадков

Если произведение концентраций ионов (ионное произведение) труднорастворимого электролита меньше его произведения растворимости, раствор является ненасыщенным. В тот момент, когда ионное произведение достигает величины ПР данного электролита, раствор станет ненасыщенным относительно этого электролита. Ясно, что если ионное произведение превысит величину ПР, раствор станет пересыщенным и начнется выпадение осадка.

а) $C_{\text{Ag}^+} C_{\text{Cl}^-} < \text{ПР}_{\text{AgCl}}$ = ненасыщенный раствор;

б) $C_{\text{Ag}^+} C_{\text{Cl}^-} = \text{ПР}_{\text{AgCl}}$ = насыщенный раствор;

в) $C_{\text{Ag}^+} C_{\text{Cl}^-} > \text{ПР}_{\text{AgCl}}$ = пересыщенный раствор.

Осадок образуется в том случае, когда произведение концентраций ионов малорастворимого электролита начнет превышать величину произведения растворимости электролита при данной температуре.

Когда ионное произведение станет равным величине ПР, выпадение осадка прекращается. Зная объем и концентрацию смешиваемых растворов, можно рассчитать, будет ли выпадать осадок образующейся соли.

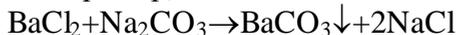
Из сказанного выше можно сделать ряд выводов:

1. Труднорастворимый электролит с достаточно большой величиной ПР нельзя выделить в осадок из разбавленных растворов. Например, осадок PbCl_2 не будет выпадать при смешении равных объемов 0,1 М растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и NaCl .

2. Растворимость труднорастворимых электролитов понижается в присутствии других сильных электролитов, имеющих одноименные ионы. Если к ненасыщенному раствору BaSO_4 прибавлять понемногу раствор сульфата натрия, то ионное произведение, бывшее сначала меньше

PP_{BaSO_4} ($PP_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$), постепенно достигнет и превысит его. Начнется выпадение осадка.

3. Часто более полного осаждения употребляют избыток осадителя. Например, осаждает соль $BaCO_3$:



После прибавления эквивалентного количества CO_3^{2-} в растворе остаются ионы Ba^{2+} , концентрация которых обусловлена величиной PP . повышение концентрации ионов CO_3^{2-} , вызванное прибавлением избытка осадителя (Na_2CO_3), повлечет за собой соответственное уменьшение концентрации ионов Ba^{2+} в растворе, т.е. увеличит полноту осаждения этого иона.

Однако, большого избытка осадителя следует избегать по ряду причин (образование комплексных солей, кислых солей и пр.).

На практике обычно употребляют избыток осадителя.

Произведение растворимости. Образование и растворение осадков. Условия протекания реакции обмена.

Преращения малорастворимых электролитов

При изучении и следующих групп катионов мы встретимся с многочисленными случаями осаждения отдельных ионов и целых групп ионов в виде малорастворимых соединений. Чтобы сознательно управлять этой важнейшей операцией качественного анализа, необходимо ознакомиться с теорией процесса осаждения, а также с теорией обратного процесса – растворения осадков.

При растворении твердого тела в воде растворение прекращается, когда получается насыщенный раствор, т.е. когда между растворяемым веществом и находящимся в растворе молекулами того же вещества установится равновесие. При растворении электролита, например, соли, в

раствор переходят не молекулы, а ионы; следовательно, и равновесие в насыщенном растворе устанавливается между твердой солью и перешедшими в раствор ионами. например, в насыщенном растворе сульфата кальция устанавливается равновесие:



Константа равновесия для этого процесса выразится уравнением:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4]}$$

Знаменатель дроби – концентрация твердой соли – представляет собою постоянную величину, которую можно ввести в константу. Тогда, обозначая

$$K[\text{CaSO}_4] = K'$$

Получим:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K'$$

Таким образом, в насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре. Эта величина количественно характеризует способность электролита, и обозначают буквами ПР. заменив K' на $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}$, получим

$$\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

Численное значение произведения растворимости электролита не трудно найти, зная его растворимость. Например, растворимость сульфата кальция при 20°C равна $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Это значит, что в насыщенном растворе концентрация каждого из ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} равна $1,5 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л. Следовательно, произведение растворимости этой соли:

$$\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (1,5 \cdot 10^{-2})^2 = 2,25 \cdot 10^{-4}$$

В тех случаях, когда электролит содержит два или не-

сколько одинаковых ионов, концентрации этих ионов при вычислении величины произведения растворимости, должны быть возведены в соответствующие степени. Например:

$$\text{ПР}_{\text{PbJ}_2} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{J}^-]^2$$

Пример 2. Растворимость AgCl (при 20°C) равна $1,86 \cdot 10^{-3}$ г/л. Вычислить произведение растворимости.

Вычислим молярную растворимость AgCl .

$$M = \frac{0,00186}{M_p, \text{AgCl}} = \frac{0,00186}{143,5} = 0,000013 = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Концентрация каждого из ионов (г-ион/л) в растворе численно равна общей молярной концентрации соли в насыщенном растворе, получим:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = X = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = X \cdot X = X^2 = (1,3 \cdot 10^{-5})^2 = 1,69 \cdot 10^{-10}$$

Для вычисления растворимости соли в г/л нужно молярную растворимость умножить на молярную массу соли.

Согласно правилу произведения растворимости, в тот момент, когда произведение малорастворимого электролита достигнет величины произведения растворимости при данной температуре, раствор становится насыщенным относительно этого электролита.

Если ионное произведение меньше произведения растворимости, раствор ненасыщен.

Если же ионное произведение превысит произведение растворимости, раствор станет пересыщенным и из него рано или поздно выделиться часть растворенного вещества в виде твердой фазы (осадка).

Действительно, увеличение концентрации ионов электролита вызывает увеличение скорости осажденных ионов его на поверхности твердой фазы. Когда ионное произведение становится равным произведению растворимости, обе скорости – растворения и осаждения – выровни-

ваются. Если же ионное произведение увеличится еще больше и превысит произведение растворимости, то скорость осаждения будет больше скорости растворимости и из раствора выделится осадок.

Если вместо AgCl взять более растворимую соль, например, хлорат калия KClO_3 , то действие одноименного иона проявится нагляднее. Так, если к насыщенному раствору KClO_3 прибавлять понемногу при непрерывном перемешивании концентрированный раствор или NaClO_3 , то через некоторое время выпадает белый кристаллический осадок KClO_3 .

Таким образом, в полном соответствии с правилом произведения растворимости растворимость KClO_3 в присутствии KCl или NaClO_3 оказывается меньше, чем в чистой воде. То же наблюдается и в других аналогичных случаях.

Опыт показывает, однако, что не только соли с одноименным ионом, но и соли не имеющие такого иона, влияют на растворимость электролитов. Однако, при этом растворимость обычно повышается. Описанное явление называется «солевым эффектом». Например, растворимость PbSO_4 в присутствии KNO_3 , NaNO_3 и других солей повышается и притом тем сильнее, чем больше концентрация соответствующей соли.

Поскольку с KNO_3 или NaNO_3 не вводятся ионы, связывающие Pb^{2+} или SO_4^{2-} (так как $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и K_2SO_4 сильные электролиты) повышение растворимости не может быть объяснено с позицией правила произведения растворимости в его упрощенной форме $[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{IP}_{\text{c-PbSO}_4}$.

Действительно, величина $\text{IP}_{\text{a-PbSO}_4}$ в данном уравнении строго постоянно. Коэффициенты активности $f_{\text{Pb}^{2+}}$ и $f_{\text{SO}_4^{2-}}$ при введении в раствор каких угодно ионов обычно

уменьшаются вследствие возрастания ионной силы раствора. Из точного уравнения видно:

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \cdot f_{\text{Pb}^{2+}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} = \text{ПР}_{\text{a-PbSO}_4}$$

Оттуда получится:

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{\text{ПР}_{\text{a-PbSO}_4}}{f_{\text{Pb}^{2+}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

Поэтому произведение, а следовательно и растворимость, сульфата свинца должны увеличиваться.

Физическая причина повышения растворимости ясна: естественные в своих движениях межоионными силами ионы Pb^{2+} и SO_4^{2-} реже сталкиваются с поверхностью кристаллов PbSO_4 при введении в раствор KNO_3 или NaNO_3 . В результате процесс перехода Pb^{2+} и SO_4^{2-} в раствор оказывается более интенсивным, чем процесс их осаждения, затем равновесие устанавливается при новой, большей концентрации ионов в растворе: растворимость PbSO_4 увеличится.

Так как коэффициенты активности ионов уменьшаются и тогда, когда в раствор вводятся электролиты с одноименным ионом, солевой эффект должен проявляться и в этом случае. Однако он обычно маскируется противоположным влиянием одноименного иона на растворимость и потому при качественном рассмотрении явления его можно не принимать во внимание. Количественно понижение растворимости благодаря наличию солевого эффекта обычно оказывается меньше, чем это соответствует правилу произведения растворимости в его упрощенной форме.

Правило произведения растворимости позволяет предвидеть влияние одноименных ионов на растворимость осадков. Особенно полезно применять это правило в тех случаях, когда осадок образуется или растворяется в ре-

зультате химической реакции.

Предположим, смешивают раствор соли свинца с любым растворимым хлоридом, например, NaCl. При этом Pb^{2+} ионы сталкиваются с Cl⁻ ионами, и становится возможным образование осадка $PbCl_2$. Однако будет ли осаждение хлорида свинца происходить в действительности, зависит от того, окажется ли раствор пересыщенным относительно этой соли. Пересыщенным же он окажется только в том случае, если произведение концентраций Pb^{2+} и Cl⁻ превысит значение PP_{PbCl_2} , равное $\approx 1,6 \cdot 10^{-5}$ (при 25⁰C). Следовательно, можно предвидеть, будет или не будет выпадать осадок той или другой соли при заданных условиях осаждения.

Обобщая все сказанное, можно сделать следующий вывод: осадок любого малорастворимого электролита образуется лишь в том случае, если произведение активности его ионов в растворе превысит его произведение растворимости PP при данной температуре.

Рассмотренные примеры показывают, как правило, произведение растворимости используется при решении различных вопросах, связанных с осаждением ионов в виде малорастворимых соединений. Но не менее полезно и при решении противоположной задачи, столь же важной для анализа, т.е. при нахождении условий, необходимых для перевода малорастворимых осадков в раствор.

Предположим, растворяют осадок $Mg(OH)_2$ для того, чтобы обнаружить Mg^{2+} в растворе. Раствор, соприкасающийся с этим осадком, насыщен относительно $Mg(OH)_2$, а это значит, что ионное произведение $[Mg^{2+}][OH^-]^2$ равно $PP_{Mg(OH)_2}$, т.е. при 25⁰C.

Если в этот раствор добавляют немного какой-либо кислоты, то ионы водорода кислоты связывают имеющиеся в растворе ионы гидроксидов в неионизированные молекулы H_2O и в результате ионное произведение

$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ становится меньше $\text{PP}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$. Раствор делается ненасыщенным относительно гидроокиси магния и осадок ее растворяется, т.е. в раствор поступают Mg^{2+} и OH^- .

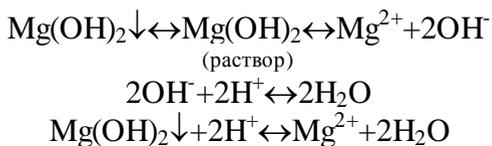
Это будет очевидно продолжаться до тех пор, пока ионное произведение $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ снова не достигнет величины $\text{PP}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$, после чего установится равновесие. Но если прибавление кислоты продолжать, то равновесие будет все время нарушаться и все новые и новые количества осадка растворятся.

Итак, для того, чтобы растворить какой-либо осадок, нужно связывать один из отдаваемых им в раствор ионов, действуя таким ионом, который образует с ним малодиссоциированное соединение или газообразное вещество.

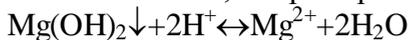
К такому же выводу можно прийти на основании следующих соображений: поскольку ионное произведение $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ должно сохранять при равновесии приблизительно постоянное значение, равное $\text{PP}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$, всякое изменение концентрации одного из ионов в растворе повлечет за собой изменение концентрации другого иона. Так, для того чтобы понизить концентрацию Mg^{2+} , т.е. сделать осаждение его более полным, необходимо действовать избытком осадителя, т.е. увеличить концентрацию OH^- .

Наоборот, если задача в том, чтобы повысить концентрацию Mg^{2+} в растворе, т.е. растворить осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ следует концентрацию OH^- понизить, связав их в неионизированные молекулы какого-либо слабого электролита.

Реакция, происходящая при действии на $\text{Mg}(\text{OH})_2$ кислот, может быть представлена следующими уравнениями:

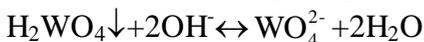


Подобным же образом и другие малорастворимые основания растворяются в кислотах, например:



Ионы OH^- можно также связывать путем введения в раствор NH_4^+ , причем образуется мало ионизированное соединение NH_4OH .

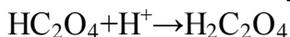
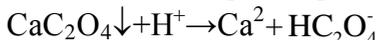
Малорастворимые в воде кислоты можно, очевидно, растворять, связывая отдаваемые ими в раствор H^+ ионы OH^- ионами какой-либо щелочи, например:



Малорастворимые соли слабых кислот растворяются в кислотах вследствие того, что H^+ ионы кислоты связывают анионы соли в неионизированные молекулы слабой кислоты, например:



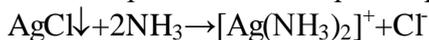
Точно так же осадок CaC_2O_4 растворяется в кислотах:



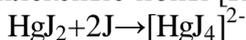
Наоборот, малорастворимые соли сильных кислот, например: BaSO_4 , SiSO_4 , AgCl , AgJ и другие, в кислотах не растворяются, так в этом случае не может образоваться малоионизированные соединения.

Во всех рассмотренных случаях причиной связывания ионов при растворении осадков, было образование неионизированных молекул какого-либо слабого электролита (воды, слабых кислот, NH_4OH и т.п.). Но связывание ионов может происходить и в результате образования достаточно прочных комплексных ионов, что также является причиной растворения осадков. Например, хлорид серебра нерастворим в кислотах, но он очень легко растворяется в водном растворе аммиака, так как Ag^+ ионы, отдаваемые в водном растворе осадков, связываются молекулами NH_3 с

образованием комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Понижение концентрации Ag^+ вызывает нарушение равновесия между раствором и осадком и переход осадка в раствор:



Точно так же осадок HgJ_2 легко растворяется в КJ, поскольку отдаваемые им в раствор ионы Hg^{2+} в присутствии избытка J ионов, получаемые в результате диссоциации КJ, образуют комплексные ионы $[\text{HgJ}_4]^{2-}$:



Следовательно, введение одноименных J ионов здесь не только не понижает растворимость HgJ_2 , но наоборот, вызывает полное растворение его.

В аналитической химии часто приходится иметь дело с реакциями, в которых одно малорастворимое соединение, например: Ag_2CrO_4 , при действии соответствующего реагента, например, КCl, превращается в другое малорастворимое соединение, в данном случае AgCl.

Течение таких реакций объясняется следующим образом. Раствор над осадком Ag_2CrO_4 содержит Ag^+ ионы, которые при добавлении КCl взаимодействуют с Cl ионами.

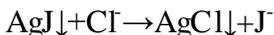
Поскольку AgCl менее растворим, чем Ag_2CrO_4 , концентрация Ag^+ оказывается достаточной для превышения произведения растворимости хлорида серебра и AgCl выпадает в осадок. Но удаление Ag^+ из раствора делает этот раствор ненасыщенным относительно Ag_2CrO_4 , вследствие чего он растворяется. Появившиеся Ag^+ ионы сейчас же взаимодействуют с Cl ионами и т.д.

В справедливости этого легко убедиться на опыте. Если на несколько капель раствора K_2CrO_4 подействовать раствором AgNO_3 , то образуется красный осадок Ag_2CrO_4 . В пробирку добавляют избыток раствора КCl и содержащее ее взбалтывают, при этом осадок становится белым.

Подобным же образом достигается превращение различных других малорастворимых соединений в еще менее

растворимые в данных условиях.

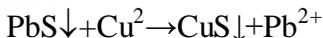
Реакция же

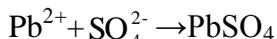


в которой произведение растворимости образующегося соединения (AgCl) приблизительно в 1000000 раз превышает произведения растворимости исходного (AgJ), практически не пойдет даже при многократной обработке осадка AgJ раствором KCl . Обратная реакция превращения AgCl в AgJ идет очень легко и доходит практически до конца уже при однократной обработке осадка AgCl раствором KJ . В этом легко убедиться в опыте. Так если, получив осадок AgCl и отделив от маточного раствора, перемешать его раствором KJ , то осадок пожелтеет вследствие превращения AgCl в AgJ .

Процесс превращения одних малорастворимых соединений в другие может быть с успехом использован для разделения ионов, особенно при дробном обнаружении их. Твердые малорастворимые в воде реагенты, применяемые в качестве осадителей, имеют иногда значительное преимущество перед легкорастворимыми вследствие большой избирательности действия. Так если на раствор, содержащий S^{2-} и SO_3^{2-} , подействовать какой-либо растворимой солью кадмия, например CdSO_4 , то будут осаждены оба эти аниона, образующие малорастворимые соли кадмия. Заменяя же CdSO_4 малорастворимой солью CdCO_3 , растворимость которой больше, чем растворимость CdS , но меньше, чем CdCO_3 , можно осадить из раствора только S^{2-} , но не SO_3^{2-} . Этот метод для разделения указанных анионов.

Также можно отделить Cu^{2+} от Cd^{2+} , подействовав на содержащий их серноокислый раствор твердым PbS , реакции идут по уравнениям:





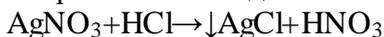
В растворе остаются Cd^{2+} ионы. При действии H_2S были бы осаждены сульфиды обоих металлов. Реакции превращения одних малорастворимых соединений в другие, еще менее растворимые в дальних условиях, могут быть использованы для разделения ионов и другим методом. Нередко на смесь малорастворимых веществ, находящихся в осадке методом. Нередко на смесь малорастворимых веществ, находящихся в осадке перевести в раствор ионы какого-то одного элемента, а затем обнаружить их в полученном растворе.

Катионы II аналитической группы

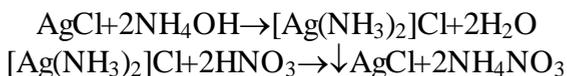
К ним относятся: Ag^+ , Hg_2^{+2} , Pb^{+2} .

Реакции на Ag^+ .

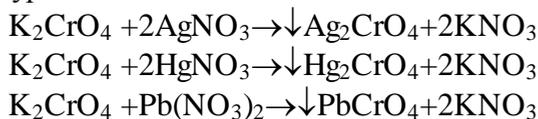
1) Соляная кислота и ее растворимые соли образуют с ионом Ag – белый творожистый осадок:



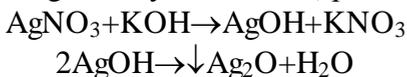
Осадок AgCl растворяется в NH_4OH с образованием комплексного соединения, которое легко разлагается при взаимодействии HNO_3 :



2) Хромовокислый калий K_2CrO_4 – с ионами Ag образует красно-бурый осадок:



3) Едкие щелочи образуют с Ag нерастворимые гидроксиды в воде, но AgOH неустойчивый, разлагается:



↓Ag₂O – на свету легко разлагается

4) Катионы серебра при избытке раствора аммиака не осаждаются, т.к. образуется легко растворимая комплексная соль:

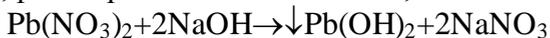


5) Na₂HPO₄ – гидрофосфат Na образует с ионами Ag желтый осадок:

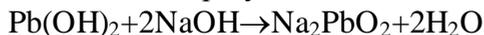


Реакции на Pb⁺².

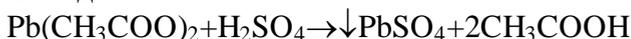
1) Щелочи KOH и NaOH образуют с Pb⁺² белый осадок Pb(OH)₂, растворимый как в кислотах, так и в щелочах:



При избытке щелочи образуется плюмбита.

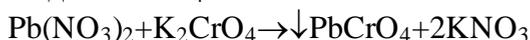


2) H₂SO₄ и ее растворимые соли образуют с ионами Pb⁺² белый осадок:



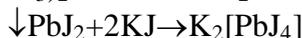
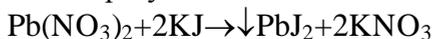
↓PbSO₄ – растворяется в концентрированной H₂SO₄, HCl и CH₃COONH₄.

3) K₂CrO₄ – хромат калия выделяет из растворов соли Pb⁺² желтый осадок PbCrO₄:



Осадок растворяется в HNO₃ и в щелочах. Эта реакция очень чувствительна.

4) Ионы йодида образуют с Pb⁺² желтый осадок:



Растворимость PbI₂ с повышением температуры резко увеличивается. Эта реакция позволяет открыть его в присутствии катионов всех аналитических групп.

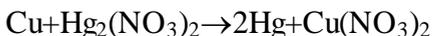
Реакции катиона Hg₂⁺².

1) Наиболее характерной, чувствительной реакцией является взаимодействие хлористой ртути с аммиаком (образование осадка).

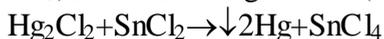
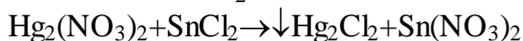
2) Характерной реакцией является взаимодействие их с йодидами калия, где образуется темно-зеленый осадок Hg_2J_2 . Однако, в присутствии Ag^+ и Pb^+ открывает Hg^+ нельзя, т.к. они тоже образуют AgJ , PbJ_2 желтый цвет которых будет маскировать осадку окраску Hg_2J_2 .

3) Наиболее характерной реакцией служит:

а) восстановление ртути из ее солей металлической медью.



б) восстановление с SnCl_2 .



Анализ катионов II группы

1. Ко всему прибавить 2N HCl до полного осаждения. Затем полученный осадок отфильтровать через фильтр, предварительно смоченный в 2N HCl, и промыть 2-3 раза дистиллированной холодной водой.

2. Определение Pb^{+2} . Осадок промыть несколько раз горячей дистиллированной водой (под воронку поместить чистую пробирку). К части полученного водного раствора прибавить $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. образование желтого осадка указывает на присутствие иона Pb^{+2} .

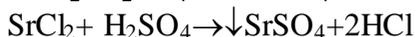
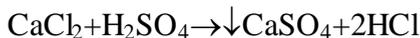
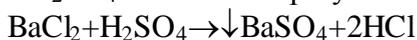
3. Определение ионов Hg_2^{+2} и Ag^+ . Осадок, оставшийся на фильтре обрабатывать NH_4OH . В присутствии Hg_2^{+2} осадок мгновенно чернеет. Хлорид серебра растворяется в виде диаминхлорида. К фильтрату прибавить 2N HNO_3 и фенолфталеина. Образование белого осадка указывает на присутствие иона Ag^+ .

ГЛАВА IV

III группа

Групповым реактивом является H_2SO_4 (2N).

Разбавленная H_2SO_4 и ее соли образуют белый осадок:



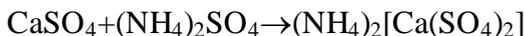
Все эти реакции не растворимы ни щелочах, ни в кислотах, но обладают различной растворимостью в воде, а именно растворимость:

$$\text{BaSO}_4 = 0,0025 \text{ г/л}$$

$$\text{SrSO}_4 = 0,097 \text{ г/л}$$

$$\text{CaSO}_4 = 2,0 \text{ г/л}$$

Следовательно, при взаимодействии SO_4^{2-} ионов с катионами Ba^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2} , которые первые два из них осаждаются в виде сульфатов практически полностью, а Ca^{+2} не впадает в значительной части в осадок, и остается в растворе. В отличие от BaSO_4 , SrSO_4 растворимость CaSO_4 повышается в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При этом образуется очень неустойчивая комплексная соль $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$



В присутствии спирта (метил, этил), а также ацетона, растворимость CaSO_4 очень сильно понижается. Например, если к раствору (насыщенному) прилить равный объем спирта или ацетона, то растворимость его понизится. Если увеличить прибавляемой 50%-60%, то они полностью перейдут в осадок CaSO_4 . этими свойствами пользуются при дробном анализе. С повышением температуры растворимость BaSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 в воде почти не изменяется, но при температуре 60-70° и особенно с течением времени (20-30) осаждение их происходит более полное, а кристаллы при этом образуются более крупных размеров. Отсюда

следует то, что осаждение указанных сульфатов необходимо производить из нагретых (60-70) растворов и полученному при этом осадку давать отстаиваться 20-30 минут. Ионы SO_4^{2-} с катионами Ba^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2} образуют трудно-растворимые сульфаты. В этом случае их предварительно переводят в карбонаты, что достигается:

1) Сплавление осадков со смесью твердых Na_2CO_3 и K_2CO_3 .

2) Трех-, четырехкратной обработкой осадка сульфатов конц. Na_2CO_3 .

При кипячении нерастворимых в воде сульфатов с конц. Na_2CO_3 происходят (нарушение динамического равновесия) обменное разложение между растворенной частью сульфатов и Na_2CO_3 .

Подвижное равновесие, выраженное схемой, практически зависит от соотношений концентраций CO_3^{2-} и SO_4^{2-} в растворе, обуславливающих обратимость процесса.

Чем более конц. CO_3^{2-} и меньше конц. SO_4^{2-} , тем сильнее равновесие сдвигается вправо, т.е. в сторону превращения сульфата в карбонат.

Легче всех превращается $CaSO_4$, а труднее – $BaSO_4$.

Сопоставляя значения, $PR_{CaCO_3} = 1,7 \cdot 10^{-8}$

$$PR_{CaSO_4} = 6,26 \cdot 10^{-5}$$

$$PR_{BaCO_3} = 4,93 \cdot 10^{-9}$$

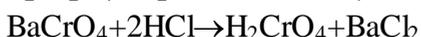
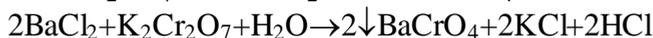
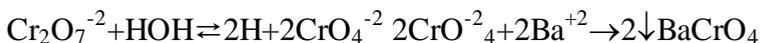
$$PR_{BaSO_4} = 9,9 \cdot 10^{-11}$$

Видим, что $BaSO_4$ является наименее растворимым соединением. Превращение $BaSO_4$ в $BaCO_3$ будет полным в том случае, когда конц. CO_3^{2-} превысит конц. SO_4^{2-} в 50 раз.

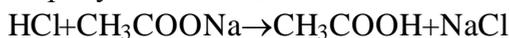
Реакции на Ва⁺².

I. При взаимодействии K₂Cr₂O₇ или K₂CrO₄ с ионами Ва⁺² образуется желтый осадок ВаCrO₄, который растворим в минеральных кислотах, но не растворим в СН₃COОН. Реакция проводится в присутствии СН₃COONa.

Рассмотрим вкратце эту реакцию:



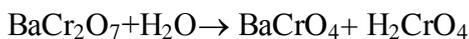
Полученный ВаCrO₄ вновь растворяется в полученной свободной HCl и осаждение бывает не полностью, если проводить в присутствии СН₃COONa, то:



Буферная смесь поможет полному осаждению ВаCrO₄:



Казалось бы при взаимодействии K₂Cr₂O₇ получится Ва₂Cr₂O₇ – но т.к. бихроматы этих металлов неустойчивы в водных растворах, разлагаются, подвергаются гидролизу, то получается ВаCrO₄.



Присутствие СН₃COONa необходимо уменьшить концентрацию ионов водорода.

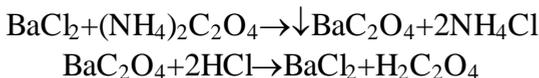
1) Реакцию следует проводить в слабокислой среде (pH=3-5).

2) Осаждение ведут при нагревании, способствующим выделению в осадок ВаCrO₄.

3) Надо вести в присутствии (СН₃COONa + СН₃COOH).

4) Восстанавливающие вещества CrO₄⁻² до Cr⁺³ должны быть предварительно удалены.

II. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с катионами Ba^{+2} , Ca^{+2} образуется белый осадок.

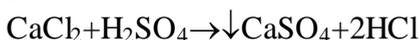


Все эти осадки хорошо растворяются в HCl и HNO_3 . А в уксусной кислоте CaC_2O_4 не растворяется. По этой реакции можно обнаружить даже незначительные следы ионов Ca^{+2} .

3. Летучие соли Ba^{+2} окрашивают пламя в желто-зеленый цвет.

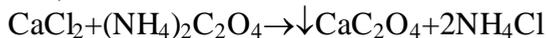
Реакции на Ca^{+2} .

1) Действие H_2SO_4 и растворимых сульфатов образуют белый осадок.



$\downarrow \text{CaSO}_4$ – растворяется в избытке $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$

2) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ – образует с ионами Ca^{+2} белый осадок (при нагревании)



$\downarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$ не растворяется в CH_3COOH

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}\uparrow$ при более высоких температурах



Этой реакцией пользуются для разложения оксалатов.

3) $\text{CaCl}_2 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \downarrow \text{CaKNH}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{KCl}$

Белый $\downarrow \text{CaKNH}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – получается 5 капель буферной смеси $(\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}) + 3 - 5$ капель насыщенной $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При кипячении $\downarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ 1 капля спирта способствует полному выделению осадка.

4) Летучие соли кирпично-красного цвета.

Анализ смеси катионов III группы

- 1) Определение ионов Ba^{+2} – к части исследуемого раствора прибавить $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Образование желтого осадка на присутствие Ba^{+2} .
- 2) Удаление Ba^{+2} – ко всему раствору прилить $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и CH_3COONa , проверит полноту осаждения (полноту осаждения ионов Ba^{+2} устанавливают по появлению оранжевой окраске, которую придает избыток $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и отфильтровать смесь. Фильтрат содержит иона Ca^{+2} , а в осадке иона Ba^{+2} в виде BaCrO_4 осадок выбросить.
- 3) Определение Ca^{+2} – к части фильтрата прибавить раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, образование белого осадка указывает на присутствие Ca^{+2} .

Анализ смеси катионов I – II – III групп (без осадка)

- 1) Определение NH_4^+ - к части исследуемого раствора прибавить KOH или NaOH , нагреть, отфильтрованную бумагу, смоченную в $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, держать над горячим раствором. Образование черного пятна указывает на присутствие ионов NH_4^+ .
- 2) Осаждение и отделение катионов II группы. Ко всему раствору прибавить 2N HCl , проверить полноту осаждения и отфильтровать. В осадке (1) AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 . Осадок (1) исследуют по ходу анализа II группы катионов.
- 3) Осаждение и отделение катионов III группы. К фильтрату (1) прибавить сернокислый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ дают стоять и фильтруют. При этом катионы III группы и следы Pb^{+2} остаются в осадке,

а катионы I группы и следы Ca^{+2} переходят в фильтрат.

Осадок обрабатывают K_2CO_3 для перевода сульфатов в карбонаты, затем полученные карбонаты растворяют в горячей уксусной кислоте и исследуют по ходу анализа III группы.

4) Из фильтрата определяются катионы I группы и Ca^{+2} .

ГЛАВА V

Гидролиз. Значение в качественном анализе. Амфотерность

При растворении некоторых солей в воде нарушается равновесие диссоциации воды. Так, если испытать с помощью индикаторов – лакмуса, фенолфталеина или метилового оранжевого – растворы карбоната натрия и сульфата алюминия в воде, то окажется, что раствор Na_2CO_3 обладает щелочными свойствами, а раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ кислотными. Растворы же таких солей, как NaCl или KNO_3 обладает нейтральными свойствами. Изменение pH некоторых растворов солей по сравнению с растворителем (воды) объясняется тем, что они реагируют с водой. Это явление получило название гидролиза.

Гидролизом называется взаимодействие ионов растворенной соли с ионами H^+ и OH^- воды. Различают следующие три случая гидролиза:

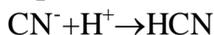
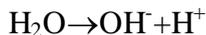
1. Гидролиз солей, образованных взаимодействием сильных оснований и слабых кислот.

Почти все соли, за редким исключением, являются сильными электролитами. Это значит, что независимо от того, взаимодействием какой кислоты и какого основания они получены, в воде соли диссоциируют практически полностью.

При растворении в воде соли HCN кислоты и сильного основания, например, KCN , эта соль распадается на K^+ и CN^- . Ионы K^+ встречаясь в водном растворе с ионами OH^- , могут дать на какой-то момент неионизированную молекулу KOH , которую сейчас же снова ионизирует на K^+ и OH^- под влиянием диполей воды.

Но CN^- , встречаясь с H^+ , образует молекулы малоионизированной, слабой кислоты ($K_{\text{HCN}}=6,2 \cdot 10^{-10}$).

Схематически этот процесс можно изображать так:



В процессе реакции постепенно накапливаются OH^- ионы, поэтому гидролиз соли продолжается до тех пор, пока произведенные концентрации накапливаемых OH^- ионов и концентрации H^+ ионов, получаемых за счет ионизации образующейся кислоты, не достигнет ионного произведения воды $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$.

Как и во всех химических реакциях, установившееся равновесие является обратимым. Но при установившемся равновесии концентрация OH^- должна значительно превышать концентрацию H^+ . Другими словами, раствор соли должен иметь не нейтральную, а щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$). Действительно, опыт показывает, что 0,1_н раствор имеет $\text{pH} 1,1$.

Возникновение щелочной реакции раствора станет особенно ясным, если написать уравнение гидролиза в ионной форме. Для этого напишем ионное уравнение реакции, учитывая, что H_2O и HCN как слабые электролиты, следует написать в виде молекул, а KCN и KOH в виде ионов:



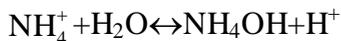
и окончательно:



Подобно KCN , раствор CH_3COONa также имеет щелочную реакцию, что видно из уравнения гидролиза:



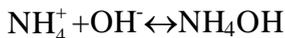
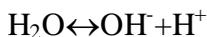
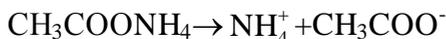
2. Гидролиз солей, образованных взаимодействием слабых оснований и сильных кислот. В водных растворах таких солей происходит связывание воды OH^- и накопление H^+ в растворе, например:



Таким образом, раствор NH_4Cl будет вследствие гидролиза иметь кислую реакцию. Действительно, pH раствора его имеет pH 5,12.

Растворы солей катионов III группы, образованные анионами сильных кислот, имеют кислую реакцию вследствие гидролиза.

3. Гидролиз солей, образованных взаимодействием слабых оснований и слабых кислот. В этом случае связываются H^+ и OH^- ионы воды.



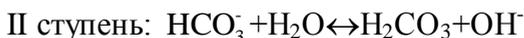
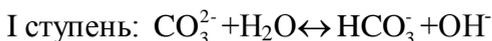
Так как константы ионизации NH_4OH ($1,76 \cdot 10^{-5}$) и CH_3COOH ($1,74 \cdot 10^{-5}$) почти равны, связывание H^+ и OH^- должно происходить в одинаковой степени, а потому и реакции раствора остается практически нейтральной ($\text{pH} \approx 7$). Однако нетрудно убедиться в том, что гидролиз здесь происходит, и притом в значительной степени (вследствие того, что уже не один, а сразу два процесса сдвигают равновесие ионизации воды). Убедиться в этом можно по запаху раствора, который пахнет одновременно и уксусной кислотой и аммиаком.

Соли, образованные взаимодействием сильных оснований и сильных кислот, гидролизу не подвергаются, так как при растворении в воде этих солей не может происходить связывания ни H^+ , ни OH^- , возникающих в результате ионизации воды.

Поскольку не происходит связывания ионов воды, не может изменяться и pH . Следовательно, pH растворов солей, образованных сильными основаниями и сильными кислотами, таков же, как у чистой воды ($\text{pH} = 7$).

Таким образом, причиной гидролиза является сдвиг равновесия ионизации воды вследствие образования мало-ионизированных соединений. Если такие соединения не получаются, т.е. если и кислота, и основание образующие соль, сильные, то не происходит и гидролиза. Наоборот, чем они слабее, тем сильнее будет сдвинуто равновесие ионизации воды и тем больше будет степень гидролиза соли.

В случае солей двух и многоосновных кислот процесс гидролиза осложняется тем, что соответственно ступенчатой ионизации кислоты, гидролиз протекает тоже по ступеням. Например, гидролиз Na_2CO_3 может быть представлен уравнениями:



Поскольку анионы HCO_3^- ($K_2=4,8 \cdot 10^{-11}$) ионизированы гораздо меньше, чем молекулы H_2CO_3 ($K_1=4,5 \cdot 10^{-7}$), гидролиз по первой ступени идет в несравненно большей степени, чем по второй.

Гидролиз Na_3PO_4 протекает по трем ступеням, причем всего сильнее по первой:



Нужно твердо усвоить, что ступенчатый гидролиз солей, например, нельзя изображать суммарным уравнением.



Получаемым путем суммирования уравнений отдельных ступеней гидролиза. Действительно, при сложении оба уравнения сокращают на общий член HCO_3^- . Подобное сокращение было бы допустимо лишь при условии, если бы все образовавшееся по первой ступени гидролиза количество HCO_3^- превращалось в H_2CO_3 по уравнению второй ступени гидролиза. Но в действительности только ничтож-

но малая часть HCO_3^- превращается в H_2CO_3 , а большая часть его остается в растворе и является главным продуктом гидролиза: между тем написанное выше суммарное уравнение вовсе не содержит этого главного продукта реакции.

Различные факторы влияют на гидролиз.

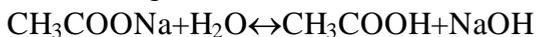
Связывание одного из продуктов гидролиза вызывает его усиление, введение в раствор какого-либо из продуктов гидролиза подавляет гидролиз. Это явление широко используется при хранении растворов легко гидролизующихся солей. Так, если приготовить водный раствор какой-либо соли железа, например, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, то из него быстро выделится вследствие гидролиза осадок основных солей. Если этот раствор подкислить, т.е. ввести в него H^+ (одна из продуктов гидролиза), это даст перевес реакции, обратной гидролизу, и раствор при хранении видеть более устойчив.

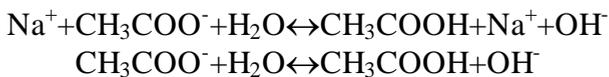
Подобным же образом гидролиз солей слабых кислот (KCN и CH_3COONa), т.е. подавляют введением OH^- ионов, являющихся здесь продуктом гидролиза. При этом концентрация анионов соли (CN^- , CH_3COO^-) в растворе повышается.

Из сказанного выше ясно, что подавление гидролиза солей может быть достигнуто регулированием раствора.

Кроме того, на равновесие гидролиза сильно влияют температура и концентрация раствора соли.

Так, если к раствору ацетата натрия прибавить несколько капель фенолфталеина, то при комнатной температуре изменение окраски фенолфталеина не произойдет (в концентрированном растворе ацетата натрия появится лишь слабое розовое окрашивание). Однако стоит раствор нагреть, как он окрасится в малиновый цвет, что указывает на наличие избытка гидроксид-ионов:

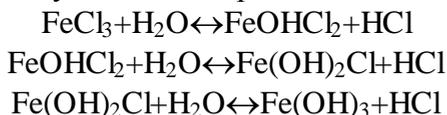




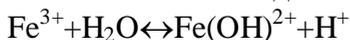
При охлаждении раствора малиновая окраска исчезает, т.е. процесс является обратимым:



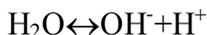
Влияние температуры на гидролиз можно наблюдать и в растворе FeCl_3 , когда при нагревании появляется осадок смеси основных солей и гидроксида железа (III), что свидетельствует об усилении гидролиза соли:



Или можно написать в ионном виде:



Усиление гидролиза с повышением температуры объясняется увеличением эндотермической диссоциацией воды.

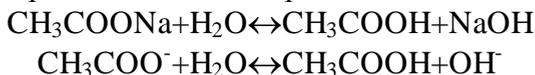


При повышении температуры равновесие этой реакции смещается в сторону образования ионов H^+ и OH^- , т.е. тех ионов, которые необходимы для осуществления гидролиза.

Степень гидролиза – это отношение количества гидролизованной соли к общему количеству растворимой соли. Чем слабее кислота или основание, тем больше степень гидролиза: например, 0,1_н раствор ацетата натрия гидролизован на 0,08%, а карбоната натрия на 2,2%. Степень гидролиза определяется природой соли, ее концентрацией и температурой. Природа соли проявляется в величине константы гидролиза. Зависимость от концентрации выражается в том, что с разбавлением раствора степень гидролиза увеличивается.

Влияние температуры на степень гидролиза вытекает из принципа Ле Шателье. Все реакции нейтрализации протекают с выделением теплоты. Поскольку выход эндотермических реакций с ростом температуры увеличивается, то и степень гидролиза растёт с повышением температуры. Из сказанного ясно, что для ослабления гидролиза растворы следует хранить концентрированными и при низких температурах.

Гидролиз соли – процесс обратимый, поэтому к нему применим закон действия масс. Исходя из этого, можно найти математическое выражение константы гидролиза. Уравнение гидролиза ацетата натрия можно записать так:



Отсюда:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_{\text{гидр.}}$$

Поскольку произведение $K_{[\text{H}_2\text{O}]}$ постоянно, то и $K_{\text{гидр.}}$ будет постоянной величиной, показывающей способность соли гидролизаться. Она получила название константы гидролиза соли. Чем больше $K_{\text{гидр.}}$, тем в большей степени (при одинаковых температуре и концентрации соли) протекает гидролиз.

Амфотерность. Гидроксиды типичных металлов, как известно, являются основаниями. Гидроксид металлов и некоторых менее типичных металлов, например, хрома и марганца (в высших степенях окисления), относятся к противоположному по своим химическим свойствам классу соединений к кислотам. Однако встречаются и такие гидроксиды, которые совмещают эти противоположные друг другу свойства кислот и оснований, они называются амфотерными, а само явление – амфотерностью.

Рассмотрим в качестве примера амфотерной гидрок-

сид цинка. Основные свойства гидроксид цинка проявляются в том, что при действии кислот $Zn(OH)_2$, как и другие основания, растворяется, образуя соответствующие соли, как:



Но $Zn(OH)_2$ растворяется также и в щелочах с образованием цинкатов. В этой реакции гидроокись цинка ведет себя уже как кислота, что станет особенно ясным, если написать формулу ее так, как принято писать формулу кислот:



Таким образом, $Zn(OH)_2$ совмещает в себе свойства кислоты и основания, т.е. является типичной амфотерной гидроокисью.

В растворе имеется следующая цепь связанных друг с другом равновесий:

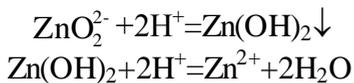


Исходя из такого допущения, легко объяснить способность $Zn(OH)_2$ растворяется в кислотах и щелочах. В самом деле, вводя со щелочью OH^- , связываем H^+ , образуемый $Zn(OH)_2$. вследствие этого раствор становится ненасыщенным относительно $Zn(OH)_2$, что влечет за собой растворение осадка и накопление ZnO_2^{2-} , т.е. образование цинката.

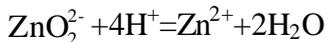
С другой стороны, при действии кислот должно происходить подобное связывание OH^- и растворение осадка с образованием катионов Zn^{+2} , т.е. соли цинка соответствующей кислоты.

Следовательно, в кислых растворах ионы цинка присутствуют главным образом в виде катионов Zn^{+2} , а в щелочах – в виде анионов ZnO_2^{2-} (вернее $[Zn(OH)_4]^{2-}$). Если нужно, например, превратить ионы ZnO_2^{2-} в катионы Zn^{+2} , необходимо раствор подкислить. При этом сначала будет

выпадать осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который далее растворится в избытке кислоты:



Суммируя, получаем общее уравнение реакции:

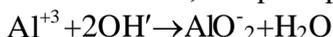


Все сказанное о $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в полной мере приложимо и к другим амфотерным гидроокисям.

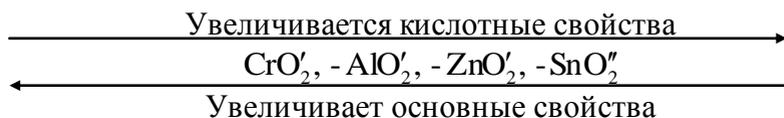
ГЛАВА VI

IV группа катионов

В эту аналитическую группу входят катионы Al^{+3} , Zn^{+2} , Cr^{+3} , Sn^{+2} . Для катионов IV группы групповым реактивом является избыток 2N раствора щелочи (NaOH или KOH), т.к. в щелочной среде они переходят в форму соответствующего кислотного остатка, например:



1. Кислотные и основные свойства этих остатков у элементов, составляющие амфотерных гидроокисей, изменяется так:



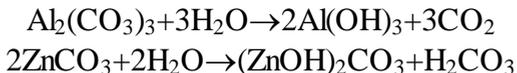
Т.е. при действии любых щелочей на растворы этих солей с этими катионами, образующие осадки в избытке едкой щелочи легко растворяются. Только эти катионы обладают такими свойствами. Поэтому избыток щелочи, дающий возможность отделить катионы Al^{+3} , Zn^{+2} , Cr^{+3} , Sn^{+2} от катионов остальных групп является типичным групповым реактивом.

2. Второй характерной особенностью является то, что все их соли в той или иной степени подвергаются гидролизу. Поэтому олово катиона могут находиться только в кислых растворах (солянокислых). В нейтральных растворах олово переходит в осадок соответственно гидроокисей.

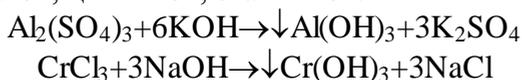


Все соли Cr^{+3} , Al^{+3} , Zn^{+2} так же подвергаются гидролизу: водные растворы их хлористых солей являются кислыми, а их углекислые соли под действием солей воды

образуют соответственные гидроокиси или переходят в основные соли.



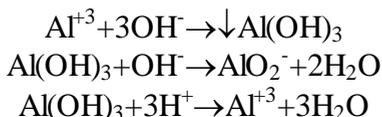
3. Едкие щелочи со всеми катионами IV группы образуют амфотерные осадки гидроокисей, которые в избытке щелочи легко растворяются с образованием солей хроматов, алюминатов, цинкитов, станнитов.



В избытке:



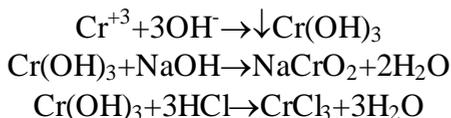
Едкие щелочи выделяют из растворов солей алюминия белый осадок, который растворяется в избытке реактива и в разбавленных кислотах.



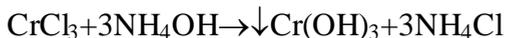
Ализарин «S» в аммиачной среде образуется с Al^{+3} нерастворимые в воде и уксусной кислоте «алюминиевый лак» ярко-красного цвета: $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_2\text{SO}_3\text{Na}$.

Реакции Cr^{+3}

1) Действием с KOH и NaOH выделяет из солей Cr^{+3} серо-зеленый осадок, растворимый в избытке реактива и в разбавленных кислотах.



2) NH_4OH с ионами Cr^{+3} образует осадок серо-зеленого цвета.



\downarrow растворяется в избытке реактива

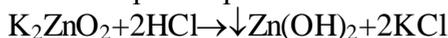
3) Окисление Cr^{+3} в Cr^{+6} – можно вести в щелочной и в кислой среде.

а) окисление в щелочной среде:

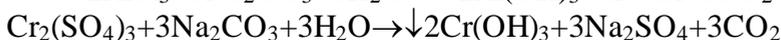
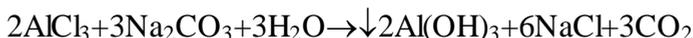
При действии перекиси водорода в щелочной среде ионы Cr^{+3} окисляются до хромат инов (CrO_4^{2-}) окрашенных в желтый цвет.



Под действием кислот происходит разрушение щелочных растворов. При этом в начале образуется гидрато-окиси, а потом в избытке растворяется:



4) Углекислый калий или натрий осаждают катионы Al^{+3} , Zn^{+2} , Cr^{+3} , Sn^{+2} в виде гидроксидов, а катионы Zn^{+2} в виде основных солей.



или:



Все эти осадки растворимы в избытке щелочи. $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ растворим еще в аммиаке.

5) В IV группе имеется один окрашенный катион Cr^{+3} , который в зависимости от изменения валентности меняет свою окраску:

Cr^{+3} – серо-зеленый

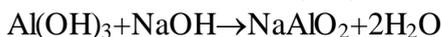
CrO_2^- – изумрудно зеленый

CrO_4^{2-} - желтый

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - оранжевый

Реакции катиона Al^{+3}

1) Гидроокись алюминия осаждает катион Al^{+3} :



$Al(OH)_3$ не растворим в солях алюминий находится в растворе в виде алюмината, то для его осаждения аммиаком сначала надо разрушить алюминат:



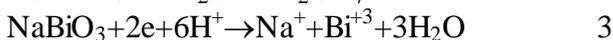
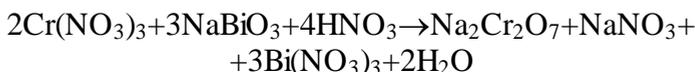
Реакция катиона Sn^{+4}

1. Металлический магний и металлическое железо восстанавливает Sn^{+4} до Sn^{+2} .

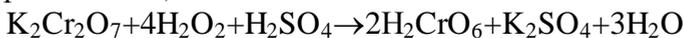


Ион $[SnCl_6]^{2-}$ образуется в ходе реакции.

Окисление в кислой среде. В присутствии восстановителя $NaBiO_3$ с HNO_3 или H_2SO_4 среде зеленые или фиолетовые соединения 3-хвалентного хрома окисляются в Cr^{+6} оранжевого цвета ($Cr_2O_7^{2-}$).

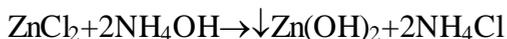


(При кипении)

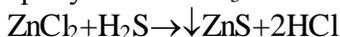


Реакция катиона Zn^{+2}

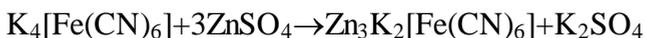
1) Гидроокись аммония дает с катионом Zn^{+2} белый осадок. $Zn(OH)_2$ – растворимый в избытке реагента с образованием комплексного соединения – аммиаката цинка $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$:



2) H_2S образует с Zn^{+2} белый осадок. ZnS : при этом образуется HCl . Где ZnS может раствориться для предотвращения ведется в присутствии CH_3COONa .

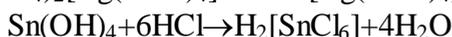
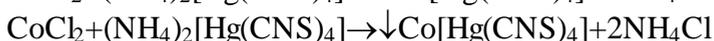
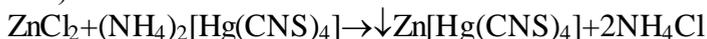


3) Ферроцианид калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует белый осадок двойной соли:



Эта реакция позволяет отличить Zn^{+2} от Al^{+3}

4) Тетрароданомеркуриат аммония – (подкисляется CH_3COOH):



В пробирку налейте 4-5 капель раствора SnCl_4 + 2 капли конц. HCl и бросьте 2 стружки металлического Mg^{+2} , нагревайте 3-4 мин. на водяной бане. К полученному раствору прибавьте Na_2SnO_2 + 2 капли $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ – выпадает черный осадок Bi , который указывает на присутствие иона Sn^{+2} .

2. H_2S из кислых растворов солей олово выделяет сульфид олово SnS_2 – желтого цвета, растворимый в 6 л HCl :



3. Металлический Fe^{+3} восстанавливает Sn^{+4} до Sn^{+2} .

4. Гидролиз солей олово: наиболее сильно протекает гидролиз Sn^{+4} при нагревании, в присутствии азотнокислых и серноокислых солей.



(в присутствии H_2O_2 с нагреванием) выпадает белый осадок.

Анализ смеси катионов IV группы

1) Определение Sn^{+4} – к части исследуемого раствора прибавить 3-5 капель конц. HCl и металлического железа в виде стружек, вскипятить и отфильтровать. При этом Sn^{+4} переходит в фильтрат. К части этого же фильтрата прибавить 2N NaOH в избытке (образуется Na_2SnO_2) и раствор соли Bi^{+3} . Черный осадок указывает на присутствие Sn^{+4} .

2) Отделение ионов Al^{+3} и Sn^{+4} от остальных катионов. Ко всему исследуемому раствору прибавить 2N NH_4OH и 3% H_2O_2 , нагреть и отфильтровать. В осадке $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, а в фильтрате – Cr^{+3} Zn^{+2} .

3) Определение Al^{+3} – осадок растворить в 2N HCl и к части полученного раствора прибавить 2N NaOH и ализарин. Красный лак указывает на присутствие ионов Al^{+3} .

4) Определить Sn^{+4} по I пункту.

5) Из фильтрата надо определить Cr^{+3} и Zn^{+2} . Поэтому ко всему фильтрату + CH_3COOH . Нагреть, прибавить раствор Na_2CO_3 и отфильтровать. При этом Zn выпадает в осадок, Cr^{+3} – в фильтрат.

6) Определение Zn^{+2} – осадок растворить в 2N CH_3COOH . К полученному раствору прибавить реактив дитизона. Взболтать. Образование красного порошка указывает на присутствие Zn^{+2} .

7) Определение Cr^{+3} . $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{эфир}$. Образование синего кольца.

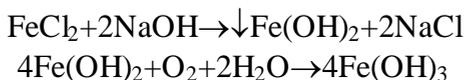
ГЛАВА VII

V аналитическая группа катионов

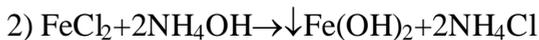
В эту группу входят катионы: Mn^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Bi^{+3} (Sb^{+3} , Sb^{+5}) групповым реактивом является NH_4OH 25% концентрированный раствор. Гидрооксиды катионов V группы, в отличие от IV группы, не обладают амфотерностью и не образуют растворимых комплексных аммиакатов.

Частные реакции на Fe^{+2}

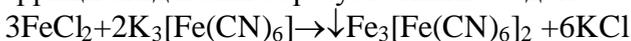
1) Действие $NaOH$ выделяется из растворов солей Fe^{+2} белый осадок гидроксида железа $Fe(OH)_2$, который на воздухе окисляется, меняя свой цвет от зеленого до красно-бурого:



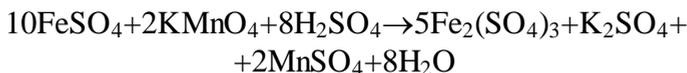
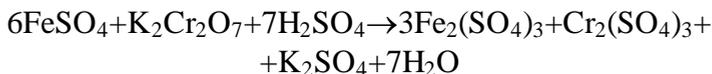
$Fe(OH)_3$ – растворим в минеральной и уксусной кислоте:



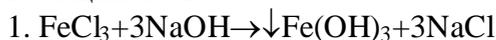
3) Феррицианид калия образует синий осадок:



4) Действием $K_2Cr_2O_7$ – при подкислении H_2SO_4 , соли Fe^{+2} окисляется до Fe^{+3} , оранжевый цвет раствора $K_2Cr_2O_7$ переходит в изумрудно-зеленый оттенок, так как Cr^{+6} восстанавливается в Cr^{+3} .



Реакции на Fe^{+3}



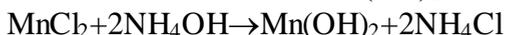
2. Феррицианид выделяет синий аморфный осадок
 $4\text{FeCl}_3 + 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \downarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 12\text{KCl}$
3. $\text{FeCl}_3 + 3\text{KCNS} \rightarrow \text{Fe}(\text{CNS})_3 + 3\text{KCl}$

Реакции на Mn^{+2}

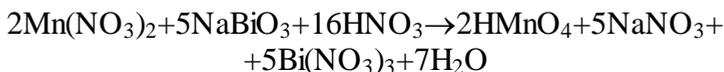
1) Действие KOH и NaOH . Едкие щелочи выделяют из солей Mn^{+2} белый осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$ растворимый в минеральных кислотах и аммонийных солях.



NH_4OH выделяет белый осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$

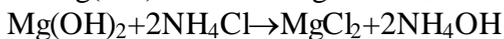


2) NaBiO_3 в присутствии HNO_3 окисляет Mn^{+2} до марганцовой кислоты:

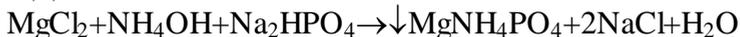


Реакции на Mg^{+2}

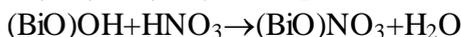
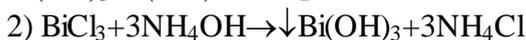
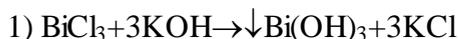
1. KOH или NaOH :



2. Действие Na_2HPO_4 – белый осадок:



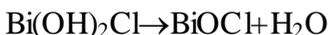
Реакции на Bi^{+3}



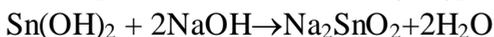
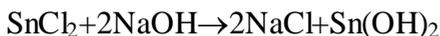
3) Гидролиз – одна их характерных реакций:



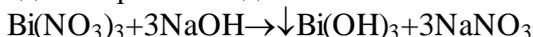
Белый осадок – основной соли хлористого висмута. Она неустойчиво выделяет молекулу воды, образуя новую основную соль.



Возьмите 3 капли раствора хлорида олова SnCl_2 , прибавьте щелочи, чтобы первоначальный осадок растворился:



К полученному раствору прибавить 2 капли соли висмута, выпадает черный осадок металлического висмута.



Анализ смеси катионов V группы

Во избежание гидролиза ко всему раствору (если выпал осадок) добавляется 2N раствор HNO_3 , а затем анализирует:

1. Определение Fe^{+2} . К части прибавить 2N HCl и феррицианида калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – синий осадок указывает на присутствие Fe^{+2} .

2. Определение Fe^{+3} . К части раствора прибавить 2N HCl и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – образование синего осадка указывает на присутствие Fe^{+3} .

3. Отделение ионов Bi^{+3} от остальных катионов. Ко всему раствору прибавить 0,5N раствор NaOH до появления слабой мути, добавить 2N HCl до растворения мути. Добавить дистиллированной воды и отфильтровать. При этом ионы Bi^{+3} выпадает в осадок (BiOCl), а ионы Mg^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} переходят в фильтрат.

4. Определение иона Bi^{+3} . Осадок (3) растворить в 2N HNO_3 и к полученному раствору прибавить 2N NaOH и

SnCl_2 . образование черного осадка указывает на V^{+3} .

5. К фильтрату, полученному по пункту 3, прибавить 2N раствор NaOH , 3% H_2O_2 , нагреть и отфильтровать. При этом на фильтрате остается осадок – MnO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

6. Осадок, полученный по пункту 5, растворить в 2N NH_4Cl и отфильтровать. При этом $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и MnO_2 остается в осадке, а ионы Mg^{+2} переходят в фильтрат.

7. Образование иона Mg^{+2} . К части фильтрата, полученного по пункту 6, прибавить ортооксихинолин ($\text{C}_9\text{H}_6\text{NHO}$). Образование зеленого осадка указывает на присутствие иона Mg^{+2} .

8. Осадок, полученный по пункту 6, растворить в разбавленной HNO_3 и отфильтровать. При этом MnO_2 остается в осадке, а ионы Fe^{+3} переходят в фильтрат.

9. Определение иона Mn^{+2} . Осадок, полученный по пункту 8, растворить в 2N NH_4Cl . К полученному раствору прибавить NaBiO_3 2N HNO_3 и нагреть. Образование фиолетового окрашивания указывает на присутствие Mn^{+2} .

ГЛАВА VIII

VI аналитическая группа

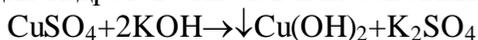
К VI аналитической группе катионов относятся ионы Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} . все эти катионы при взаимодействии со щелочами, образуют осадки, растворимые в NH_4OH с образованием комплексных солей – аммиакатов.

Как известно, в химическом анализе используется для разделения, маскировки и обнаружения ионов, а также для растворения осадков, комплексными соединениями. комплексные соли сходны с двойными солями, поскольку их образование, однако, отличается от них по характеру диссоциации на ионы.

В последнее время в химическом анализе неорганических веществ, для обнаружения и разделения ионов все чаще применяют внутрикомплексные соединения, для получения которых используют органические реактивы: например, α -диметилгосил, алюминон, ализарин, дизизон, α -нитроза, β -нафтол и т.д.

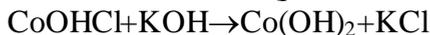
Групповым реактивом является избыток 25%-ного NH_4OH . Растворы солей Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} окрашены в разные цвета: Cu^{+2} – в синий, Co^{+2} – в розовый, Ni^{+2} – в зеленый. Все они подвергаются гидролизу.

1) Едкие щелочи со всеми катионами образуют аморфные осадки гидратов окислов или основных солей:



$\text{Cu}(\text{OH})_2$ – осадок темно-голубого цвета, при нагревании разлагается с образованием окиси меди – черного цвета, окись меди, в отличии от $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в NH_4OH не растворим. Это свойство CuO часто используется для отделения меди от остальных катионов. Основные соли закиси ко-

бальта CoOHCl синего цвета при избытке едкой щелочи переходят в гидрат закиси кобальта (розового цвета).



На воздухе гидраты закиси кобальта постепенно окисляются, переходят в гидроокись:

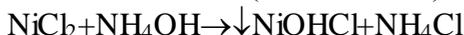


Гидрат закиси никеля Ni(OH)_2 светло-зеленого цвета.

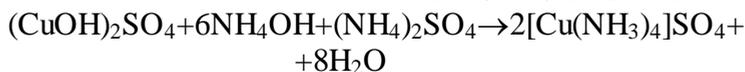
На воздухе устойчив, но под влиянием сильных окислителей (Br_2 , Cl_2) переходит в гидрат окиси черного цвета.



2) Раствор аммиака NH_4OH (не в избытке).



Все эти осадки растворяются в минеральных кислотах, в аммиаке и в аммонийных солях. Образуется соответствующее комплексное соединение.



Растворы кислотных солей: Ni – синеватый с красным оттенком

Co – грязно-желтый

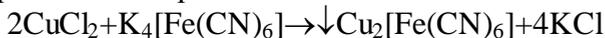
Cu – лазурно-синий

За исключением аммиаката-кобальта, все эти растворы этих солей вполне на воздухе устойчивы.

Реакции на Cu^{+2}

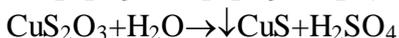
1. Действие NH_4OH – сказано

2. Действие $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – в уксуснокислой среде образуется красновато-коричневый осадок.

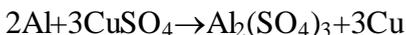


3. Действие $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – при кипячении образуется чер-

ный осадок сульфида закисной меди.



4. Восстановление меди: металлы, стоящие в ряду напряжений левее меди выделяют ее из растворов солей (Al, Zn, Fe и др.).



Реакции на Co^{+2}

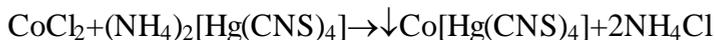
1) Действие NH_4OH .

2) Действие KOH или NaOH .

3) $\text{CoCl}_2 + 4\text{KCNS} \rightleftharpoons \text{K}_2[\text{Co}(\text{CNS})_4] + 2\text{KCl}$

Реакция проводится в присутствии изоамилового спирта, где образуется кольцо синего цвета.

4) Роданомеркуриат аммония выделяет темно-синие кристаллы.



Реакции на ионы Ni^{+2}

1. Действие NH_4OH

2. Действие KOH или NaOH .

3. Действие реакции Чугаева или α -диметилглиоксима

В присутствии NH_4OH и CH_3COONa выделяют осадок внутримолекулярной соли – никельдиметилгликоксим $(\text{CH}_3\text{CNOH})_2$ (алого цвета).

Анализ смеси катионов VI группы

1. Ко всему раствору прибавить раствор NH_4OH , нагреть, охладить, отфильтровать. В осадок выпадает Co^{+2} – в виде CoOCl , в фильтрат – Cu^{+2} , Ni^{+2} – в виде аммиакатов.

2. Определение Co^{+2} – осадок растворять в H_2SO_4 ,

прибавить NH_4CNS и изоамиловый спирт, взболтнуть. образование синего слоя указывает на присутствие иона Co^{+2} .

3. К фильтрату прибавить H_2SO_4 , добавить кристаллы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, нагреть, отфильтровать. В осадке ионы Cu^{+2} – в виде Cu_2S в фильтрате Ni^{+2} .

4. Определение Ni^{+2} . К фильтрату прибавить NH_4OH и реактив Чугаева. Образование алого цвета указывает на присутствие ионов Ni^{+2} .

5. Осадок растворить в HNO_3 и прибавить NH_4OH . Образование интенсивного синего окрашивания указывает на присутствие ионов Cu^{+2} .

ГЛАВА IX

Классификация анионов. Анализ анионов

В настоящее время нет общепринятой аналитической классификации анионов. Разными авторами предложены различные системы классификации их. Разделение анионов на отдельные группы производится условно, так как в большинстве случаев анионы не мешают открытию друг друга и к реакциям разделения прибегать не приходится.

Групповые реактивы при анализе анионов используются для уточнения присутствия анионов тех или иных аналитических групп в исследуемом растворе.

В отличие от катионов, которые в большинстве своем состоят из одного атома, анионы могут иметь сложный состав, состоящий из нескольких атомов. Элементарный состав анионов гораздо сложнее, чем у катионов, однако анализ смеси анионов намного проще и может быть выполнен дробным методом анализа.

В настоящем курсе качественного анализа рассматриваются следующие анионы: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_2\text{O}_7^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- .

В зависимости от различия растворимости солей бария и серебра соответствующих кислот эти анионы подразделяются на три аналитические группы (табл.).

Таблица

Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реактив	Характеристика группы
I	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_2\text{O}_7^{2-}$	Хлорид бария BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде	Соли бария практически нерастворимы в воде

II	Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻	Нитрат серебра Ag-NO ₃ в присутствии HNO ₃	Соли серебра практически нерастворимы в воде и в разбавленной HNO ₃
III	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , CH ₃ COO ⁻	Группового реактива нет	Соли серебра и бария растворимы в воде

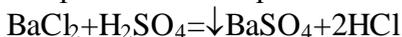
Характеристика и аналитические реакции анионов I группы

К первой аналитической группе анионов относятся сульфат-ион SO₄⁻², карбонат-ион CO₃⁻², фосфат-ион PO₄⁻³ и борат-ион B₂O₇⁻². Эти анионы образуют с катионом Ba⁺² соли, практически нерастворимые в воде, но, за исключением сульфата бария, хорошо растворимые и разбавленных минеральных кислотах. Групповым реактивом на анионы I группы является BaCl₂. Выделить анионы этой группы в виде осадка групповым реактивом BaCl₂ можно только в нейтральной или слабощелочной среде.

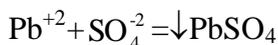
Анионы I группы образуют с ионами Ag⁺ соли, растворимые в разбавленной HNO₃, а сульфат серебра AgSO₄ растворим даже в воде.

Аналитические реакции аниона SO₄⁻²

1. Действие BaCl₂. Хлорид бария выделяет из растворов сульфатов белый кристаллический осадок BaSO₄, практически нерастворимый в минеральных кислотах:



2. Действие (CH₃COO)₂Pb. Ацетат свинца выделяет из растворов сульфатов белый кристаллический осадок PbSO₄, нерастворимый в HNO₃, но растворимый в щелочах и концентрированных растворах ацетата или тартарата аммония:



Чувствительность реакции повышается при прибавлении спирта; концентрированная H_2SO_4 растворяет PbSO_4 с образованием $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$:



Аналитические реакции аниона CO_3^{-2}

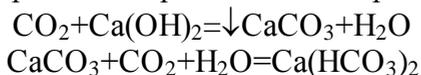
1. Действие BaCl_2 . Хлорид бария выделяет из растворов карбонатов белый кристаллический осадок BaCO_3 , растворимый в CH_3COOH .



2. Действие минеральных кислот. Разбавленные минеральные кислоты разлагают карбонаты с выделением углекислого газа.

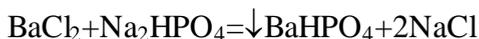


Углекислый газ при пропускании в известковую воду образует осадок CaCO_3 , который при дальнейшем действии CO_2 растворяется с образованием гидрокарбоната:

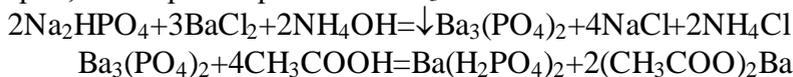


Аналитические реакции аниона PO_4^{-3}

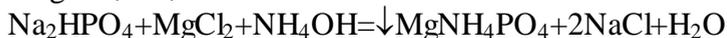
1. Действие BaCl_2 . Хлорид бария выделяет из растворов фосфатов белый аморфный осадок гидрофосфата бария:



В присутствии NH_4OH выпадает нормальный фосфат бария, легко растворимый в CH_3COOH .



2. Действие магниальной смеси (MgCl_2 , NH_4Cl , NH_4OH). Хлорид магния в присутствии NH_4OH и NH_4Cl выделяет из растворов фосфатов белый кристаллический осадок MgNH_4PO_4 .

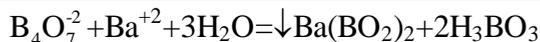
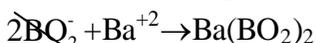
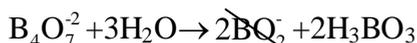


Аналитические реакции аниона $\text{B}_2\text{O}_7^{2-}$

1. Действие BaCl_2 . Хлорид бария с ионами $\text{B}_2\text{O}_7^{2-}$ образует белый осадок метабората бария $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$, растворимый в разбавленной азотной кислоте:



или



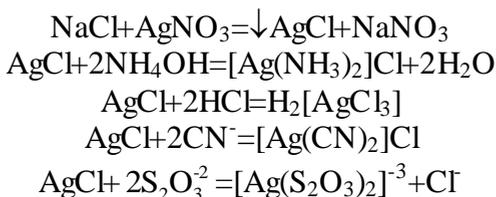
2. Окрашивание пламени. К небольшой порции испытуемого раствора прибавить 1-2 мл концентрированной H_2SO_4 , охладить, затем прибавить метиловый спирт CH_3OH , перемешать и сжечь. В присутствии борной кислоты пламя окрашивается в зеленый цвет.

Характеристика и аналитические реакции анионов II группы

Ко второй аналитической группе анионов относятся хлорид-ион Cl^- , бромид-ион Br^- и йодид-ион I^- . Эти анионы образуют с ионами Ag^+ соли, нерастворимые в воде и в разбавленной HNO_3 . Групповым реактивом на анионы второй группы является нитрат серебра AgNO_3 в присутствии HNO_3 . Хлорид бария – BaCl_2 с анионами второй группы осадков не образует.

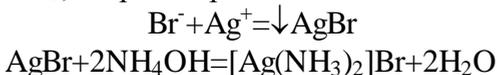
Аналитические реакции аниона Cl⁻

1. Действие AgNO₃. Нитрат серебра выделяет из разбавленных растворов HCl и растворимых хлоридов белый творожистый осадок AgCl, нерастворимый в HNO₃, но растворимый в NH₄OH, KCN, концентрированной HCl и Na₂S₂O₃.

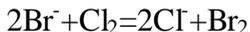


Аналитические реакции аниона Br⁻

1. Действие AgNO₃. Нитрат серебра выделяет из растворов бромидов осадок AgBr, желтоватого цвета, нерастворимый в HNO₃, но растворимый в NH₄OH.

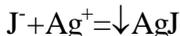


2. Действие хлорной воды. При прибавлении хлорной воды в водный раствор HBr или бромидов выделяется элементарный бром, который извлекается хлороформом и окрашивает последний в желтый цвет.



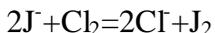
Аналитические реакции аниона J⁻

1. Действие AgNO₃. Нитрат серебра выделяет из растворов йодидов светло-желтый осадок AgJ.



2. Действие хлорной воды. Хлор окисляет ион J⁻ до элементарного йода, который окрашивает раствор в темно-

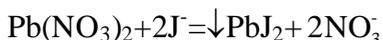
бурый цвет.



Избыток хлора обесцвечивает раствор вследствие образования йодноватой кислоты.



3. Действие $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Нитрат свинца из растворов йодидов выделяет кислый осадок PbI_2 .



Характеристика и аналитические реакции анионов III группы

Третью групп анионов составляют нитрат-ион NO_3^- , нитрит-ион NO_2^- и ацетат-ион CH_3COO^- . Эти анионы не осаждаются групповыми реактивами BaCl_2 и AgNO_3 . Группового реактива на анионы третьей группы нет. Наиболее характерными реакциями анионов третьей группы, за исключением CH_3COO^- , являются реакции окисления - восстановления.

Аналитические реакции аниона NO_3^-

1. Действие FeSO_4 и концентрированной H_2SO_4 . Испытуемый раствор смешивают с равным объемом водного раствора FeSO_4 и затем осторожно приливают по стенке пробирки концентрированную H_2SO_4 так, чтобы она не смешивалась с водным раствором. На границе двух жидкостей появляется бурое кольцо вследствие образования комплексного соединения $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$.



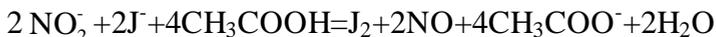
2. Действие дифениламина (C_6H_5)₂NH. 0,5 мл раствора дифениламина наливают в фарфоровую чашку и затем в центр вносят каплю испытуемого раствора. Появляется

синее кольцо.

3. Действие $C_{20}H_{16}N_4$. Нитрон в присутствии CH_3COOH с ионами NO_3^- образует характерные игольчатые кристаллы состава $C_{20}H_{16}N_2 \cdot HNO_3$.

Аналитические реакции аниона NO_2^-

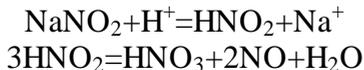
1. Действие KJ в присутствии CH_3COOH . К испытуемому раствору прибавляют йодистый калий и уксусную кислоту. Выделение J_2 доказывает присутствие иона NO_2^- .



Реакция не специфична, либо ион J^- окисляется до J_2 действием самых разнообразных окислителей, например, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2 , $FeCl_3$, концентрированные растворы HNO_3 и H_2SO_4 и Cl_2 и Br_2 и т.д.

2. Действие смеси сульфаниловой кислоты $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ и α -нифтиламина $C_{10}H_7N \cdot H_2$. К испытуемому раствору прибавляют уксуснокислый раствор сульфаниловой кислоты, нагревают до $80^\circ C$ и затем прибавляют раствор α -нифтиламина. В присутствии $0,001$ мг HNO_2 в литре раствора появляется красное окрашивание.

3. Удаление нитрит-ионов. Разбавленные минеральные кислоты, а также уксусная кислота разлагают нитриты с выделением окислов азота:



Надо заметить, что при подкислении нитритов всегда образуется немного азотной кислоты.

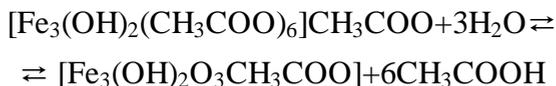
Аналитические реакции аниона CH_3COO^-

1. Действие $FeCl_3$. Хлорное железо с растворимыми ацетатами образует комплексные соли рубиново-красного

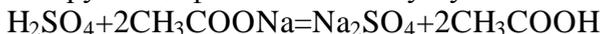
цвета.



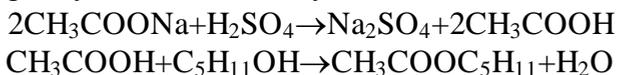
При разбавлении водой комплексная соль гидролизуется с выделением красно-бурого осадка оксиацетата железа.



2. Действие H_2SO_4 . Серная кислота в результате взаимодействия с ацетатами вытесняет из них свободную уксусную кислоту, которая, улетучиваясь при нагревании, придает раствору специфический запах уксуса.



3. В присутствии концентрированной H_2SO_4 изоамиловый спирт $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ с растворами ацетатов образует эфир, который узнается по запаху.



Анализ смеси анионов I, II, III групп

1. Определение иона SO_4^{-2} . К части испытуемого раствора прибавить 2N HNO_3 и BaCl_2 . Образование белого осадка указывает на присутствие SO_4^{-2} .

2. Определение иона CO_3^{-2} . К части раствора прибавить соляную кислоту. Выделение CO_2 указывает на присутствие иона CO_3^{-2} . Выделение CO_2 устанавливают по помутнению баритовой воды.

3. Определение иона PO_4^{-3} . К части раствора прибавить молибденовую жидкость. Образование желтого осадка указывает на присутствие иона PO_4^{-3} .

В присутствии ионов Br^- и I^- при прибавлении

концентрированной HNO_3 могут выделяться Br_2 и I предварительно осаждают при помощи AgNO_3 .

4. Определение иона $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$. Небольшую порцию твердого испытуемого вещества или сухого остатка, полученного выпариванием испытуемого раствора, нагревают с небольшим количеством метилового спирта CH_3OH в присутствии концентрированной H_2SO_4 и зажигают. В присутствии $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$ пламя окрашивается в зеленый цвет.

5. Определение иона Cl^- . К части раствора прибавить азотнокислое серебро AgNO_3 и отфильтровать. Полученный на фильтре осадок растворить в 2N растворе гидроксида аммония NH_4OH и к полученному фильтрату прибавить HNO_3 . Образование помутнения указывает на присутствие иона Cl^- .

6. Определение иона I^- . К части раствора прибавить хлорную воду, бензол и энергично взболтнуть. Окрашивание бензольного кольца в фиолетовый цвет указывает на присутствие I^- .

7. Определение иона Br^- . К части раствора прибавить хлорную воду, бензол и энергично взболтнуть. Окрашивание бензольного кольца в желто-оранжевый цвет указывает на присутствие Br^- . В присутствии иона I^- сначала образуется фиолетовое окрашивание. После прибавления второй порции хлорной воды свободный I_2 окисляется до йодатной кислоты HIO_3 по уравнению:



и фиолетовая окраска исчезает. Затем, после прибавления следующей порции хлорной воды появляется желто-оранжевое окрашивание, которое указывает на присутствие иона Br^- .

8. Определение иона NO_3^- . К части исследуемого раствора прибавить сульфат закисного железа FeSO_4 и затем осторожно по стенке пробирки прилить концентрирован-

ную H_2SO_4 так, чтобы она не смешалась с водным раствором. Образование бурого кольца ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$) на границе двух жидкостей указывает на присутствие иона NO_3^- . При присутствии в испытуемом растворе ионов J^- и Br^- предварительно осаждают последние действием AgNO_3 .

9. Определение иона NO_2^- . Сполоснуть пробирку анализируемым раствором, добавить 3-5 мл дистиллированной воды и по 2-3 капли раствора сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина (реактив Грисса). Образование вишнево-красного окрашивания указывает на присутствие иона NO_2^- .

10. Определение иона CH_3COO^- . К части раствора прибавить раствор FeCl_3 и нагреть. Образование красно-бурого осадка указывает на присутствие иона CH_3COO^- .

ГЛАВА X

Количественный анализ

Методы количественного анализа. Сущность гравиметрического и титриметрического анализа

Количественный анализ – совокупность методов аналитической химии, для определения качества (содержания) элементов (ионов), радикалов, функциональных групп, соединений или фаз в анализируемом объекте. Количественный анализ позволяет установить элементный и молекулярный состав исследуемого объекта или содержание отдельных его компонентов. Наряду с классическими химическими методами широко распространены физические и физико-химические (инструментальные) методы. Количественный анализ, основанные на измерении оптических, электрических, адсорбционных, каталитических и других характеристик анализируемых веществ, зависящих от их количества (концентрации). Обычно эти методы делят на следующие группы: электрохимические (кондуктометрия, полярография, потенциометрия и др.); спектральные или оптические (эмиссионный и абсорбционный спектральный анализ, фотометрия, колориметрия, нефелометрия, люминесцентный анализ и др.); рентгеновские (абсорбционный и эмиссионный рентгеноспектральный анализ, рентгенофазовый анализ и др.); хроматографический (жидкостная, газовая, газо-жидкостная хроматография и др.); радиометрические (активационный анализ и др.); масс-спектрометрические. Перечисленные методы, уступая химическим в точности, существенно превосходят их по чувствительности, избирательности, скорости выполнения.

В зависимости от объекта исследования различают неорганический и органический анализ. В свою очередь их разделяют на элементарный анализ, задача которого -

установить, в каком количестве содержатся элементы (ионы) в анализируемом объекте, на молекулярный и функциональный анализы, дающие ответ о количественном содержании радикалов, соединений, а также функциональных групп атомов в анализируемом объекте. Классическими методами количественного анализа являются гравиметрический (весовой) анализ и титриметрический (объемный) анализ.

Гравиметрия (весовой анализ) – метод количественного анализа в аналитической химии, который основан на изменении массы определяемого компонента, выделенном в виде веществ определенного состава.

При выполнении весовых определений определяемый компонент смеси, или составную часть (элемент, ион) вещества количественно связывают в такое химическое соединение, в виде которого она может быть выделена и взвешена (так называемая гравиметрическая форма, ранее она именовалась «весовая форма»). Состав этого соединения должен быть строго определенным, то есть точно выражаться химической формулой, и оно не должно содержать каких-либо посторонних примесей. В гравиметрии используются различные неорганические и органические химические соединения. Так, например, 1, 2, 3-Бензотриазол применяется для гравиметрического определения металлов: меди, серебра, цинка и др.

Вершины своего развития весовой анализ достиг в 1950-е годы, когда еще не было широкого применения спектральных и хроматографических методов. В настоящее время он остается своеобразным эталоном, методической базой при разработке и аттестации других методов. В гравиметрии есть три метода: отгонка, осаждение и выделение.

Гравиметрические методы применяют редко. основное их достоинство – исключается построение калибро-

вочных графиков (построение графика при анализе многокомпонентных смесей затруднительно, из-за невозможности приготовления стандартной смеси, точно моделирующей пробу, не зная заранее состава пробы). Гравиметрические методы применяют в качестве арбитражных при определении магния, натрия, кремнекислоты, сульфат – ионов, суммарного содержания нефтепродуктов, жиров.

Титриметрический анализ (титрование) – методы количественного анализа в аналитической и фармацевтической химии, основанные на измерении объема раствора реактива известной концентрации, расходуемого для реакции с определяемым веществом. Титриметрический – от слова титр. Титрование – процесс определения титра исследуемого вещества. Титрование производят в бюретках, заполненных титрантом до нулевой отметки. Титровать, начиная от других отметок, не рекомендуется, так как шкала бюретки может быть неравномерной. Заполнение бюреток рабочим раствором производят через воронку или с помощью специальных приспособлений, если бюретка полуавтоматическая. Конечную точку титрования (точка эквивалентности) обычно находят при помощи соответствующего индикатора или инструментально. Точку эквивалентности определяют индикаторами или физико-химическими методами (по электропроводности, светопропусканию, потенциалу индикаторного электрода и т.д.). По количеству пошедшего на титрование рабочего раствора рассчитывают результаты анализа. Различают прямое, обратное титрование и титрование заместителя.

- При прямом титровании к раствору определяемого вещества (аликвоте или навеске, титруемому веществу) добавляют небольшими порциями раствор титрант (рабочий раствор).
- При обратном титровании к раствору определяемого вещества добавляют сначала заведомый из-

быток специального реагента и затем титруют его остаток, не вступивший в реакцию.

- При заместительном титровании к раствору определяемого вещества добавляют сначала заведомый избыток специального реагента и затем титруют один из продуктов реакции между анализируемым веществом и добавленным реагентом.

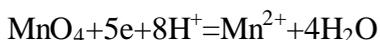
Объемный анализ и его классификация

Методы титриметрического анализа можно классифицировать по характеру химической реакции, лежащей в основе определения веществ и по способу титрования. По своему характеру реакции, используемые в титриметрическом анализе, относятся к различным типам – реакциям соединения ионов и реакциям окисления-восстановления. Объемно-аналитические методы в зависимости от реакции, которая лежит в их основе подразделяется на три группы.

1. Метод нейтрализации (или насыщения). В основе лежит реакция $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$. Методом нейтрализации определяют количество кислот или оснований в данном растворе, количество солей слабых кислот и слабых оснований, а также веществ, которые реагируют с этими солями. Применение неводных растворителей позволило расширить круг веществ, которые можно определить данным методом.

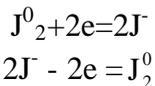
2. Метод окисления-восстановления, оксидиметрия, в основе которой лежат окислительно-восстановительные реакции. В зависимости от применяемых титрованных рабочих растворов оксидиметрия подразделяется на несколько методов. Из них мы изучаем:

1) Перманганометрия – метод основывается на реакциях:

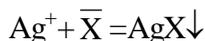


Где в качестве стандартного раствора употребляется титрованный раствор KMnO_4 . сам индикатор является KMnO_4 .

2) Йодометрия, в которой используется реакция окисления йодом или восстановления I^- ионами:



3) **Метод осаждения**, основанный на реакциях между определяемым веществом и титрованным раствором, в результате которых происходит количественное осаждение и комплексометрия определяемого элемента в виде труднорастворимого соединения.



Метод осаждения сам делится на нижеследующие:

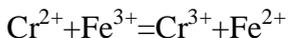
а) аргентометрия – AgNO_3 . Здесь в качестве стандартного раствора употребляется титрованный раствор нитрата серебра;

б) меркуриметрия – $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Здесь в качестве стандартного раствора употребляется титрованный раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

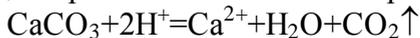
По способу титрования различают следующие методы.

Метод прямого титрования. В этом случае определяемый ион титруют раствором реагента (HCl с NaOH , NaCl с AgNO_3).

Метод замещения. Этот метод применяют тогда по тем или иным причинам трудно определить точку эквивалентности, например, при работе с неустойчивыми веществами и т.п. Так при определении Cr^{+2} , который легко окисляется кислородом воздуха и который при непосредственном титровании окислителем определить трудно, поступает следующим образом: определенному объему соли хрома (II) прибавляют избыток титрованного раствора соли железа (III), происходит реакция:



Метод обратного титрования. Этот метод применяют когда нет подходящего индикатора или когда основная реакция протекает не очень быстро.



Способы титрования

Титрование – это постепенное прибавление титрованного раствора реагента (титранта) к анализируемому раствору для определения точки эквивалентности.

Титриметрический метод анализа основан на измерении объема реагента точно известной концентрации, затраченного на реакцию взаимодействия с определяемым веществом.

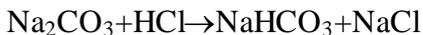
Точка эквивалентности – момент титрования, когда достигнуто эквивалентное соотношение реагирующих веществ.

Титрование можно выполнить различными способами. И поэтому различают: прямое, обратное и заместительное титрование.

Прямое титрование применяют для определения кислот, гидроксидов (сильных и слабых), солей и их смесей, жесткости (временной) воды, кислотности и щелочности различных природных объектов.

Пример 1: титрование Na_2CO_3 раствором HCl (0,1 моль/дм³).

Первая стадия



Расчет pH в этом случае проводят по формуле:

$$[\text{H}^+] K_1 K_2 \quad (1)$$

где K_1, K_2 – константы диссоциации H_2CO_3 по первой и второй ступеням:

$$K_1 = 4,13 \cdot 10^{-7}; K_2 = 4,70 \cdot 10^{-11}$$

pH 8,3

Гидролиз протекает по первой ступени. Титрование проводят в присутствии фенолфталеина.

Вторая стадия



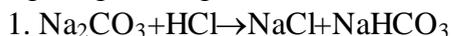
Так как $c_1(\text{HCl}) = 0,1$ моль/дм³, то $c_2 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³

В этом случае pH вычисляют как для слабых одноосновных кислот:

pH=3,85

Эквивалентная точка может быть зафиксирована с помощью метилоранжа.

Пример 2: титрование смеси Na_2CO_3 и NaOH



Фенолфталеин объем HCl – V_1



Метилоранж объем HCl – V_2



Расход HCl

Объемный (титриметрический) метод анализа

Объемный анализ, как и весовой, является одним из методов количественного анализа. Объемный анализ в отношении скорости выполнения дает большое преимущество по сравнению с весовым анализом. Ускорение определений достигается благодаря тому, что вместо взвешивания продукта реакции при объемном анализе измеряют объем затрачиваемого на его проведение раствора реактива, концентрация которого всегда точно известна. Объемный анализ основывается на измерении объемов двух реагирующих друг с другом растворов, концентрация одного из которых известна. Растворы с известной концентрацией называются титрованными или рабочими рас-

творами. В объемном анализе концентрацию раствора в основном выражают титром и нормальностью. Количество вещества в граммах, содержащееся в одном миллиметре раствора называется титром. Титр обозначается через Т, измеряется в г/мл. Титр раствора определяют по формуле:

$$T = \frac{P}{V}$$

Где Т – титр раствора, в г/мл

Р – количество растворенного вещества, в гр.

V – объем раствора, в мл.

Число, показывающее сколько грамм-эквивалентов растворенного вещества содержится в одном литре раствора, называется нормальностью и обозначается через N или Н. Например, если в одном литре раствора растворен один грамм-эквивалент вещества, такой раствор называется однонормальным – 1 н раствором и титр его определяют теоретически по формуле:

$$T_{1N} = \frac{\text{Э}}{1000}$$

где T_{1N} – титр 1N раствора, в г/мл.

Э – грамм-эквивалент данного вещества.

Выражение концентрации нормальностью удобно, так как вещества реагируют в количествах, пропорциональных их эквивалентам. Поэтому, при взаимодействии двух растворов с одинаковой нормальностью на реакцию затачиваются равные объемы. Титр и нормальность раствора связаны соотношением:

$$T = \frac{\text{Э} \cdot N}{1000}$$

Где Т – титр раствора, в г/мл.

N – нормальности, в г-эquiv./л

Э – грамм-эквивалент вещества, в г.

Используемые титро- ваные растворы могут

быть приготовлены точно, когда концентрация соответствует теоретической и, приблизительно, когда пользуются поправочным коэффициентом K , показывающим во сколько раз раствор приблизительно слабее или концентрированнее точного. Поправка – это отношение величины фактической к величине теоретической, расчетной. Ее можно найти из следующих соотношений:

$$K = \frac{N_{\phi}}{N_{\text{теор.}}}; \quad K = \frac{T_{\phi}}{T_{\text{теор.}}}; \quad K = \frac{V_{\phi}}{V_{\text{теор.}}}$$

Где N , T , V – соответственно нормальность раствора, его титр и объем.

Для определения количества неизвестного иона методами объемного анализа применяют процесс титрования. Постепенное прибавление рабочего раствора из бюретки к количественному раствору, находящемуся в конической колбе, изменяется процессом титрования. Для определения конца титрования, т.е. конца реакции, используют вспомогательные реактивы, так называемые индикаторы. В качестве индикаторов в объемном анализе служат вещества, способные вызывать хорошо наблюдаемые изменения в растворе при изменении концентраций реагирующих веществ. Как правило, наблюдаемым признаком является изменение окраски раствора или выпадение осадка. момент, когда индикатор меняет свою окраску, называется точкой эквивалентности или точкой конца титрования. В объемном анализе чаще всего используют растворы одинаковой концентрации, так как такие растворы взаимодействуют в разных объемах. Например: из этих примеров видно, что объемы взаимодействующих растворов N_1 , V_1 обратно пропорциональны их концентрациям. Если объем первого раствора обозначить через V_1 , нормальность через N_1 , а объем и нормальность второго раствора - соответственно через V_2 и N_2 получим:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

Отсюда: $\frac{N_1}{N_2} = \frac{V_2}{V_1}$, т.к. концентрация растворов и

объем обратно пропорциональна $\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_1}{N_2}$. Из этого урав-

нения видно, что произведение объема на нормальность первого раствора равно произведению объема V_2 на N_2 нормальность второго раствора. Следовательно, концентрацию неизвестного раствора можно определить по формуле:

$$N_2 = \frac{V_1 \cdot N_1}{V_2}$$

Если концентрация рабочего раствора выражается титром, формула вместе

$$T_2 = \frac{V_1 \cdot T_1}{V_2}$$

Так как вещества взаимодействуют в эквивалентных соотношениях, концентрацию неизвестного раствора можно определить также из пропорции:

$$\begin{aligned} & \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 \\ & T_1 \cdot V_1 - T_2 \cdot V_2 \\ & T_2 = \frac{\mathcal{E}_2 \cdot V_1 \cdot T_1}{\mathcal{E}_1 \cdot V_2} \end{aligned}$$

Где \mathcal{E}_1, T_1, V_1 – грамм-эквивалент, титр и объем первого раствора

\mathcal{E}_2, T_2, V_2 – грамм-эквивалент, титр и объем второго раствора

При массовых анализах с целью упрощения вычислений концентраций растворов выражают через титр по определяемому веществу. Титром по определяемому веществу называется число граммов этого вещества, соответствующее одному миллилитру титрованного раствора. Зная нормальность титрованного раствора, нетрудно вы-

числить его титр по определяемому веществу.

Например, если нормальности раствора HCl равна 0,1120N, это значит в одном литре (в 1000 мл) его содержится 0,1120 г соляной кислоты. Следовательно, 1 мл этого раствора содержит 0,1120:1000 г, и реагирует с таким же числом грамм-эквивалентов NaOH. Так как грамм-эквивалент NaOH равен 40,00 г, то титр HCl по NaOH будет равен:

$$T_{\text{HCl/NaOH}} = \frac{0,1120 \cdot 40,00}{1000} = 0,00448 \text{ г/мл}$$

Это значит, что 1 мл данного титрованного раствора HCl соответствует 0,00448 г NaOH.

Таблица индикаторов

Название индикатора	Интервал перехода окраски	Окраска		pT	Количество индикатора на 10 мл титруемого раствора
		в кислой среде	в щелочной среде		
Метилловый оранжевый	3,1 – 4,4	розовая	желтая	3,75	1 капля
Метил-красный	4,4 – 6,2	красная	- // -	5,3	- // -
Нейтральный красный	6,8 – 8,0	- // -	- // -	7,4	- // -
Лакмус	7,0 – 8,0	- // -	синяя	6,5	5 капель
Фенолфталеин	8,0 – 10,0	бесцветн.	малиновая	9,0	1-2 капель
Тимолфталеин	9,3 – 10,5	- // -	синяя	9,9	1 капля
Феноловый красный	6,4 – 3,0	Желтая	красная	7,1	- // -

ГЛАВА XI

Метод нейтрализации

Методы нейтрализации важнейшие методы титриметрического анализа. Основаны на реакции нейтрализации, которые упрощенно записывается в виде $H^+ + OH^- = H_2O$.

Методы нейтрализации позволяют определять содержание кислоты титрованием раствором основания (например, NaOH, KOH) известной концентрации и содержание основания титрованием раствором кислоты известной концентрации (например, HCl). Для установления конечной точки титрования обычно применяют различные химические индикаторы, четко изменяющие свою окраску. В случае мутных или окрашенных анализируемых растворов применяют инструментальные методы установления конечной точки титрования (потенциометрические, кондуктометрические и др. методы).

Титрование кислот и оснований обычно выполняют в водной среде. В некоторых случаях титрование целесообразно осуществлять в среде органических растворителей, где сила кислот и оснований может быть иной, чем в водной среде. Методы нейтрализации широко применяются при химическом контроле многих производств, при научных исследованиях и др.

Метод нейтрализации – объемный (титриметрический) метод определения концентрации кислот (ацидиметрия) и щелочей (алкалометрия) в растворах.

В основе метода нейтрализации лежит использование реакции нейтрализации, т.е. соединения водородных и гидроксильных ионов: $H^+ + OH^- = H_2O$. При определении концентрации кислоты к точно отмеренному пипеткой объему исследуемого раствора постепенно приливают из

бюретки рабочий раствор щелочи (обычно NaOH) известной концентрации, пока не изменится окраска индикатора, предварительно добавленного к титруемому раствору. Объем рабочего раствора, пошедший на взаимодействие с кислотой, отсчитывают по шкале бюретки. Определение концентрации щелочи производят аналогичным путем, только в качестве рабочего раствора в этом случае используют раствор кислоты (обычно HCl). Концентрацию кислоты или щелочи вычисляют по формуле:

$$N = \frac{N_p \cdot V_p}{V}$$

Где V и V_p – объемы, а N и N_p – нормальные концентрации анализируемого и рабочего растворов соответственно.

При титровании слабой кислоты сильной щелочью в качестве индикатора применяют обычно фенолфталеин, а при титровании слабой щелочи сильной кислотой – метиловый оранжевый. При титровании сильной кислоты сильной щелочью можно применять любой из названных индикаторов.

Метод нейтрализации широко применяется в клинических и санитарно-гигиенических лабораториях.

Сущность метода

Основное уравнение процесса нейтрализации - взаимодействие:



Титранты – HCl, H₂SO₄, NaOH, KOH. Эти вещества не соответствуют требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, поэтому их концентрацию определяют по первичным стандартам.

Первичные стандартные вещества должны удовлетворять следующим основным требованиям: высокая чи-

стота (х.ч. или ч.д.а.); устойчивость на воздухе; отсутствие гигроскопической влаги (должны быть негигроскопичны); большая молярная масса эквивалента (что уменьшает ошибку взвешивания); доступность; отсутствие токсичности.

В качестве таковых выступают: бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 (б/в) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Сами титранты – вторичные стандарты.

Методы нейтрализации позволяют определять кислоты, гидроксиды, соли, гидролизующиеся по катиону (аниону) и другие вещества, реагирующие в стехиометрических соотношениях с кислотами и гидроксидами, а также различные смеси.

Процесс нейтрализации можно представить графически в виде кривой титрования, изображающей изменение рН титруемого раствора по мере добавления к нему стандартного раствора кислоты или щелочи. На основании кривых титрования проводят выбор индикатора, что является самым важным в методе нейтрализации.

Момент эквивалентности устанавливают индикаторным методом по изменению окраски индикатора, 1-2 капли которого добавляют в титруемый раствор.

Резкое изменение рН вблизи ТЭ называется скачком титрования.

Индикаторы метода нейтрализации

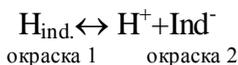
Индикаторы – это сложные органические кислоты или гидроксиды, при диссоциации которых происходит изменение структуры их молекул, т.е. появление или исчезновение хромофорных групп.

Область значений рН, в которой индикатор изменяет свою окраску, называется интервалом перехода индикатора. Его можно рассчитать по формуле:

$$pH = pK_{\text{инд.}} \pm 1$$

вместо интервала перехода окраски индикатора используются также показателем титрования индикатора (рТ). рТ – это оптимальное значение рН титруемого раствора, при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски индикатора, свидетельствующее об окончании титрования. Значения величины рТ приблизительно совпадают со значениями величин рK_{инд.}.

практически индикаторы применяли давно, но первая попытка в объяснении их действия была сделана в 1894 году Оствальдом, создавшим так называемую ионную теорию. Согласно этой теории, индикаторы имеют различную окраску в молекулярном и ионном состояниях.



При изменении $[H^+]$ равновесие смещается ($<[H^+] \rightarrow$; $> [H^+] \leftarrow$).

Согласно хромофорной теории (Ганч), изменение окраски индикаторов связано с обратимой перегруппировкой атомов в молекуле органического соединения. Такая обратимая перегруппировка в органической химии называется таутомерией. Если в результате таутомерного изменения строения в молекуле органического соединения появляются особые группировки, называемые хромофорами, то органическое вещество приобретает окраску. Когда таутомерное превращение ведет к изменению строения хромофора – окраска изменяется; если же после перегруппировки молекула не содержит более хромофора – окраска исчезнет.

Группы атомов, которые содержат одну или несколько кратных связей, вызывающие избирательное поглощение электромагнитных колебаний в УФ области называются хромофорами. В роли хромофорных групп могут выступать группировки атомов и связей, как $- N = N -$, $= C = S$,

– N = O, хиноидные структуры и т.д.

Согласно ионно-хромофорной теории, изменение окраски индикаторов обусловлено переходом из ионной формы в молекулярную, и наоборот, сопровождающегося изменением структуры индикаторов.

Таким образом, один и тот же индикатор может существовать в двух формах с разным строением молекул, причем эти формы могут переходить одна в другую, и в растворе между ними устанавливается равновесие.

В качестве примера можно рассмотреть структурные изменения в молекуле типичного кислотно-основного индикатора – фенолфталеина под действием растворов щелочей и кислот (при различных значениях pH). Реакция, в результате которой благодаря таутомерной перестройке структуры молекулы фенолфталеина в ней возникает хромофорная группировка.

В щелочной среде образуется двунатриевая соль, имеющая хиноидное строение, что вызывает окраску индикатора.

Смещение равновесия между таутомерными формами происходит постепенно. Поэтому и цвет индикатора изменяется не сразу, а переходя через смешанную окраску к цвету анионов. Практически, когда частиц окрашенной формы меньше 10%, их цвет не обнаруживается. Окраска становится наиболее резкой, когда окрашенных частиц более 90%.

Выбор индикатора

1. Интервал перехода индикатора должен совпадать со скачком титрования или хотя бы частично касаться точки эквивалентности.

2. Индикатора надо добавлять мало, так как, являясь протолитом, он взаимодействует с определяемым веще-

ством или тирантом.

3. Практически всегда имеет место ошибка, связанная с несовпадением точки эквивалентности с конечной точкой титрования.

4. Индикаторная ошибка титрования должна быть незначительной.

5. Чем меньше скачок титрования, тем труднее выбрать индикатор.

ГЛАВА XII

Приготовление исходных и титрованных растворов

По своему назначению все титрованные растворы делятся на рабочие и исходные растворы. Рабочими растворами называется такие растворы, которые служат для определения состава анализируемого вещества. Все те же растворы, которые служат для установки титра рабочего раствора, называются исходными растворами. Существует два способа приготовления раствора:

1) Рассчитывают навеску $P = \frac{\Delta \cdot V \cdot N}{1000}$, точно взвешивают ее на весах, переносят в мерную колбу, растворяют дистиллированной водой, доводят до метки. нормальность раствора рассчитывают. Для этого находят титр раствора:

$$T = P/V \text{ г/мл}$$
$$P = \frac{\Delta \cdot V \cdot N}{1000}$$

Умножив титр на 1000 и полученное число разделив на Δ вес находят.

$$N = T \cdot 1000 / \Delta$$

Этим способом можно приготовить раствор только тех веществ, которые удовлетворяют следующее (требованиям, называемым исходящим веществом).

1. Вещество должно быть без примесей иметь большой молекулярный вес.

2. Состав вещества должен строго соответствовать форме, например число кристаллической воды.

3. Вещество не должно быть гигроскопическим, не должно вступить в реакцию с углекислым газом и кислородом.

Вещества, которые удовлетворяют этим требованиям, называются исходными или установочными. К ним отно-

сится щавелевая кислота: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Приготовит несколько на примере какое количество щавелевой кислоты $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ надо взять для приготовления 250 мл 0,2N раствора.

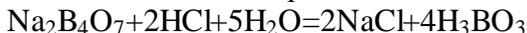
Пользуемся формулой:

$$P = \frac{E \cdot V \cdot N}{1000} = \frac{63 \cdot 0,3 \cdot 0,2 \cdot 250}{1000} = 3,1515$$

Такой метод, где титрованный раствор готовится по точной навеске вещества, называется раствор с приготовленным титром.

Лабораторная работа № 1 Определение титра 0,1N раствора HCl по титрованному раствору $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Эта работа основывается на реакции:



Из реакции видно, что:

$$E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \div 2 = 381,44 \div 2 = 190,72 \text{ гр.}$$

$$E_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ гр.}$$

Ход работы: Наполнить бюретку до нулевого деления 0,1N раствором HCl затем из титрованного раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ пипеткой количественно перенести 15-20 мл в коническую колбу, прибавить 1-2 капли индикатора метилоранжевого и оттитровать 0,1N раствором HCl до перехода окраска раствора из желтой в розовый. Титрование повторить три раза и на основании среднеарифметического значения объема HCl определить титр последнего по ниже следующей формуле:

$$T_{\text{HCl}} = E_{\text{HCl}} \cdot T_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \cdot V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \div E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \cdot V_{\text{HCl}} \text{ где,}$$

$$E_{\text{HCl}} = 36,50 \text{ гр.}$$

$T_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}$ - известен.

$$V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = V_{\text{пипетки}}$$

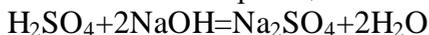
$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = 190,72 \text{ гр.}$$

V_{HCl} – объем раствора HCl израсходованного на титрование (отсчитываются из бюретки).

Лабораторная работа № 2

Определение объема 0,5N раствора H_2SO_4 титрованному раствору NaOH

Эта работа основывается на реакции:



Из реакции видно, что:

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \div 2 = 98 \div 2 = 49,0 \text{ гр.}$$

$$\mathcal{E}_{\text{NaOH}} = M_{\text{NaOH}} = 40,0 \text{ гр.}$$

Ход работы: Наполнить бюретку до нулевого деления титрованным раствором NaOH. После этого полученный контрольный раствор H_2SO_4 в мерной колбе разбавить дистиллированной водой до метки, тщательно перемешать и из приготовленного таким образом раствора H_2SO_4 пипеткой количественно перенести 15-20 мл в коническую колбу, прибавить 1-2 капли индикатора метилоранжевого и оттитровать титрованным раствором NaOH до перехода окраски раствора из розового в желтый. Титрование повторить три раза и на основании среднеарифметического значения объема NaOH определить объема NaOH, определить объема H_2SO_4 по нижеследующей формуле:

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot T_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{колба}} \div \mathcal{E}_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{пипетка}} \cdot T_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

где,

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 49 \text{ гр.}$$

T_{NaOH} - известен.

$$\mathcal{E}_{\text{NaOH}} = 40 \text{ гр.}$$

$T_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ = известен.

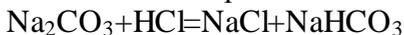
$$V_{\text{колба}} = 100 \text{ мл}$$

$V_{\text{пипетка}} = V$ раствора H_2SO_4 взятого на титрование.

V_{NaOH} - объем раствора NaOH израсходованного на титрование (отсчитывается из бюретки).

Лабораторная работа № 3 **Определение объема 0,5N раствора Na_2CO_3** **титрованному раствору HCl**

Эта работа основывается на реакциях:



Из реакции видно, что после полной нейтрализации Na_2CO_3 :

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

$$\mathcal{E}_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ гр.}$$

Ход работы: Наполнить бюретку до нулевого деления титрованным раствором HCl . После этого полученный контрольный раствор Na_2CO_3 в мерной колбе разбавить дистиллированной водой до метки, тщательно перемешать и из приготовленного таким образом раствора Na_2CO_3 пипеткой количественно перенести 15-20 мл в коническую колбу, прибавить 1-2 капли индикатора метилового оранжевого и оттитровать титрованным раствором HCl до перехода окраски раствора из желтой в розовый. Титрование повторить три раза и на основании среднеарифметического значения объема раствора HCl вычислить объем раствора Na_2CO_3 по формуле:

$$V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot T_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{колба}} \div \mathcal{E}_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{пипетка}} \cdot T_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

где,

$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 53 \text{ гр.}$$

T_{HCl} - известен.

$$V_{\text{колба}} = 100 \text{ мл}$$

$$\mathcal{E}_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ гр.}$$

$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \text{известен.}$$

$$V_{\text{пипетка}} = V \text{ раствора Na}_2\text{CO}_3 \text{ взятого на титрование.}$$

V_{HCl} - объем раствора HCl израсходованного на титрование (отсчитывается из бюретки).

Примечание: Если при титровании применяется индикатор фенолфталеин, следует увеличить объем раствора HCl в два раза, так как при ровно 50%-ной нейтрализации Na_2CO_3 , фенолфталеин меняет свою окраску.

Лабораторная работа № 4 **Определение жесткости воды по методу** **нейтрализации**

Ход работы: Наполнить бюретку до нулевого деления титрованным раствором HCl. После этого мерную колбу на 100 мл ополоснуть анализируемой водой, затем наполнить ее этой водой до метки и количественно перенести в коническую колбу, прибавить 1-2 капли раствора метилового оранжевого и оттитровать титрованным раствором HCl до появления не исчезающей бледно-розовой окраски. Титрование повторить три раза и на основании среднеарифметического значения объема раствора HCl вычислить временную жесткость воды по формуле:

$$Ж_{\text{вр}} = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 10 \text{ где,}$$

N_{HCl} – нормальность раствора HCl.

V_{HCl} – объем раствора HCl израсходованного на титрование (отсчитывается из бюретки).

При определении временной жесткости кислота нейтрализует только гидрокарбонат кальция и магния. Количество израсходованной на титрование кислоты эквивалентно количеству солей, определяющих временную

(карбонатную) жесткость титруемой воды. Так как нормальность раствора означает грамм эквивалентов растворенного вещества в 1 литре, то произведение нормальности НСI на число миллиметров ее, израсходованной на титрование, равно числу грамм эквивалентов солей, обуславливающих жесткость содержащихся в 100 мл воды.

Обычно жесткость воды выражают миллиграмм эквивалентом растворенных солей в 1 литре воды, и поэтому при определении временной жесткости полученный результат увеличивают в 10 раз.

Кривые титрования

Практически доказано, что при взаимодействии кислоты и основания момент их эквивалентности не всегда совпадает с моментом нейтрализации раствора, и, в зависимости от природы титруемых веществ, может находиться в нейтральной, кислой и основной среде.

Для точного установления точки эквивалентности в методе нейтрализации необходимо предварительно изучить, как в различных случаях изменяется рН раствора по мере течения процесса нейтрализации. Эти изменения рН, происходящие при нейтрализации различных по способности к диссоциации кислот и оснований, принято изображать графически. Такие графические изображения изменения рН раствора при постепенном прибавлении рабочего раствора к определяемому количеству исследуемого раствора, называют кривыми титрования или кривыми нейтрализации.

При построении кривых титрования на оси абсцисс откладывают количество имеющего в разные моменты титрования избытка кислоты или основания, а на оси ординат – отвечающие им величины рН раствора.

В методе нейтрализации, в основном, возможны сле-

дующие три случая взаимодействия кислот и оснований: 1. Титрование сильной кислоты сильным основанием (щелочью); 2. Титрование слабой кислоты щелочью; 3. Титрование слабого основания сильной кислотой.

Рассмотрим, как изменяется кислотность и щелочность раствора в этих случаях:

1. Титрование сильной кислоты щелочью. Допустим, что процесс титрования происходит между 0,1N растворами HCl и NaOH. В процессе титрования концентрация H^+ в исходной 0,1N кислоте составляет 0,1 или 10^{-1} г-ион/л. Следовательно, pH этого раствора равен 1. Когда 90% HCl будет оттитровано, останется 10% ионов H^+ от первоначального количества, т.е. $0,1 \cdot 0,1 = 0,01$ или 10^{-2} г-ион/л, а pH раствора будет равен 2. Таким образом, при дальнейшем постепенном титровании растворов концентрация ионов H^+ понижается, а значение pH увеличивается. В момент полной нейтрализации HCl раствор содержит только NaCl, и pH равняется 7 (рис.).

0,1%-ном избытке кислоты до pH=10 при 0,1%-ном избытке щелочи. Это объясняется тем, что система $CH_3COOH - CH_3COONa$, образующаяся в процессе титрования уксусной кислоты раствором NaOH, обладает буферным действием, т.е. свойством противодействовать изменению pH при добавлении к ней небольшого количества щелочи. В случае кислот более слабых, чем уксусная, кривая титрования их щелочью идет еще более похожи, без резких изменений в эквивалентной точке. Чем слабее титруемая кислота, тем при большем pH наступает момент эквивалентности.

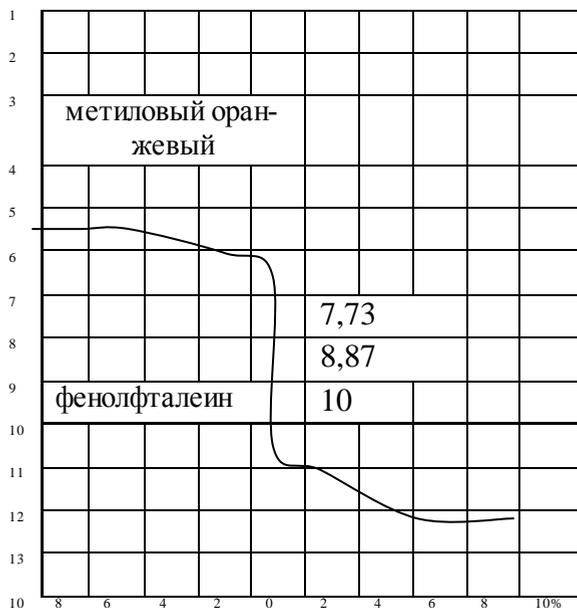


Рис. Кривая титрования 0,1N раствора CH_3COOH 0,1N раствором NaOH (или обратно)

3. Для случая титрования 0,1N раствора NH_4OH 0,1N соляной кислотой вычисления $[\text{H}^+]$ и pH приводят к результатам, сведенным в таблицу 1.

Анализ таблицы и кривой титрования приводит к следующим выводам:

1. Эквивалентная точка не совпадает с нейтральной точкой раствора $\text{pH}=7$. Она лежит в кислой области при $\text{pH}=5,12$.

Таблица 1

**Изменение $[H^+]$ и рН при титровании 0,1N
раствора NH_4OH 0,1N раствором HCl**

Нейтрализовано NH_4OH	$[H^+]$	рН	Примечание
0	$7,5 \cdot 10^{-12}$	11,1	
50	$5,65 \cdot 10^{-10}$	9,25	
90	$5,00 \cdot 10^{-9}$	8,30	
99	$6,55 \cdot 10^{-8}$	7,25	
Нейтральная среда рН=7			
99,9	$5,55 \cdot 10^{-7}$	6,24	
100,0	$7,42 \cdot 10^{-6}$	5,12	Эквивалентное количество щелочи и кислоты
Прибавлен избыток кислоты			
0,1	10^{-4}	4	
1,0	10^{-3}	3	
10,0	10^{-2}	2	

Это объясняется тем, что в момент эквивалентности получается раствор только NH_4Cl , рН которого равен 5,12.

Дальнейшее прибавление избытка щелочи к титруемому раствору ведет к увеличению рН раствора. Например, если имеется 100%-ный избыток щелочи, то при допущении неизменности общего объема раствор становится 0,1N относительно $NaOH$. Концентрация ионов OH^- в таком растворе равна 10^{-1} г-ион/л, $[H^+] = 10^{-14} : 10^{-1} = 10^{-13}$, а рН=13. При добавлении 10%-ного избытка $NaOH$ щелочность раствора, т.е. $[OH^-]$ $[NaOH]$, была бы 10^{-2} г-ион/л. Таким образом, $[H^+] = 10^{-14} : 10^{-2} = 10^{-12}$, а рН=12 и т.д.

Полученные результаты вычислений значений $[H^+]$ и рН приведены в таблице 2.

Таблица 2

**Изменение $[H^+]$ и pH при титровании 0,1N HCl
раствором NaOH**

Нейтрализовано кислоты, %	$[H^+]$	pH	Характер среды
0	10^{-1}	1	Кислый
90	10^{-2}	2	-//-
99,0	10^{-3}	3	-//-
99,9	10^{-4}	4	-//-
100,0	10^{-7}	7	нейтральный
Прибавлен избыток щелочи			
0,1	10^{-10}	10	щелочной
1,0	10^{-11}	11	-//-
10,0	10^{-12}	12	-//-
100,0	10^{-13}	13	-//-

По таблице видно, что pH раствора вначале изменяется постепенно и достигает значения pH=4, когда нейтрализовано 99,9% кислоты. От дальнейшего прибавления NaOH pH увеличивается скачком: на нейтрализацию оставшегося количества кислоты (0,1%) от добавления такого же избытка NaOH (0,1%) приходится изменение pH от 4 до 10. Поэтому кривая титрования (рис.2) около эквивалентной точки идет практически перпендикулярно оси абсцисс.

Такое резкое изменение pH раствора около эквивалентной точки, вызванное добавлением одной капли рабочего раствора, называется скачком титрования или нейтрализации. Точка на кривой титрования, соответствующая нейтральности раствора, находится как раз посередине скачка титрования. Следовательно, в случае титрования сильной кислоты щелочью или наоборот щелочи сильной кислотой эквивалентная точка совпадает с нейтральной точкой. Причина этого заключается в том, что в момент эквивалентности в растворе находится только соль NaCl, образованная сильной кислотой и сильным основанием,

которая не подвергается гидролизу. Поэтому рН раствора, как и у чистой воды, равен 7.

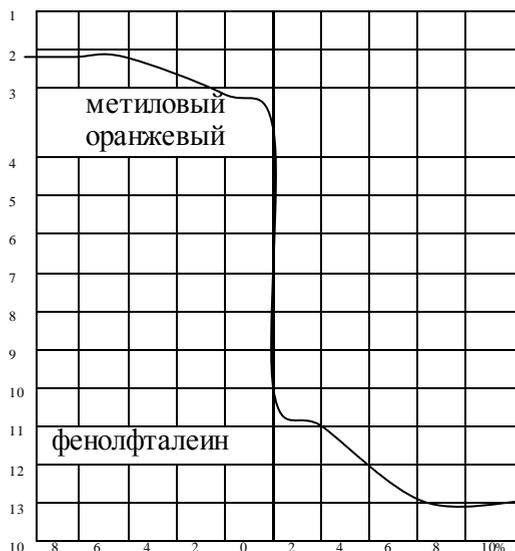


Рис. Кривая титрования 0,1N раствора HCl 0,1N раствором NaOH (или обратно)

2. Для случая титрования 0,1N раствора слабой уксусной кислоты едким натром вычисление величин $[H^+]$ и рН приводит к результатам, приведенным в таблице 3.

Нанося на график данные таблицы, получают кривую титрования слабой кислоты сильной щелочью (рис.).

Таблица 3

Изменение $[H^+]$ и рН при титровании 0,1N раствора CH_3COOH 0,1N раствором NaOH

Нейтрализовано NH_4OH	$[H^+]$	рН	Примечание
0	$1,35 \cdot 10^{-3}$	2,87	
10	$1,60 \cdot 10^{-4}$	3,80	
50	$1,80 \cdot 10^{-5}$	4,75	
90	$2,00 \cdot 10^{-6}$	5,70	
99	$1,80 \cdot 10^{-7}$	6,75	

Нейтральная среда pH=7			
99,9	$5,55 \cdot 10^{-7}$	7,73	Эквивалентное количество щелочи и кислоты
100,0	$7,42 \cdot 10^{-6}$	8,87	
Прибавлен избыток кислоты			
0,1	10^{-10}	10	
1,0	10^{-11}	10	
10,0	10^{-12}	10	

Анализ таблицы 3 и кривой титрования позволяет сделать следующие выводы:

1. Эквивалентная точка при титровании CH_3COOH едким натром не совпадает с нейтральной точкой раствора $\text{pH}=7$, а лежит в части кривой, отвечающей щелочной области, а именно – при $\text{pH}=8,87$. Это объясняется тем, что в момент эквивалентности получается раствор только CH_3COONa , pH которого равен 8,87.

Следовательно, нейтральная точка находится выше эквивалентной точки. При титровании эквивалентная точка еще не достигнута, тогда или нейтральная точка уже оказывается перейденной.

2. Кривая титрования раствора уксусной кислоты начинается ближе к линии нейтральности $\text{pH}=7$, чем кривая титрования раствора HCl , и с самого начала имеет заметный наклон к оси абсцисс.

3. Скачок pH на кривой титрования в данном случае значительно меньше, чем в случае титрования HCl . Этот скачок составляет всего 2,27 от $\text{pH}=7,73$.

ГЛАВА XIII

Весовой (гравиметрический) метод анализа

Весовой анализ основывается на измерение тела труднорастворимого электролита, полученного в результате взаимодействия определяемого иона с реактивом.

Сущность весового метода анализа заключается в том, что определяемый ион выделяют из раствора в виде труднорастворимого соединения – осажденная форма осадка – затем обрабатывают его соответствующими аналитическими приемами, применяемыми в весовом анализе, получают весовую форму осадка и взвешивают его на аналитических весах.

В весовом анализе осажденная в весовой форме осадка часто не совпадают по составу. Например, ионы Fe^{+3} осаждают действием ионов OH^- в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который при накаливании, потеряв воду, переходит в весовую форму, отвечающую формуле Fe_2O_3 .

На практике одинаковая осажденная и весовая форма получается при определении ионов SO_4^{2-} и Ba^{+2} , так как образованный в результате взаимодействия этих ионов осадок BaSO_4 при прокаливании не меняет своего состава.

Для определения количества элементов или ионов в исследуемом веществе весовым методом применяют следующие аналитические приемы:

1. Отбор средней пробы;
2. Вычисление и взвешивание навески;
3. Растворение навески;
4. Вычисление количества осадителя;
5. Осаждение определяемого иона;
6. Фильтрование и промывание осадка;
7. Вычисление результатов анализа.

Результаты весового анализа обычно рассчитывают

по формуле:

$$P = F \cdot a$$

Где P – количество определяемого вещества, в г

a – количество весовой формы, в г.

F – фактор пересчета.

Фактор пересчета равен отношению эквивалентных количеств определяемого и взвешенного вещества. следовательно, в отношении, выражающем фактор пересчета, атомный или молекулярный вес взвешиваемого компонента (осадка) – в знаменателе.

При вычислении фактора пересчета в числителе к знаменателю должно находиться одинаковое число атомов определяемого вещества. Если, например, нужно пересчитать $BaSO_4$ на барий, поступают так:

$$F = Ba/BaSO_4 = 0,5885$$

При пересчете Fe_2O_3 на Fe_3O_4 или $Mg_2P_2O_7$ факторы пересчетов будут такими:

$$F = 2Fe_3O_4/3Fe_2O_3 = 0,9687; F = 2Mg/Mg_2P_2O_7 = 0,2185$$

При определении процентного содержания элемента или иона в исходном веществе (P) вычисляют по формуле:

$$P = a \cdot F \cdot 100/b,$$

Где b – навеска вещества, в г.

Определение процентного содержания бария в $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Для выполнения этой работы применяем к ней все правила весового анализа.

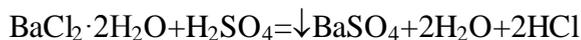
Отбор средней пробы. Чтобы результаты анализа взятой навески возможно точно отражали количественные соотношения между составными частями во всем образце, необходимо правильно отобрать среднюю пробу. Для этого существуют различные способы, одним из которых является способ квартования. Способ квартования заключается в следующем: крупные куски образца измельчают

примерно до величины грецких орехов и располагают равномерным слоем толщиной до 2-3 см в виде квадрата на листе бумаги. Затем квадрат делят по диагонали на четыре треугольника. Куски, находящиеся в двух противоположных треугольниках отбрасывают, а два других – соединяют вместе и вновь измельчают, располагая в виде квадрата на листе бумаги, и вновь делят квартованием. Эту операцию повторяют до тех пор, пока отобранная проба не будет превышать 10-15 г, и затем ее хорошо растирают в фарфоровой или агатовой ступке в зависимости от твердости образца.

Вычисление и взвешивание навески. Навеской называется количество образца необходимое для анализа. величина навески зависит от процентного содержания определенного иона или элемента в пробе и от характера осаждаемой формы осадка.

Если осадок аморфный, берут такую навеску, чтобы весовая форма его получалась 0,1 – 0,15 г. Для кристаллической весовой формы используют 0,3 – 3,5 г.

Для определения содержания бария в кристаллическом $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ рассчитывают на основании уравнения реакции:



$$244,3 \text{ г} \text{ ----- } 233,4 \text{ г}$$

$$X \text{ ----- } 0,45 \text{ г}$$

$$X = 244,3 \cdot 0,45 / 233,4 = 0,45$$

Взвешивают навеску на аналитических весах с точностью 0,0001 г. Для этого предварительно взвешивают часовое стекло на технических весах. Узнав его приблизительный вес, на нем взвешивают рассчитанную навеску с точностью 0,0001 г, затем ссыпают навеску в стакан для растворения и снова с такой же точностью взвешивают часовое стекло с прилепленными частицами $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

По разности этих взвешиваний находят точный вес взятой навески. Например, имеем следующие результаты взвешиваний:

$$\begin{array}{r}
 \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{часовое стекло} \text{ ----- } 20,7518 \text{ г} \\
 \text{часовое стекло} \text{ ----- } 20,7518 \text{ г} \\
 \hline
 \text{тогда BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{навеска} \text{ ----- } 0,5000 \text{ г.}
 \end{array}$$

Растворение навески. Так как $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ хорошо растворим в воде, для его растворения в качестве растворителя обычно используют воду. Растворяют навеску в 80-100 мл воды, нагревая стакан на асбестовой сетке. После полного растворения навески раствор разбавляют до 100 мл.

Вычисление количества осадителя. Для осаждения иона бария в качестве осадителя применяют 2N раствор H_2SO_4 в количестве, вычисленном на основании взятой навески. Согласно уравнению реакции, на 1 моль $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ требуется 1 моль H_2SO_4 , следовательно:

$$\begin{array}{r}
 \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } \text{H}_2\text{SO}_4 \\
 244,3 \text{ ----- } 98,0 \\
 0,50 \text{ ----- } X \\
 \hline
 X = 98,0 \cdot 0,50 / 244,3 \approx 2 \text{ г. безводной H}_2\text{SO}_4
 \end{array}$$

И для осаждения бария требуется 2N H_2SO_4 в количестве:

$$\begin{array}{r}
 1000 \text{ мл 2N H}_2\text{SO}_4 \text{ ----- } 98,0 \text{ г H}_2\text{SO}_4 \\
 X \text{ ----- } 0,2 \\
 \hline
 X = 1000 \cdot 0,2 / 98,0 = 2,0 \text{ мл.}
 \end{array}$$

На практике количество осадителя берут в избытке, т.е. в 2-3 раза больше рассчитанного количества. Поэтому, в данной работе для осаждения бария вместо 2 мл 2N рас-

твора H_2SO_4 берут 6 мл.

Осаждение ионов бария. Для осаждения ионов бария горячий раствор осадителя, т.е. разбавленные дистиллированной водой до 30-40 мл. 6 мл 2N раствора H_2SO_4 небольшой струей вливают к горячему раствору, содержащему ионы бария, непрерывно помешивая стеклянной палочкой так, чтобы она не касалась стенок и дна стакана и не царапала их. На один конец стеклянной палочки надевают резиновое кольцо, которым пользуются для тщательного перенесения осадка на фильтр. После этого проверяют полноту осаждения ионов бария. Для этого раствор с отстоявшимся осадком осторожно по стенке стакана приливают несколько капель осадителя H_2SO_4 и следят за местом, куда стекают капли. Если помутнение не образуется, значит, достигнута полнота осаждения. При образовании помутнения к раствору дополнительно прибавляют 0,5-1,0 мл H_2SO_4 .

Фильтрация и промывание осадка. Раствор фильтруют через беззольные бумажные фильтры, которые после сгорания оставляют золу настолько незначительную, что ею можно пренебречь. Осадок BaSO_4 фильтруют через наиболее плотные, медленно фильтрующие фильтры. При фильтрации, когда почти вся жидкость слита с осадка на фильтр и на дне стакана остается только осадок, приступают к его промыванию путем декантации. Сливание отстоявшейся жидкости с осадка называется декантацией. Если осадок заметно растворим, то промывание водой может привести к его значительным потерям. Для предупреждения потерь, т.е. для уменьшения растворимости осадка, в воду для промывания прибавляют немного H_2SO_4 и осадок промывают до полного удаления ионов хлора (проверка раствором AgNO_3). Затем осадок переносят на фильтр и промывают чистой дистиллированной водой до полного удаления ионов SO_4^{2-} (проверка раствором BaCl_2).

Высушивание и прокальвание осадка. Воронку с чистым осадком помещают в термостат и сушат при температуре 100-120⁰С в течение 30-40 минут. Затем высушенный осадок с фильтром осторожно свертывают над фарфоровым тиглем, приведенным до постоянного веса, и аккуратно складывают в него. После этого тигель устанавливают в фарфоровый треугольник и нагревают на небольшом пламени горелки. После полного озоления фильтра пламя горелки постепенно увеличивают для прокальвания осадка. Прокальвание можно проводить также и в муфельной печи. Затем прокаленный тигель с осадком переносят в эксикатор, где охлаждают его до комнатной температуры и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Прокальвание, охлаждение и взвешивание осадка повторяют до получения постоянного веса тигля с осадком. Этот вес считается постоянным, если разница между двумя последовательными взвешиваниями не более +0,0002 г. Точный вес осадка вычисляют следующим образом:

Осадок + тигель ----- 26,7960 г.

Тигель ----- 26,3520 г.

Осадок ----- 0,4440 г.

После определения точного веса осадка процентное содержание бария определяют по формуле:

$$P = aF100 = \frac{0,4440 \cdot 0,5885 \cdot 100}{0,500} = 56,27\%$$

Где, а – вес осадка в г., F – количество навески в г.

ГЛАВА XIV

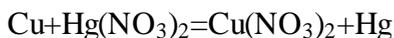
Окислительно-восстановительные реакции в количественном анализе

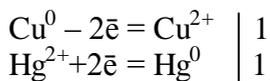
С окислительно-восстановительными реакциями связаны: дыхание и обмен веществ, гниение и брожение, фотосинтез, нервная деятельность человека и животных. Их можно наблюдать при сгорании топлива, в процессах коррозии металлов и при электролизе. Они лежат в основе металлургических процессов и круговорота веществ в природе. С их помощью получают щелочи, кислоты и многие другие ценные продукты. Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе преобразования энергии взаимодействия химических веществ в энергию электрического тока – в гальванических и топливных элементах.

Окислительно-восстановительные процессы принадлежат к числу наиболее распространенных химических реакций и имеют огромное значение в теории и практике. Окисление – восстановление – один из важнейших процессов природы.

Человечество давно пользовалось окислительно-восстановительными реакциями, вначале не понимая их сущность. Лишь к концу XIX и началу XX вв. была создана электронная теория окислительно-восстановительных процессов, разработкой и распространением которой у нас успешно занимались Л.В.Писаржевский, Я.И.Михайленко, А.М.Беркенгейм и др.

С точки зрения электронной теории, под реакцией окисления-восстановления понимают все химические реакции, при которых наблюдается переход электронов от одних атомов или ионов к другим. Такова, например, реакция:





Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

Окисление – процесс отдачи электронов, восстановление – присоединение электронов. Или же, процесс отдачи электронов одними атомами или ионами другим атомам или ионам называется окислением. Вещества, точнее атом или ион, входящий в состав вещества, вызывающий отдачу электронов является окислителем. Сами же эти атомы или ионы присоединяют электроны – восстанавливаются. аналогично, восстановители.

Реакции окисления – восстановления взаимно обусловлены, неразрывно связаны между собой и не могут рассматриваться изолированно друг от друга. Именно поэтому, их называют реакциями окисления - восстановления.

Окислительно-восстановительные реакции химического анализа

Окисление – восстановление является одним из основных методов химического анализа и широко применяется в аналитической химии. В методе окисления - восстановления (оксидиметрии) уже нельзя так просто заменять один окислитель или восстановитель другим. Каждый из них имеет свои специфические особенности, которые должны быть изучены. Поэтому метод окисления-восстановления приходится подразделять в зависимости от веществ, которые используются в качестве основных рабочих растворов. Наибольшее значение имеют следующие 4 раздела: перманганатометрия, хроматометрия, йодометрия и броматометрия.

Методы окисления-восстановления основаны на использовании реакции окисления-восстановления. В качестве стандартных (титрованных растворов в методах окисления-восстановления применяют растворы окислителей (KClO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и др.) и восстановителей (H_2O_2 , SnCl_2 , H_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и др.).

Восстановитель титруют раствором окислителей, а окислители – растворами восстановителей. В процессе титрования по методу окисления – восстановления наблюдается изменение окислительно-восстановительных потенциалов, взаимодействующих друг с другом систем. Как было показано ранее количественная зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы от концентрации активности реагирующих веществ выражается уравнением:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{\text{ox}}]}{[A_{\text{red}}]}$$

Изменение отношений концентраций (активностей) окислителя к восстановительного, изменяет величину окислительно-восстановительного потенциала системы. Изменение величины окислительно-восстановительных потенциалов может привести к изменению направления реакции.

Из сказанного следует, что величины окислительно-восстановительных потенциалов можно изменять в достаточно широких пределах, благодаря чему оказывается возможным сдвигать течение реакции в нужном направлении, причем, если разность окислительно-восстановительных потенциалов, реагирующих между собой систем, достаточно большая, то реакция окисления-восстановления количественно протекает до конца и поэтому возможно прямое титрование.

Классификация методов окисления-восстановления

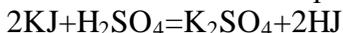
Все методы окисления-восстановления классифицируют в зависимости от основного окислителя или восстановителя, применяемого в данном конкретном случае. например: все определения, связанные с применением в качестве основного окислителя перманганата калия называют перманганатометрией, йода – J_2 в растворе КJ - йодометрией, $K_2Cr_2O_7$ – хроматометрией.

Перманганатометрия – частный случай оксидиметрии, при котором в качестве окислителя применяют раствор марганцовокислого калия – перманганата калия $KMnO_4$. окисляющая способность раствора $KMnO_4$ объясняется переходом иона MnO_4^- в Mn^{+2} в кислой среде и в MnO_2 в слабокислой, нейтральной и щелочных средах. Растворы, содержащие ионы MnO_4^- , окрашены в красно-фиолетовый цвет; растворы солей, содержащие ионы Mn^{+2} , бесцветны. Если к раствору восстановителя приливать раствор перманганата он обезличивается, пока в растворе имеется восстановитель, но как только появится малейший избыток $KMnO_4$, раствор приобретает розоватую окраску. Поэтому в перманганатометрии раствор $KMnO_4$ служит не только рабочим раствором, но и индикатором. Окраска раствора при титровании перманганатом особенно резко меняется в кислой среде. В нейтральной и щелочной средах определение точки эквивалентности при титровании осложняется при титровании из-за образования частиц MnO_2 , окрашенных в коричневато-бурый цвет.

Методом перманганатометрии можно определять и восстановители и окислители. Восстановители титруют непосредственно раствором перманганата, а количество окислителя определяют методом обратного титрования. При обратном титровании к отмеренному количеству окислителя прибавляют определенный объем раствора

восстановителя, взятого в избытке. Избыток восстановителя оттитровывают раствором перманганата. Концентрацию добавленного раствора восстановителя восстанавливают при помощи отдельного титрования тем же раствором перманганата.

Йодометрический метод анализа основан на реакциях, в ходе которых образуются или расходуются свободный йод. Образование свободного йода происходит в результате окисления йодистоводородной кислоты каким-либо окислителем. Раствор йодистоводородной кислоты можно получить непосредственно в реакционной колбе, действуя разбавленной HCl или H₂SO₄ на раствор KJ.



Свободный йод восстанавливается при взаимодействии йода с восстановителями.

Таким образом, метод йодометрии применяют для количественного определения окислителей и восстановителей. В качестве рабочих растворов употребляют раствор тиосульфата натрия или йода. Методом йодометрии можно титровать такие восстановители, окислительно-восстановительный потенциал которых меньше потенциала перехода J₂ в ионы 2J⁻. Примером таких восстановителей служат тиосульфаты, сероводород.

Проводя йодометрические определения восстановителей, необходимо соблюдать следующие условия:

1. Титровать на холоде, т.к. йод летуч и с повышением температуры понижается чувствительность реакции йода с крахмалом.

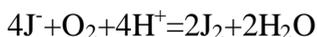
2. Не титровать в сильнощелочной среде, т.к. в этих случаях йод реагирует не только с восстановителем, но и с щелочью:



Поэтому pH титруемого раствора не должен превышать 9.

3. Так как реакция между титруемым раствором восстановителя и йодом протекает довольно медленно, приступать к титрованию избытка йода только спустя некоторое время после добавления йода.

4. Полученную реакцию смесь хранить в темном месте и желательнее в колбе с притертой пробкой, т.к. йод легко испаряется. Кроме того, свет ускоряет побочную реакцию окисления иона J^- в свободный йод кислородом воздуха:



Индикаторы методов окисления – восстановления

Переходя к рассмотрению индикаторов, применяемых при титровании по методу окисления-восстановления, отметим прежде, что в отдельных случаях оказывается возможным обойтись без них, если окраска титрующего раствора достаточно резко изменяется в результате реакции.

Подобное без индикаторное титрование, возможно, например, в случае окисления различных восстановителей перманганатом в кислой среде.

Как известно, малиново-фиолетовая окраска в ионах MnO_4^- при этом исчезает в результате восстановления его до почти бесцветного иона Mn^{+2} . Когда весь восстановитель будет оттитрован, одна лишняя капля перманганата окрасит весь раствор в явственно розовый цвет.

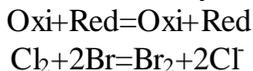
Также без индикатора можно титровать восстановитель раствором йода, поскольку присущая ему темно-бурая окраска исчезает в результате восстановления J_2 в ионы J^- . Поскольку однако, окраска раствора йода не очень интенсивна, удобнее в этом случае титровать с индикатором-раствором крахмала, дающим уже с весьма малыми количествами свободного йода интенсивно синюю окраску.

Существуют однако, такие индикаторы, у которых перемена окраски зависит не от специфических свойств окислителя или восстановителя реагирующих свойств окислителя или восстановителя реагирующих между собой при титровании, а связаны с достижением титруемым раствором определенного окислительного потенциала. Такие индикаторы называются окислительно-восстановительными или редокс – индикаторами.

К окислительно-восстановительным индикаторам принадлежит, например, известный дифениламин $[\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{NH}$ применяемый обычно как реактив на ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$. Последний окисляет дифениламин (растворы которого бесцветны) в другое соединение (дифенилбензидин, фиолетовый), имеющий сине-фиолетовую окраску. Окисление дифениламина называют и многие другие окислители достаточно высоким окислительным потенциалом, например, NO_2^- , $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, MnO_4^{2-} , Fe^{+3} и т.п.

Следовательно, он является в сущности реактивным на определенный окислительный потенциал, подобно тому, как индикаторы метода нейтрализации являются реактивами на определенное рН.

Из всего сказанного выше ясно, что окислительно-восстановительные индикаторы представляют собой вещества, способные обратимо окисляться или восстановиться, причем окисленная и восстановленная формы их имеют различную окраску. Если обозначить эти формы схематически через Oxi и Red ., то их превращение друг в друга можно представить при помощи следующего уравнения:



Очевидно, система, состоящая из Oxi и Red . представляет собой окислительно-восстановительную пару. Применяя к уравнению Нернста, получим:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]}$$

Известно два типа индикаторов для окислительно-восстановительного титрования: специфические индикаторы вещества, вступающие в химическую реакцию с одним из участников титрования, и истинные окислительно-восстановительные индикаторы, реагирующие на изменение потенциала системы, а не на появление или исчезновение отдельных веществ в процессе титрования. Наиболее известным специфическим индикатором является крахмал, образующийся с трийодид ионами комплекс темно-синего цвета.

Образование этого комплекса указывает на достижение конечной точки титрования, когда йод либо выделяется в результате реакции, либо расходуется.

Другой специфический индикатор – роданид калия: в его присутствии можно, например, оттитровать железо (II) раствором сульфата титана (IV). Конечную точку обнаруживают по исчезновению окраски роданидного комплекса железа (II) вследствие заметного изменения концентрации железа в точке эквивалентности.

Истинные окислительно-восстановительные индикаторы находят более широкое применение, поскольку их поведение зависит только от потенциала системы. Полуреакция, соответствующая изменению окраски типичного истинного окислительно-восстановительного индикатора показана выше. Один из первых известных истинных окислительно-восстановительных индикаторов был дифениламин.

Это соединение было предложено Кнопком в 1924 г. для титрования железа (II) бихроматом. Создание новых индикаторов представляет значительный интерес для объемного анализа, т.к. позволяет расширить область применения оксидиметрических методов.

Некоторые окислительно-восстановительные индикаторы приведены в таблице.

Таблица

Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	Окраска		Ко при (H ⁺ =(в))
	Окислитель	Восстановитель	
Нейтральный красный	красный	бесцветный	+0,24
Метиленовый синий	зеленовато-голубой	бесцветный	+0,53
Дифениламин	сине-фиолетовый	бесцветный	+0,76
Дифениламиносульфоновая кислота	красно-фиолетовый	бесцветный	+0,85
Эриоглюция	красный	зеленый	+1,00
Фенилантрониловая кислота	красно-фиолетовый	бесцветный	+1,08
О-фенантролин-Ge ²⁺ комплекс (ферроин)	бледно-голубой	бесцветный	+1,14
О-дифениламин-дикарбоновая кислота	сине-фиолетовый	бесцветный	+1,26

Индикатор дает правильное показание, если момент изменения его окраски совпадает с точкой эквивалентности, т.е. применяемый индикатор должен вступить в реакцию окисления – восстановления вблизи точки эквивалентности.

Применяемые в оксидиметрии индикаторы должны удовлетворять следующие требования:

1) индикатор должен быть чувствительным, т.е. реагировать в точке эквивалентности с минимальным избытком окислителя или восстановителя;

2) окраски окисленной и восстановленной форм индикатора должны резко отличаться друг от друга;

3) изменение окраски должно быть отчетливо заметной при применении небольшого количества индикатора;

4) интервал индикатора должен быть невелик, т.е. изменение окраски должно происходить в небольших пределах значения потенциала, и совпадать со скачком титрования;

5) индикатор должен быть устойчив по отношению к кислороду воздуха, двуокиси углерода и свету.

Кроме перечисленных индикаторов применяют нейтрально-красный ($E_0=0,24$ в), метиловый синий ($E_0=0,53$ в) и другие. Все эти индикаторы являются обратными, т.е. при избытке окислителя окрашиваются, а при избытке восстановителя обесцвечиваются или наоборот.

При окислении или восстановлении молекула индикатора не разрушается, а лишь меняет свое строение.

Круговорот элементов в природе

До сих пор рассматривались примеры окислительно-восстановительных процессов, связанные с сознательной деятельностью человека, однако в природе они играют ведущую роль. Весь окружающий нас мир можно рассматривать как гигантскую химическую лабораторию, в которой каждую секунду протекают химические реакции, и в основном окислительно-восстановительные.

Начнем с азота. Он содержится в организмах животных и растений в виде органических соединений: белки, нуклеиновые кислоты, некоторые гормоны и витамины, краситель крови, хлорофилл и алкалоиды растений. Каким же образом попадает азот в живые организмы?

В природе азот находится как в свободном, так и в связанном состоянии. Общее содержание азота в земной коре определяется примерно в 0,04 от массы всех химических элементов. Наибольшая часть содержится в атмосфере – 75,5% по массе или 78,1% по объему.

Зная общую поверхность Земли и величину атмосферного давления, подсчитали общую массу азота воздуха. Она примерно равна $4 \cdot 10^{15}$ т. Над каждым м^2 земной поверхности находится около 8 млн. тонн азота.

Несмотря на неисчерпаемые ресурсы азота в атмо-

сфере растения часто испытывают недостаток в азотистой пище.

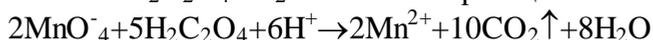
Растения получают от почвы минеральный связанный азот в виде аммонийных солей и солей азотной кислоты. При этом интенсивно протекают процессы окисления-восстановления.

Окислительно-восстановительные реакции играют большую роль в биохимических процессах, дыхании, обмене веществ, нервной деятельности человека и животных. Проявление различных жизненных функций организма связано с затратой энергии, которую наш организм получает из пищи в результате окислительно-восстановительной реакции.

ГЛАВА XV

Метод перманганатометрии Сущность метода

Титрант – 0,1; 0,05 н раствор KMnO_4 , стандартизацию раствора которого проводят по стандартному раствору щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на основе реакции:



Водные растворы KMnO_4 неустойчивы вследствие протекания реакции:



Эта реакция ускоряется при действии света, поэтому раствор KMnO_4 хранят в склянках из темного стекла. условия титрования: среда – сильно кислая (H_2SO_4), нагревание ($60 \text{ K } 80^\circ\text{C}$), медленное титрование (особенно в начале), индикатор – титрант KMnO_4 .

Для определения восстановителей применяют прямое титрование. Используя обратное титрование, определяют содержание окислителей.

Перманганатометрия – один из самых распространенных методов ОВ титрования.

Достоинства метода: титрование проводится без индикатора, высокое значение ОВ потенциала в кислой среде (+1,51 В) позволяет определять большое количество веществ с меньшим значением E ; доступность титранта.

Недостатки метода: невозможность приготовления стандартного раствора титранта по точной навеске, его нестабильность при хранении, необходимость строгого соблюдения условий проведения титрования, регламентируемых соответствующей методикой.

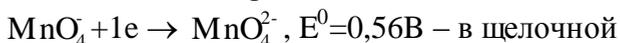
Метод перманганатометрии основан на реакциях окисления восстановителей ионом перманганата. Окисление может проводиться как в кислой, так и в щелочной или

нейтральной среде.

При окислении в кислой среде марганец (VII) в составе KMnO_4 , применяемого для окисления, восстанавливается до Mn^{2+} .



При окислении в щелочной или нейтральной среде марганец (VII) восстанавливается до марганца (IV), причем образует двуокись марганца:



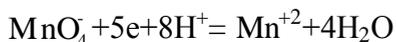
Стандартный потенциал пары $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ выше, чем в I и II случаях, следовательно, окислительная способность перманганата в кислой среде выше, чем в щелочной. Перманганатометрические измерения проводят в кислой среде, т.к. точку эквивалентности установить легко по обесцвечиванию раствора перманганата калия. Образование же MnO_2 затрудняет установление точки эквивалентности, т.к. выпадает в темно-бурый осадок.

Приготовление стандартного раствора KMnO_4 . титрование проводят без индикатора, реакция чувствительна. Одна капля KMnO_4 с $C(1/z) = 0,01$ моль/л окрашивает в конце титрования 50 мл раствора в отчетливо розовый цвет. KMnO_4 не отвечает требованиям к исходным веществам, т.к. содержит примеси продуктов восстановителя MnO_2 , легко разлагается под влиянием восстановителей: NH_3 , органические вещества, попадающих в воду с пылью. Поэтому KMnO_4 готовят из приблизительной навески, а затем устанавливают точную концентрацию по другому стандартному раствору. Чтобы приготовить раствор нужно рассчитать навеску.

Метод перманганометрии основывается на реакциях количественного окисления перманганатом калия. KMnO_4

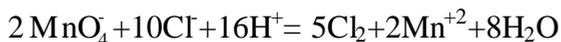
в кислой среде является сильным окислителем и легко окисляет такие сильные окислителем и легко окисляет такие сильные восстановители, как I^- , Fe^{+2} , NO_2^- , H_2S , H_2SO_3 , SnCl_2 и т.д. Окислительный потенциал KMnO_4 равен 1,52 вольта.

Сущность метода перманганометрии заключается в том, что ионы MnO_4^- в кислой среде, приобретая пять электронов, превращаются в ионы Mn^{+2} . Поэтому основная реакция метода перманганометрии выражается уравнением:



В результате этой реакции ионы MnO_4^- фиолетового цвета переходят в бесцветные ионы Mn^{+2} . Эту особенность KMnO_4 используют для определения точки эквивалентности. В процессах титрования перманганатом для фиксирования точки эквивалентности индикаторами не пользуются, так как сам раствор KMnO_4 выступает в роли индикатора. Прибавленные из бюретки капли раствора KMnO_4 моментально обесцвечиваются, пока в конической колбе присутствует восстановитель. Когда восстановитель полностью окисляется, одна лишняя капля раствора KMnO_4 окрашивает титруемый раствор в бледно-розовый цвет, по которому судят о достижении точки эквивалентности.

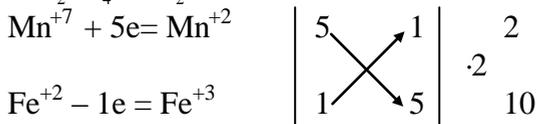
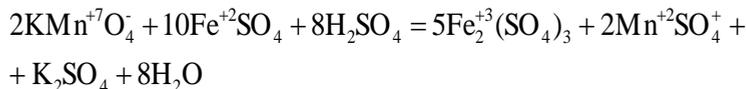
Основным рабочим раствором метода перманганометрии является раствор KMnO_4 , титр и нормальность которого устанавливают по щавелевой кислоте или по $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. подкисление раствора производят раствором H_2SO_4 , так как HNO_3 вызывает побочные реакции, а HCl окисляется ионами MnO_4^- :



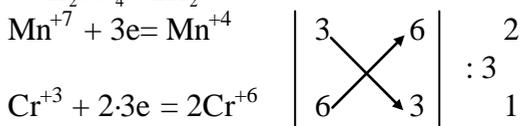
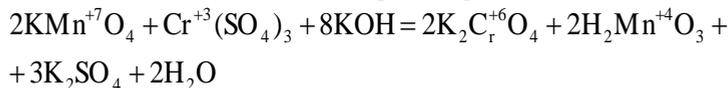
определяют непосредственным титрованием перманганатом, а окислители – обратным титрованием.

Окисление перманганатом в кислой и щелочной среде протекает различно:

1. Окисление в кислой среде:



2. Окисление в щелочной среде протекает по схеме:



В окислительно-восстановительных реакциях за грамм-эквивалент окислителя и восстановителя принимают такое количество граммов вещества, которое соответствует одному электрону, приобретенному или потерянной одной молекулой вещества в данной реакции.

Грамм-эквивалент окислителя и восстановителя определяют отношением их молекулярного веса к числу потерянных или приобретенных электронов в реакциях, в которых они участвуют непосредственно. Грамм-эквивалент вычисляют по формуле:

$$\mathcal{E} = M / n$$

Где \mathcal{E} – грамм-эквивалент окислителя и восстановителя;

M – молекулярный вес;

n – число электронов, участвующих в реакции. Для

определения n необходимо знать начальные и конечные валентные состояния окислителя и восстановителя.

Из этой формулы видно, что грамм-эквивалент окислителя и восстановителя равен частному от деления его грамм-молекулы на n соответствующему изменению валентности ионов.

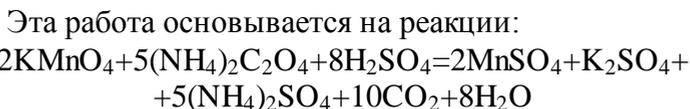
Следовательно, грамм-эквивалент KMnO_4 по первой реакции будет:

$$\mathcal{E} = M_{\text{KMnO}_4} / n = 158,03 / 5 = 31,61 \text{ г.}$$

А по второй реакции: $\mathcal{E} = M_{\text{KMnO}_4} / n = 158,03 / 3 = 52,67 \text{ г.}$

Методом перманганатометрии в лаборатории определяют титр раствора KMnO_4 и содержание ионов Fe^{+2} .

Определение титра 0,1N раствора KMnO_4 по титрованному раствору $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$



Из реакции видно, что $\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = M_{\text{KMnO}_4} / 5 = 158,04 / 5 = 31,61 \text{ г.}$

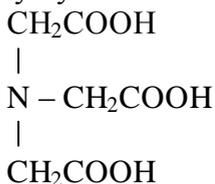
$$\mathcal{E}_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} = M_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} / 2 = 142,144 / 2 = 71,07 \text{ г.}$$

Ход работы: Из титрованного 0,1N раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ пипеткой количество перенести 15-20 мл в коническую колбу, прибавить 10-15 мл 2N раствора H_2SO_4 , нагреть на газовой горелке до $70-80^\circ\text{C}$ и горячий раствор оттитровать 0,1N раствором KMnO_4 до образования розовой окраски раствора. В начале титрования для увеличения скорости реакции после каждой прибавленной капли KMnO_4 энергично взбалтывать титруемый раствор. Образующие при этом ионы Mn^{+2} оказывают каталическое действие на реакции титрования.

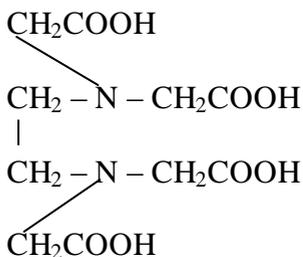
ГЛАВА XVI

Комплексометрическое определение жесткости воды

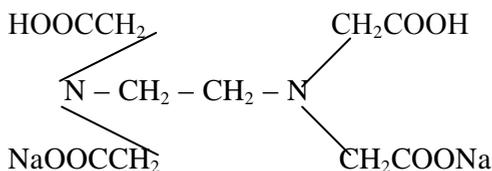
Метод комплексометрии основан на реакциях, которые сопровождаются образованием комплексных соединений катионов с органическими реактивами - комплексо-нами. При этом образуются комплексные соединения, которые называют внутрикомплексными или хелатными комплексными соединениями. Комплексонами называют органические соединения, представляющие собой производные аминополикарбоновых кислот. Например: нитрилотриуксусная кислота (НТА) - комплексон I:



Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУК) - комплексон II:



На практике наиболее часто применяют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты - комплексон III или трилон Б (Na-ЭДТА), в связи с хорошей растворимостью соли в воде:



ЭДТА образует со многими катионами металлов устойчивые малодиссоциированные растворимые в воде внутрикислотные соли. В комплексах часть связей носит ионный характер, часть – донорно-акцепторный. Трилон Б с ионами металлов любого заряда образует четырех-пяти или шести координационный комплекс с пятичленными циклами. Атом металла находится в окружении атомов кислорода и атомов азота, находящихся в цис-положении.

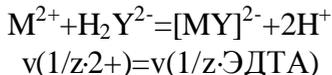
Устойчивость комплексов с ЭДТА возрастает с увеличением заряда центрального иона, поэтому однозарядные катионы комплексонометрически в водных растворах не определяют.

Метод, в котором используют трилон Б, называют трилонометрией. Трилонометрический метод анализа основан на мгновенном образовании малодиссоциированных комплексных соединений различных катионов с трилоном Б. Трилон Б представляет собой белый растворимый в воде порошок.

Растворы трилона Б очень устойчивы, поэтому можно применять довольно разбавленные растворы (до 0,0001 М). В водном растворе трилон Б диссоциирует и имеет кислую реакцию.

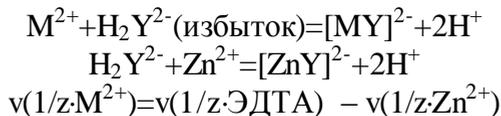
Комплексонометрическое титрование может быть выполнено различными методами:

а) методом прямого титрования – определяемый металл оттитровывают эквивалентным количеством ЭДТА:

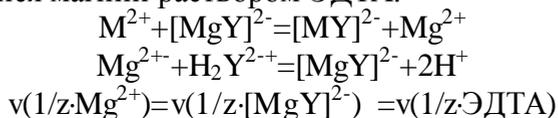


б) методом обратного титрования – добавляют избы-

ток комплексона и оттитровывают его сульфатом магния или цинка:



в) методом заместительного титрования – к определяемому иону металла добавляют раствор относительно малоустойчивого комплексоната магния и оттитровывают выделившийся магний раствором ЭДТА:



Некоторые металлы (Co, Ni, Cu, Al) образуют слишком прочные комплексы с индикатором, окраска раствора изменяется необратимо. Поэтому данные металлы титруют в присутствии другого индикатора или используют метод обратного титрования. К раствору прибавляют определенное количество трилон Б, избыток которого титруют раствором соли магния или цинка.

Метод обратного титрования применяют и в том случае, если металлы (Pb, Hg, In и др.) образуют слабо окрашенные комплексы с ЭДТА.

Ход работы: Наполнить бюретку до нулевого деления титрованным раствором трилона Б. После этого сполоснуть мерную колбу на 100 мл исследуемой водой, отмерить в мерной колбе 100 мл исследуемой воды и количественно перенести в коническую колбу, прибавить 5 мл щелочного буферного раствора, 3-4 капли индикатора хромогена черного, тщательно перемешать и оттитровать 0,05 N титрованным раствором трилона Б до изменения винно-красной окраски раствора в сине-зеленый цвет. Титрование повторить три раза и на основании среднеарифметического значения объема раствора трилона Б вычислить общую жесткость воды по формуле:

$J_{об} = N \cdot V \cdot 1000 \div V_x$ где,

N – нормальность раствора трилона Б.

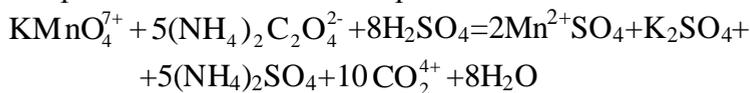
V – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование (отсчитывается из бюретки).

V_x – объем воды, взятой на титрование.

Лабораторная работа № 1

Определение титра 0,1 N раствора $KMnO_4$ по титрованному раствору $(NH_4)_2C_2O_4$

Эта работа основывается на реакции:



Из реакции видно, что:

$$\mathcal{E}_{KMnO_4} = M_{KMnO_4} \div 5 = 158,03 \div 5 = 31,61 \text{ гр.}$$

$$\mathcal{E}_{(NH_4)_2C_2O_4} = M_{(NH_4)_2C_2O_4} \div 2 = 142,144 \div 2 = 71,07 \text{ гр.}$$

Ход работы: Наполнить бюретку до нулевого деления 0,1 N раствором $KMnO_4$ затем из титрованного 0,1 N раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ пипеткой количественного перенести 15-20 мл в коническую колбу, прибавить 0-15 мл 2 N раствора H_2SO_4 нагреть на газовой горелке до 70-80⁰С и горячий раствор оттитровать 0,1 N раствором $KMnO_4$ до образования розовой окраски раствора (в начале титрования для увеличения скорости реакции, после каждой прибавленной капли $KMnO_4$ энергично взбалтывать титруемый раствор. Затем образуемые при этом ионы Mn^{2+} оказывают каталитическое действие на скорость реакции титрования).

Титрование повторить три раза и на основании среднего арифметического значения объема раствора $KMnO_4$ определить титр последнего по нижеследующей формуле:

$$T_{KMnO_4} = \mathcal{E}_{KMnO_4} \cdot T_{(NH_4)_2C_2O_4} \cdot V_{(NH_4)_2C_2O_4} \div \mathcal{E}_{(NH_4)_2C_2O_4} \cdot V_{KMnO_4}$$

где

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = 31,61 \text{ гр.}$$

$$T_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} = \text{известен.}$$

$$V_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} = V_{\text{пипетки.}}$$

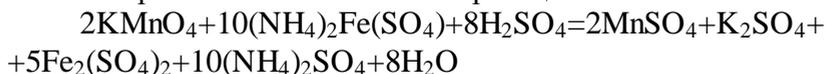
$$\mathcal{E}_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} = 71,07 \text{ гр.}$$

V_{KMnO_4} = объем раствора KMnO_4 израсходованного на титрование (отсчитывается из бюретки).

Лабораторная работа № 2

Определение объема 0,5N раствора соли Мора – $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по титрованному раствору KMnO_4

Эта работа основывается на реакции:



Из реакции видно, что:

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = M_{\text{KMnO}_4} \div 5 = 158,03 \div 5 = 31,61 \text{ гр.}$$

$$\mathcal{E}_{\text{соли Мора}} = M_{\text{соли Мора}} = 392,15 \text{ гр.}$$

Ход работы: Наполнить бюретку до нулевого деления титрованным раствором KMnO_4 . После этого полученный контрольный раствор соли Мора в мерной колбе разбавить дистиллированной водой до метки, тщательно перемешать и из приготовленного таким образом раствора соли Мора пипеткой количественно перенести 15-20 мл в коническую колбу, прибавить 10-15 мл 2N раствора H_2SO_4 и оттитровать титрованным раствором KMnO_4 до образования розового оттенка раствора.

Титрование повторить три раза и из основания найденного среднearифметического значения объем раствора KMnO_4 определить объем раствора соли Мора по нижеследующей формуле:

$$V_{\text{соли Мора}} = \mathcal{E}_{\text{соли Мора}} \cdot T_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{колба}} \div \mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{пипетки}} \cdot T_{\text{соли Мора}} = 392,15 \text{ гр.}$$

$\mathcal{E}_{\text{соли Мора}} = 392,15 \text{ гр.}$

$T_{\text{KMnO}_4} = \text{известен.}$

$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = 31,61 \text{ гр.}$

$T_{\text{соли Мора}} = \text{известен.}$

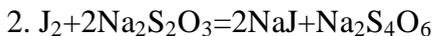
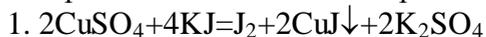
$V_{\text{колба}} = 100 \text{ мл}$

$V_{\text{пипетки}} = V$ раствора соли Мора, взятого на титрование.

V_{KMnO_4} = объем раствора KMnO_4 израсходованного на титрование (отсчитывается на бюретку).

Лабораторная работа № 3 **Определение объема 0,5N раствора CuSO_4** **по титрованному раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$**

Эта работа основывается на реакциях:



Из первой реакции видно, что:

$\mathcal{E}_{\text{CuSO}_4} = M_{\text{CuSO}_4} = 429,63 \text{ гр.}$

Из второй реакции следует:

$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 249,19 \text{ гр.}$

Ход работы: Наполнить бюретку до нулевого деления титрованным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. После этого полученный контрольный раствор CuSO_4 в мерной колбе разбавить дистиллированной водой до метки, тщательно перемешать и из приготовленного таким образом раствора CuSO_4 пипеткой количественно перенести 15-20 мл в коническую колбу, прибавить 10-15 мл 2N раствора H_2SO_4 и 10-15 мл 0,5N раствора KJ , затем закрыть колбу часовым стеклом и продержать в темноте в течение 5-10 мин. По истечению этого срока раствор в колбе оттитровать титрованным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до соломенно-желтой окраски, затем прибавить к

раствору индикатора крахмала до образования синей окраски, и продолжать титрование до получения молочно-белого цвета последнего.

Титрование повторить три раза и на основании среднеарифметического значения объема раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, вычислить объем раствора CuSO_4 по нижеследующей формуле:

$$V_{\text{CuSO}_4} = \mathcal{E}_{\text{CuSO}_4} \cdot T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{колба}} \div \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{пипетка}} \cdot T_{\text{CuSO}_4}$$

где:

$$\mathcal{E}_{\text{CuSO}_4} = 249,63 \text{ гр.}$$

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \text{известен.}$$

$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 248,19 \text{ гр,}$$

$$T_{\text{CuSO}_4} = \text{известен.}$$

$$V_{\text{колба}} = 100 \text{ мл.}$$

$$V_{\text{пипетка}} = V \text{ раствора } \text{CuSO}_4 \text{ взятого на титрование.}$$

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ = объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ израсходованного на титрование (отсчитывается из бюретки).

ГЛАВА XVII

Метод йодометрии

Йодометрия (от йод и греч. *metreo* – измеряю), титриметрический метод определения окислителей и восстановителей, основанный на реакции: $\text{J}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{J}^-$ (стандартный электродный потенциал + 0,5355 В).

Ион J_3^- образуется при растворении J_2 в воде в присутствии КJ. Восстановители определяют прямым титрованием раствором J_2 в присутствии избытка КJ (этот метод часто называют йодометрией), окислители – косвенным методом по количеству йода, образовавшегося при их взаимодействии с КJ. Йодометрией называют также метод установления концентрации ионов H^+ по количеству йода, выделившегося в реакции: $\text{JO}_3^- + 5\text{J}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Йод оттитровывают, как правило, раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Конечную точку титрования обнаруживают визуально по появлению или исчезновению окраски йода (иногда в слое органического растворителя), с помощью индикаторов, а также потенциометрически, амперометрически или другими методами. В качестве индикаторов используют обычно крахмал, реже – кумарин, производные α -пирона и др. Основные источники погрешностей в йодометрии – летучесть йода, окисление ионов J^- кислородом воздуха с образованием J_2 , разложение $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в сильноокислой среде, нарушение стехиометрии реакции J_3^- с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в щелочной среде. Прямая йодометрия применяется для определения As (III), Sn (II), Sb (III), сульфидов, сульфитов, тиосульфатов, аскорбиновой кислоты и др., косвенная – для определения Cu (II), O_2 , H_2O_2 , Br_2 , броматов, йодатов, гипохлоритов и др. Йодометрия лежит в основе метода определения воды с помощью Фишера реактива, т.е. по реакции J_2 с SO_2

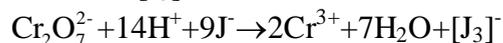
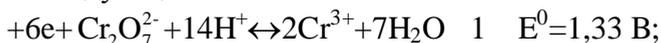
в смеси пиридина и метанола.

Метод йодометрии основан на окислительно-восстановительных свойствах редокс системы $[J_2]^-/3J^-$:

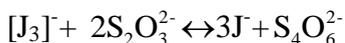
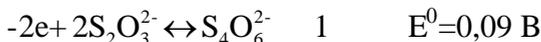


Величина потенциала указанной полуреакции свидетельствует о том, что $[J_3]^-$ является окислителем средней силы, а ион J^- - восстановителем средней силы. Поэтому метод используют для определения ряда восстановителей, окисляя их стандартным раствором J_2 , а также определения ряда окислителей, восстанавливая их раствором KJ .

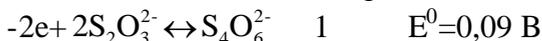
Выделившийся в последнем случае свободный йод оттитровывают стандартным раствором $Na_2S_2O_3$. Например, при определении $K_2Cr_2O_7$ калия йодид реагирует с ним по следующей схеме:



Выделившийся йод оттитровывают стандартным раствором $Na_2S_2O_3$:



Титрантами метода являются растворы 0,05 – 0,01 моль/дм³ J_2 в KJ и растворы 0,05 – 0,1 моль/дм³ $Na_2S_2O_3$. Тиосульфат-ион $S_2O_3^{2-}$ является восстановителем. В реакциях с йодом окисляется до тетраионат-иона:



Готовят вторичный стандартный раствор $Na_2S_2O_3$, так как кристаллический $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ не является стандартным веществом ввиду содержания кристаллизационной воды и неустойчивости его при хранении. Приготовленный раствор $Na_2S_2O_3$ выдерживают в течение 7-10 дней, так как

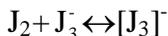
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ реагирует с CO_2 , содержащимся в воде, и с кислородом воздуха по схемам (1 и 2):



Это приводит к изменению концентрации титранта. В связи с тем, что указанные процессы ускоряются на свету, раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ необходимо хранить в посуде из темного стекла. Вследствие того, что титрант разлагают тиобактерии, для предотвращения этого разложения к раствору прибавляют антисептик HgJ_2 . Однако раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ можно стандартизовать через 1-2 дня, если приготовить его на свежeproкипяченной воде или добавить при его приготовлении 1 г Na_2CO_3 на 1 л раствора для подавления реакции (1).

Раствор йода можно приготовить, как первичный стандартный раствор, поскольку йод легко можно получить в химически чистом виде сублимацией (твердой возгонкой). Ввиду того, что концентрация раствора йода при хранении уменьшается из-за его летучести, целесообразно готовить раствор как титрант вторичной стандартизации, используя обычный йод.

Так как кристаллический йод плохо растворим в воде, его навеску растворяют в концентрированном растворе KJ в соотношении 1:2 или 1:3. При этом образуется растворимый в воде комплексный ион $[\text{J}_3]^-$, который имеет красноватую окраску:



Ионы J_2 , входящие в состав титрованного раствора йода, могут окисляться кислородом до свободного йода, что приводит к возрастанию его концентрации. Этот процесс протекает на свету, при повышении температуры, а также ускоряется присутствием каталитических количеств тяжелых металлов:



Поэтому его раствор необходимо хранить в посуде из темного стекла, а поскольку йод летуч, то посуда должна быть с притертой пробкой.

Стандартизировать раствор йода можно:

а) по стандартному раствору BaS_2O_3 и As_2O_3 ;

б) стандартному раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Конечную точку титрования в йодометрии можно определить следующим образом:

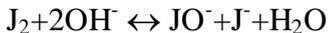
- без индикатора, так как раствор J_2 в КJ имеет интенсивную коричневую окраску и избыточная капля титранта окрашивает раствор в светло-желтый цвет. Для повышения чувствительности определения конечной точки титрования в этом случае в раствор можно прибавить растворители, не смешивающиеся с водой (бензол, хлороформ или тетрахлорметан), которые экстрагируют йод и окрашиваются в красно-фиолетовый цвет;

- на практике для повышения чувствительности определения используют специфический индикатор крахмал, который адсорбирует J_2 , образуя продукт синего цвета. При титровании восстановителей раствором йода, крахмал добавляют сразу и титруют до появления синей окраски. Если титруют раствор йода раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, крахмал прибавляют после того, как основная масса йода оттитрована и раствор приобретет светло-желтую окраску. Раствор продолжают титровать $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до обесцвечивания синей окраски индикатора. Тогда как прибавление крахмала в начале титрования приводит к получению завышенных результатов (йод, адсорбированный крахмалом в значительных количествах, медленно взаимодействует с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, что приводит к перетитрованию).

При выполнении йодометрических определений необходимо соблюдать следующие условия титрования:

1. Титрование проводят в нейтральной или слабокис-

лой среде, так как в щелочной – происходит реакция диспропорционирования йода:



А в сильноокислой среде разлагается $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

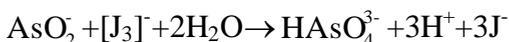
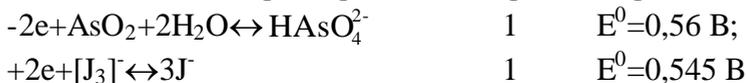


2. Титрование необходимо проводить на холоде, так как йод летучее вещество, повышение температуры приводит также к понижению чувствительности индикатора крахмала.

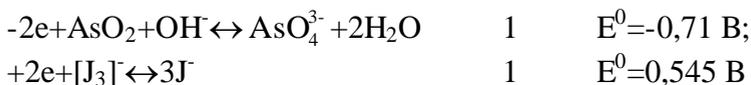
Методом йодометрии возможно определение восстановителей SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_2^- стандартный редокс-потенциал который меньше $E^0([\text{J}_3^-]/3\text{J}^-)$.

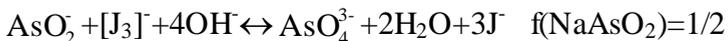
Определение восстановителей проводят методом прямого титрования раствором йода. В качестве индикатора применяют крахмал, который добавляют в анализируемый раствор в начале титрования и титруют раствором йода до появления синей окраски раствора.

Рассмотрим определение восстановителей на примере определения NaAsO_2 . При определении протекает реакция:



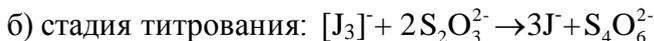
Поскольку потенциалы обеих пар близки, возможно протекание реакции в обратном направлении. Для того, чтобы реакция протекала в прямом направлении, необходимо связывать образующиеся H^+ ионы. Этого добиваются добавлением NaHCO_3 . При этом сохраняется $\text{pH} \sim 7 \dots 8$. При таком pH репотенциал пары $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-$ уменьшается ($E^0 = -0,71 \text{ В}$), реакция протекает в прямом направлении достаточно полно:





Если реакция взаимодействия восстановителей с раствором J_2 протекает медленно (S^{2-} , глюкоза, антипирин и др.), то применяют обратное титрование. В этом случае к восстановителям добавляют избыток стандартного раствора йода и через некоторое время остаток йода оттитровывают раствором натрия тиосульфата. В этом случае индикатор крахмал добавляют в конце титрования.

Определение окислителей методом йодометрии возможно, если их окислительно-восстановительный потенциал больше потенциала пары $[\text{J}_3]^-/3\text{J}^-$ (например, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2O_3 , H_2O_2 , Cu^{2+} и др.). Так как при прямом титровании окислителей раствором КJ невозможно визуально зафиксировать точку эквивалентности, а реакция между окислителем и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ протекает нестехиометрично, то для определения окислителей применяют метод замещения. В этом случае окислитель замещают эквивалентным количеством йода, который оттитровывают стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Замещение окислителей проводят по схеме:

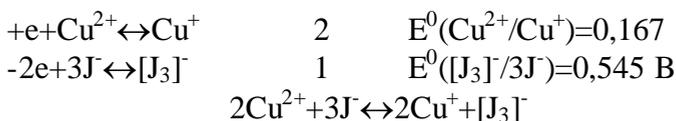


условия заместительного титрования:

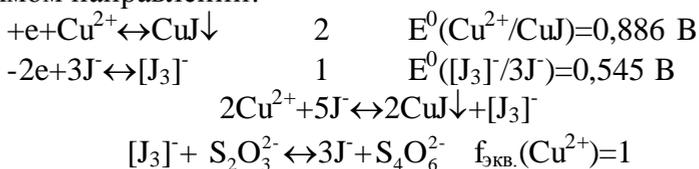
1. Необходим КJ для растворения выделившегося йода и уменьшения его летучести.

2. После добавления КJ смесь в посуде с притертой пробкой выдерживают некоторое время в темном месте для завершения реакции.

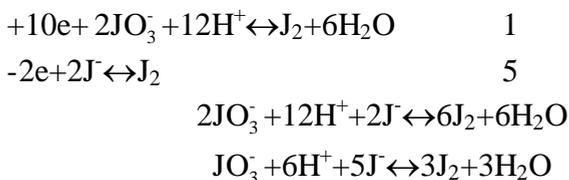
3. Индикатор крахмал добавляют в конце титрования. Определение окислителей рассмотрим на примере определения Cu^{2+} . Cu^{2+} -это окислитель, следовательно, его определяют йодометрически по методу замещения. При этом протекает реакция:



Судя по величинам стандартных потенциалов, реакция должна протекать в обратном направлении. Однако, концентрация $[\text{Cu}^+]$ в растворе сильно понижается ввиду образования осадка CuJ , а стандартный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{CuJ}$ становится равным 0,886 В, что превышает стандартный потенциалы пары $[\text{J}_3]^-/3\text{J}^-$, и реакция протекает в прямом направлении:



Методом йодометрии возможно определение кислот, при этом протекает следующая реакция:



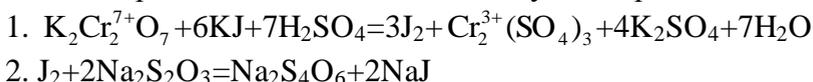
Из уравнения реакции видно, что количество выделившегося вещества йода равно половине количества ионов водорода, вступивших в реакцию. При определении сильных кислот к анализируемому раствору кислот добавляют раствор, содержащий KJO_3 и KJ , и выделившийся йод титруют стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. При определении слабых кислот применяют обратное титрование. Для этого к анализируемому раствору кислоты добавляют смесь KJO_3 и KJ , а также избыток стандартного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а через некоторое время остаток $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ оттитровывают раствором йода.

Определение оксикислот (например, винной, лимон-

ной) проводят йодометрическим методом в присутствии ионов кальция, магния и других, которые образуют с оксикислотами устойчивые комплексные соединения. В этих условиях оксикислоты титруют так же, как и сильные кислоты.

Лабораторная работа № 1 Определение титра 0,1N раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по титрованному раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Эта работа основывается на следующих реакциях:



Из первой реакции видно, что:

$$\text{Э}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \text{M}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \div 6 = 294,22 \div 6 = 49,03 \text{ гр.}$$

Из второй реакции следует:

$$\text{Э}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \text{M}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 248,18$$

Ход работы: Наполнить бюретку до нулевого деления 0,1N раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. После этого на 0,1N раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ пипеткой количественного перенести 15-20 мл в коническую колбу, прибавить 15-20 мл 2N раствора H_2SO_4 и 10-15 мл 0,5N раствора KJ , затем закрыть колбу часовым стеклом и подержать в темноте в течение 5-10 минут. По истечению этого срока раствор в колбе оттитровать 0,1N раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до соломенно-желтой окраски, затем прибавить раствору индикатора крахмала до образования синей окраски раствора и продолжать титрование до обесцвечивания последнего. Титрование повторить три раза и на основании среднеарифметического значения объема раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ определить титр последнего по нижеследующей формуле:

$$\text{T}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \text{Э}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \text{T}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot \text{V}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \div \text{Э}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot \text{V}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

где

$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 248,19 \text{ гр.}$$

$$T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \text{известен.}$$

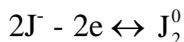
$$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = V_{\text{пипетки.}}$$

$$\mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 49,03 \text{ гр.}$$

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ = объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ израсходованного на титрование (отсчитывается из бюретки).

Определения окислителей и восстановителей по методу йодометрии

Йодометрия – метод окислительно-восстановительного титрования, основанный на реакциях, связанных с окислением восстановителей свободным йодом J_2 или с восстановлением окислителей йодидом калия KJ . Оба процесса можно выразить следующей схемой:



Т.к. стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары невелик, $E_{\text{J}_2/\text{J}^-} = 0,54\text{В}$, йод является относительно слабым окислителем, а ионы J^- – сравнительно сильным восстановителем.

С помощью метода йодометрии можно определять:

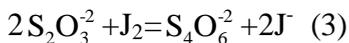
I. Восстановители: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2 , S^2 , CN , SCN и др.

а) путем прямого титрования анализируемого раствора раствором йода:



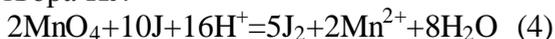
б) путем обратного титрования, используется, если скорость взаимодействия восстановителя с йодом невелика. В этом случае к раствору восстановителя добавляют избыток титрованного раствора J_2 , и спустя некоторое время не вступивший в реакцию йод титруют рас-

твором тиосульфата натрия:



II. Окислители: Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2O_2 , Cl_2 , Br_2 , ClO_3 , MnO_4 и др.

Проводить определение, титруя раствор окислителя йодидом калия КJ нельзя, т.к. невозможно фиксировать конец титрования. Поэтому пользуются методом замещения: к анализируемому раствору окислителя добавляют избыток раствора КJ:



В результате реакции выделяется йод в количестве, эквивалентном количеству окислителя, йод титруют раствором тиосульфата натрия по уравнению (3).

К достоинствам метода йодометрии можно отнести следующие:

1. Большая точность по сравнению с другими методами окислительно-восстановительного титрования.

2. Растворы йода окрашены, и титрование можно проводить без индикатора. Желтая окраска ионов J_3 при отсутствии других окрашенных продуктов отчетливо видна при очень малой концентрации ($5 \cdot 10^{-5}$ н).

3. Йод хорошо растворяется в органических растворителях, поэтому метод широко применяется для титрования в неводных средах.

Недостатки метода, вызывающие ошибки при выполнении йодометрических определений:

1. Потери йода из-за его летучести. Поэтому титрование проводят на холоду и по возможности быстро. При необходимости оставить раствор на некоторое время для завершения реакции, его хранят под притертой пробкой.

2. Окисление ионов йода кислородом воздуха в кислой среде.

3. Йодометрическое титрование нельзя прово-

дить в щелочной среде вследствие диспропорционирования йода.

4. Относительно медленные скорости реакций с участием йода.

5. В процессе хранения стандартные растворы йода и тиосульфата изменяют свой титр. Чтобы избежать ошибок, необходимо периодически проверять титр йода по тиосульфату, а титр тиосульфата по дихромату калия.

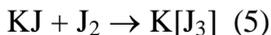
Фиксируют конечную точку титрования в методе йодометрии с помощью специфического индикатора - крахмала, который образует с йодом комплексно-адсорбционное соединение синего цвета. Эта реакция очень чувствительна, она позволяет легко обнаруживать йод при концентрации 10,5 н. Т.к. соединение йода с крахмалом очень прочное, крахмал следует добавлять в конце титрования, когда окраска раствора становится бледно-желтой. Если вводить крахмал раньше, то очень много йода будет связано с крахмалом. При титровании йод с трудом освобождается из соединения с крахмалом, и результат титрования окажется неточным.

В йодометрических методах титрование ведется при некоторых необходимых условиях:

1. Т.к. стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары $J_2 / 2J$ невелик, многие йодометрические определения не доходят до конца. Поэтому для количественного протекания реакций необходимо создавать специальные условия (вводить комплексообразователи, осадители, буферные добавки и т.д.).

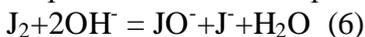
2. Йод – вещество летуче, поэтому титрование проводят на холоду. Кроме того, при увеличении температуры снижается чувствительность крахмала как индикатора (при 50⁰С индикатор в 10 раз менее чувствителен, чем при 25⁰С).

3. Растворимость йода в воде мала, поэтому определение окислителей необходимо проводить в присутствии большого избытка КJ, который образует с йодом растворимое нестойкое комплексное соединение:

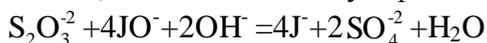


4. Скорость реакции между окислителями и КJ обычно невелика, поэтому к титрованию выделившегося йода обычно приступают спустя некоторое время.

5. Йодометрическое титрование нельзя проводить в щелочной среде, т.к. протекает побочная реакция:

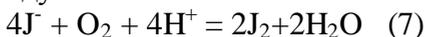


Образующийся гипойодит является более сильным окислителем, чем йод, он окисляет тиосульфат до сульфата:



Поэтому во избежание побочных реакций титрование проводят при рН не более 9.

6. В кислых растворах йодиды постепенно окисляются кислородом воздуха:



Свет ускоряет эту реакцию, поэтому реакционную смесь хранят в темноте.

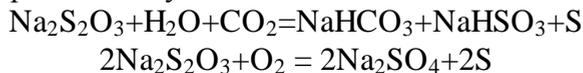
Рабочими растворами метода йодометрии являются растворы йода и тиосульфата натрия.

Титрованный раствор йода можно приготовить исходя из точной навески химически чистого кристаллического йода, который очищают от примесей путем возгонки.

Однако, очистка йода представляет собой очень трудоемкую операцию. Кроме того, титрованный раствор в процессе работы с ним и при длительном хранении меняет свой титр вследствие летучести йода, и периодически его нужно проверять. Поэтому обычно готовят раствор J_2 приблизительно нужной концентрации (0,05 – 0,1н) растворением навески йода в растворе КJ (40 г/л). Точную концентрацию полученного раствора устанавливают по раствору

тиосульфата натрия (реакция 3).

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ является неустойчивым веществом. Оно легко реагирует с углекислым газом и кислородом воздуха:



Поэтому готовят приблизительно 0,1н раствор тиосульфата натрия, растворяя навеску соли в свежeproкипяченной воде (для удаления CO_2). Хранить готовый раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ рекомендуется в темных бутылках, защищенных от двуокиси углерода трубкой с натронной известью. В дальнейшем титр раствора начинает медленно уменьшаться, поэтому его необходимо периодически проверять.

Для установки концентрации тиосульфата предложено много различных стандартных веществ, например, твердый химически чистый йод, йодат калия KJO_3 , бромат калия KBrO_3 , дихромат калия и др. На практике чаще всего пользуются дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Литература

1. Алексашин Ю.В. Общая химия: Учебное пособие, /Ю.В. Алексашин, И.Е.Шпак.,-Дашков и К, 2012, 256 с.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: Учебник. /Н.С. Ахметов.-СПб.: Лань, 2014.-752 с.
3. Алексеев В.И. “Количественный анализ”. Москва. Изво “Химия”, 1972.
4. Алов Н.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа В 2-х т.: Учебник./Н.В.-Алов.-М.: ИЦ Академия, 2012. -768 с.
5. Балашова О.М. Общая химия: Учебное пособие, М.; МИСиС, 2013, 473 с.
6. Барагузина В.В. Общая и неорганическая химия: Учебное пособие, М.; ИЦ РИОР, 2013, 272 с.
7. Богомолова И.В. Неорганическая химия: Учебное пособие, Альфа-М, НИЦ ИНФРА-М, 2013.-336 с.
8. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие, М.; КноРус, 2013, 752 с.
9. Грибанова О.В. Общая и неорганическая химия: Учебное пособие, Рн/Д:Феникс, 2013.-249 с.
10. Салем Р.Р. Общая химия: Учебное пособие, М.: Вуз. книга, 2012, 472 с.
11. Саенко О.Е. Аналитическая химия: Учебник. /О.Е. Саенко.-Рн/Д:Феникс, 2013.-287 с.
12. Сидоров В.И. Общая химия: Учебник. АСВ, 2014.440с.
13. Сидоров В.И. Общая химия: АСВ, 2012. 312с.
14. Хомченко И.Г. Общая химия: Учебник. Новая волна, 2014, 463 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ГЛАВА I

Типы химических реакций	3
Определение содержания окиси меди в малахите.	4
Определение эквивалентов	5
Определение молекулярного веса газа	9
Важнейшие классы неорганических веществ	11

ГЛАВА II

Скорость химической реакции. Закон действия масс	14
--	----

.....	
Факторы, влияющие на скорость химической реакции	15
Катализ и катализаторы	17
Необратимые и обратимые реакции	17
Химическое равновесие	18

ГЛАВА III

Растворы	24
Растворимость веществ	25
Насыщенные и ненасыщенные растворы	27
Зависимость растворимости вещества от их природы, от температуры и давления	28
Тепловые эффекты при растворении	30
Численное выражение концентрации растворов...	32
Применение растворов	33

ГЛАВА IV

Теория электролитической диссоциации	35
Диссоциация кислот, оснований, солей в водных растворах	37

Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты	39
Факторы, влияющие на диссоциацию	40
Ионные уравнения и условия их протекания	41
ГЛАВА V.	
Гидролиз	42
Комплексные соединения. Теория Вернера. Номенклатура комплексных соединений. Электролитный неэлектролитный комплексы. Диссоциация электролитных комплексных соединений. Практический метод использования комплексных соединений	47
ГЛАВА VI	
Окислительно-восстановительные реакции ...	57
Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	59
Факторы, влияющие на протекание окислительно-восстановительных реакций	60
Классификация окислительно-восстановительных реакций	61
Водород и перекись водорода	62
Кислород	63
Галогены (хлор, бром и йод)	64
Сера	66
Азот	68
Фосфор	69
Углерод	70
Кремний	72
Бор	73
Алюминий	73
Натрий	74
Медь	75
Бериллий, магний, кальций	75
Цинк	77

Олово	77
Свинец	79
Хром	80
Марганец	81
Железо	83
Кобальт и никель	84

ЧАСТЬ ВТОРАЯ
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ГЛАВА I

Введение в аналитическую химию

Аналитическая химия, ее задачи и значение ...	85
Периодический закон Менделеева как основа для изучения химико-аналитических свойств элементов	87
Раствор как среда для проведения аналитических реакций	89
Электродные потенциалы	89
Водородный показатель. Ионное произведение воды.....	91
Ионизация воды	97
Буферные системы и его роль в аналитической химии.....	99
Химический метод анализа	106
Систематический и дробный анализ	107

ГЛАВА II

I группа катионов	112
--------------------------------	------------

ГЛАВА III

II группа катионов	117
Влияние одноименных ионов на растворимость. Солевой эффект	118

Образование осадков	119
Произведение растворимости. Образование и растворение осадков. Условия протекания реакции обмена. Превращения малорастворимых электролитов	120
Катионы II аналитической группы	130
Анализ катионов II группы	132
ГЛАВА IV	
III группа	133
Анализ смеси катионов III группы	137
Анализ смеси катионов I – II – III групп (без осадка)	137
ГЛАВА V	
Гидролиз. Значение в качественном анализе. Амфотерность	139
ГЛАВА VI	
IV группа катионов	148
Анализ смеси катионов IV группы	153
ГЛАВА VII	
V аналитическая группа катионов	154
Анализ смеси катионов V группы	156
ГЛАВА VIII	
VI аналитическая группа	158
Анализ смеси катионов VI группы	160
ГЛАВА IX	
Классификация анионов. Анализ анионов	162
Характеристика и аналитические реакции анионов I группы	163
Характеристика и аналитические реакции анионов II группы	165
Характеристика и аналитические реакции анионов III группы	167
Анализ смеси анионов I, II, III групп	169

ГЛАВА X	
Количественный анализ	172
Методы количественного анализа. Сущность гравиметрического и титриметрического анализа.	172
Объемный анализ и его классификация	175
Способы титрования	177
Объемный (титриметрический) метод анализа	178
ГЛАВА XI	
Метод нейтрализации	183
Индикаторы метода нейтрализации	185
Выбор индикатора	187
ГЛАВА XII	
Приготовление исходных и титрованных рас- творов.....	189
Кривые титрования	194
ГЛАВА XIII	
Весовой (гравиметрический) метод анализа ...	201
ГЛАВА XIV	
Окислительно-восстановительные реакции в количественном анализе	207
Окислительно-восстановительные реакции хи- мического анализа	208
Классификация методов окисления-восста- новления	210
Индикаторы методов окисления – восстано- вления	212
Круговорот элементов в природе	216
ГЛАВА XV	
Метод перманганатометрии	218
ГЛАВА XVI	
Комплексонометрическое определение жест- кости воды	223

ГЛАВА XVII	
Метод йодометрии	230
Определения окислителей и восстановителей по методу йодометрии	238
Литература	243
Оглавление	244

**Р.Ф.Фатизаде, С.А.Гасанова, Х.М.Гашимов,
Х.Я.Кулиева, А.Е.Сулейманова.**

Химия

Учебное пособие

*Подписано к печати 15.01. 2019. Формат 60x84 1/16.
Объем 15,8 п.л. Заказ 004. Тираж 50.*

*Издательство «Игтисад Университети»
Баку, АЗ1001 Истиглалият, 6.*