

**Министерство образования Республики Беларусь**

**Учреждение образования  
«Гомельский государственный университет имени  
Франциска Скорины»**

**В. Г. СВИРИДЕНКО, Н.И. ДРОЗДОВА,  
А. В. ХАДАНОВИЧ**

## **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ**

**по разделу «КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ»**

**для студентов специальности**

**I – 31 01 01 02 – «Биология (научно-педагогическая  
деятельность)» и**

**I – 51 01 01 – «Геология и разведка месторождений  
полезных ископаемых»**

**В 2 частях**

**Часть 1**

**Гомель**

**УО «ГГУ им. Ф. Скорины»**

**2009**

УДК 543 : 543.061 : 543.062(075.8)

ББК 24.4 : 24.441 : 24.442я73

А64

Рецензенты:

А. В. Лысенкова, доцент, кандидат химических наук; кафедра общей и биорганвнической химии УО «Гомельский госудврственный медицинский университет»;  
Ю. А. Пролесковский, кандидат химических наук, доцент, кафедры химии учреждения образования «Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины», доктор биологических наук

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

А – 64 Свириденко В. Г. Аналитическая химия: практическое пособие по разделу « Качественный анализ» для студентов специальностей I – 31 01 01 02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)» и I – 51 01 01 «Геология и разведка месторождений полезных ископаемых»: в 2 ч. Ч. 1 / В.Г.Свириденко, Н. И. Дроздова, А. В. Хаданович; М-во образования РБ, Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2008 – 81 с.

ISBN

Практическое пособие включает методические разработки 6 занятий по аналитической химии, направленных на изучение качественного анализа. Каждому занятию предшествует теоретическое введение, в котором отражены аналитические особенности групп катионов, вопросы и задачи для самоконтроля, приведены примеры решения типовых задач, указания к выполнению лабораторных работ. Пособие предназначено для выполнения лабораторных работ по курсу «Аналитическая химия». Адресовано студентам биологического и геолого-географического факультетов, может быть использовано учащимися химико – биологических классов школ и лицеев.

УДК 543 : 543.061 : 543.062(075.8)

ББК 24.4 : 24.441 : 24.442я73

ISBN

© Свириденко В. Г., Дроздова Н.И.,  
Хаданович А.В., 2008

© УО «ГГУ им. Ф. Скорины», 2008

## Содержание

Введение.....		4
Тема 1	Аналитические реакции катионов I группы ( $K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$ ).....	5
Тема 2	Аналитические реакции катионов II группы ( $Ag^+$ , $Pb^{2+}$ , $Hg_2^{2+}$ )..... ...	16
Тема 3	Анализ катионов III аналитической группы ( $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Ba^{2+}$ )..... .....	30
Тема 4	Анализ катионов IV аналитической группы ( $Al^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Zn^{2+}$ , $Sn^{2+}$ , $Sn^{4+}$ , $As^{3+}$ , $As^{5+}$ ).....	42
Тема 5	Анализ катионов V аналитической группы ( $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Mn^{2+}$ , $Bi^{3+}$ , $Mg^{2+}$ ).....	68
Тема 6	Анализ катионов VI аналитической группы ( $Cu^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ ).....	80
Приложение	.....	94
Литература	.....	99

## Введение

Аналитическая химия изучает теоретические основы и методы химического анализа: устанавливает закономерности определения качественного состава вещества, т. е. из каких элементов, групп элементов или ионов состоит это вещество, и количественного определения состава вещества, а также в каких количественных соотношениях находятся обнаруженные составные части в данном веществе.

Основная цель преподавания дисциплины – сформировать у студентов навыки аналитических приёмов, изучить теоретические основы качественного и количественного анализа, развить химическое мышление, чтобы будущий специалист смог не только самостоятельно осуществлять качественное и количественное определение компонентов природных объектов, но и перенести общие методы научной работы в работу по специальности.

Задачи изучения дисциплины:

создание теоретической и практической основы для успешного овладения специальными дисциплинами;

познание теории химических и физико–химических методов анализа;

совершенствование старых и разработка новых методов анализа природных веществ окружающей среды и технических материалов; разработка экспрессных методов анализа, позволяющих исследовать химические процессы в биологических объектах.

В настоящем пособии предложены лабораторные работы, позволяющие в полном объеме изучить закономерности качественного анализа. Изучение аналитических реакций катионов с использованием кислотно-основного метода дает возможность студентам освоить теоретические вопросы качественного анализа и отработать методики обнаружения исследуемых катионов: анализ катионов 1 – 6 групп и их смесей. Такой подход способствует формированию у студентов практических навыков по аналитической химии для успешного овладения специальными

дисциплинами. В помощь изучения качественного анализа по каждой теме дано подробное описание характерных реакций и систематического хода анализа смесей катионов.

Пособие предназначено для проведения лабораторных занятий по дисциплине «Аналитическая химия» для студентов специальности I – 31 01 01 02 – «Биология (научно-педагогическая деятельность)» и I – 51 01 01 – «Геология и разведка месторождений полезных ископаемых»

## Тема 1

### Аналитические реакции катионов I группы ( $K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$ )

- 1 Применение закона действующих масс к ионному равновесию в растворах
- 2 Константа химического равновесия
- 3 Общая характеристика катионов первой аналитической группы

#### Основные понятия по теме

Закон действия масс — теоретическая основа качественного анализа. Он дает научное обоснование различным видам равновесных химических процессов — образованию и растворению осадков, превращению одних труднорастворимых соединений в другие, процессу гидролиза и амфотерности и т. д.

Закон действия масс (ЗДМ) выражает соотношение между концентрациями исходных и образующихся веществ при обратимых химических реакциях, протекающих при постоянной температуре.

Согласно закону действия масс, скорость химических реакций зависит от изменения концентраций реагирующих веществ в единицу времени. Так, для обратимой реакции



скорость прямой реакции  $v_1$ , при взаимодействии  $a$  моль вещества А с  $b$  молем вещества В равна

$$V_1 = k_1[A]^a \cdot [B]^b;$$

скорость обратной реакции  $v_2$ , при взаимодействии  $d$  моль вещества D с  $e$  молем вещества E равна

$$V_2 = k_2[D]^d \cdot [E]^e;$$

Состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакций равны между собой, называется химическим равновесием:

$$V_1 = V_2, \text{ò.ä. } k_1[A]^a \cdot [B]^b = k_2[D]^d \cdot [E]^e;$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b} = K$$

Записанное математическое выражение и является законом действия масс. Величина  $K$  — **константа химического равновесия**. Для данной реакции при одной и той же температуре она постоянна и представляет собой отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ.

По числовым значениям величины  $K$  можно сделать заключение о направлении течения данной реакции. Так, при  $K = 1$  реакция практически обратима; при  $K < 1$  протекает преимущественно в обратном направлении; при  $K > 1$  прямая реакция идет с большей скоростью.

При исследовании состава неизвестного вещества качественный анализ всегда предшествует количественному анализу. Качественный анализ позволяет установить, из каких химических элементов состоит анализируемое вещество, какие ионы или молекулы входят в его состав. Качественный анализ большей частью основывается на превращении анализируемого вещества в какое-нибудь новое соединение, обладающее характерными свойствами: цветом, определенным физическим состоянием, кристаллической или аморфной структурой, специфическим запахом и т. п. Химическое превращение, происходящее при этом, называют **качественной аналитической реакцией**, а вещества, вызывающие это превращение, называют **качественными реактивами**.

Метод анализа, основанный на применении реакций, при помощи которых можно в любой последовательности обнаружить искомые ионы в отдельных порциях исходного раствора, называют **дробным анализом**. Если же открытию того или иного иона мешают другие ионы, то прибегают к **систематическому** ходу анализа.

При выполнении систематического анализа из

анализируемой смеси выделяют группы ионов, используя для этого групповые реактивы.

**Общая характеристика катионов первой группы.** К первой аналитической группе катионов относятся катионы натрия, калия и аммония ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ). Большинство солей, образованных данными ионами, растворимы в воде. Растворимы также и гидроксиды этих катионов. Гидроксиды калия и натрия являются сильными основаниями, гидроксид аммония относят к слабым основаниям. Соли натрия и калия (сульфаты, нитраты, хлориды) гидролизу не подвергаются, соли же аммония и сильных кислот гидролизуются (в результате гидролиза растворов этих солей создается кислая среда). Водные растворы солей катионов данной группы бесцветны. Группового реактива первая группа катионов не имеет.

### Вопросы для самоконтроля

- 1 Почему ион  $NH_4^+$  рассматривают с группой s-элементов?
- 2 Какое применение находят в медицине и биологической практике соли  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ?
- 3 Какими реакциями обнаруживают  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ?

### Задачи

1 В реакции  $2CH_3OH + H_2SO_4 \leftrightarrow (CH_3)_2SO_4 + 2H_2O$  концентрация метилового спирта равна 2 моль/л, серной кислоты — 1 моль/л. После установления равновесия концентрация диметилсульфата составила 30% от исходной концентрации метилового спирта. Определить  $K$ .

2 Вычислите равновесные концентрации  $[Hg^{2+}]$ ,  $[I^-]$  и  $[K^+]$  в 0,1 М растворе  $K_2[HgI_4]$ , если константа нестойкости равна  $5 \cdot 10^{-31}$ .

3 Обратимая реакция выражается уравнением  $A + B \leftrightarrow C + D$ . Константа равновесия равна 1. Начальная концентрация вещества А — 2 моль/л. Рассчитайте, сколько процентов вещества А подвергается превращению при условии, что начальные



концентрации вещества В равны 2, 10 и 20 моль/л.

## Примеры решения задач

1 Константа равновесия реакции  $\text{CuI}_{\text{ТВ}} + \Gamma \leftrightarrow \text{CuI}_2^-$  равна  $8 \cdot 10^{-4}$ . Рассчитайте равновесную концентрацию  $[\text{CuI}_2^-]$  в насыщенном растворе  $\text{CuI}$  в присутствии  $\text{KI}$  с концентрацией 0,0100 М.

*Решение*

Константа равновесия реакции  $\text{CuI}_{\text{ТВ}} + \Gamma \leftrightarrow \text{CuI}_2^-$  имеет вид

$$K = \frac{[\text{CuI}_2^-]}{[\Gamma]}$$

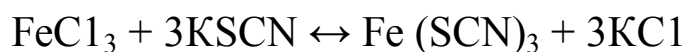
Из уравнения реакции диссоциации иодида калия видно, что  $[\text{K}^+] = [\Gamma] \approx [\text{KI}]$ , т.е.  $[\Gamma] \approx 0,0100$  моль/л.

Концентрацию иона  $[\text{CuI}_2^-]$  вычисляем по следующей формуле:

$$[\text{CuI}_2^-] = K[\Gamma] = 8 \cdot 10^{-4} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} = 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

2 В каком направлении сместится равновесие реакции  $\text{FeCl}_3 + 3\text{KSCN} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{KCl}$ , если концентрацию хлорида железа (III) увеличить с 0,1 до 0,3 моль/л а концентрацию хлорида калия с 0,4 до 1,2 моль/л?

*Решение*



Определим, как изменится молярная концентрация хлорида железа (III) в растворе:

$$\Delta \tilde{N}_{\text{FeCl}_2} = C_2 - C_1 = 0,3 - 0,1 = 0,2 \text{ моль/л}$$

Вычислим, как изменится молярная концентрация хлорида калия в растворе:

$$\Delta \tilde{N}_{\text{KCl}} = C_4 - C_3 = 1,2 - 0,4 = 0,8 \text{ моль/л}$$

Согласно уравнению реакции, 1 моль хлорида железа (III) при взаимодействии с роданидом калия образует 3 моля хлорида калия, тогда 0,2 моль/л хлорида железа (III) дают 0,6 моль/л  $\text{KCl}$ .

Концентрация  $KCl$  равная  $0,6$  моль/л меньше  $\Delta C_{KCl} = 0,8$  моль/л, вычисленного из условия задачи, и поэтому в соответствии с правилом смещения равновесия (Ле Шателье), равновесие реакции будет смещаться в обратном направлении, т. е. пока не уменьшится концентрация хлорида калия ( $\Delta C_{KCl}$ ).

3 К 20 мл  $0,40$  М раствора нитрата серебра прибавлено  $40$  мл  $0,5$  М раствора цианида калия. Вычислите равновесную концентрацию ионов  $[Ag^+]$  в смеси, если константа нестойкости  $K_{[Ag(CN)_2^-]}$  равна  $1,0 \cdot 10^{-21}$ .

*Решение*



С учетом увеличения объема исходного раствора нитрата серебра находим концентрации реагирующих веществ в момент смешивания из известного соотношения концентрации реагирующих веществ и их объемов.

После смешивания общий объем смеси  $V_0 = V_1 + V_2 = 20 + 40 = 60$  мл.

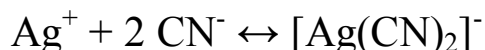
Концентрация  $[AgNO_3]$  в растворе после смешивания:

$$\frac{\tilde{N}_1}{\tilde{N}_0} = \frac{V_0}{V_1}; \quad x = \frac{0,40 \cdot 20}{60} = 0,13 \text{ моль / л}$$

Аналогично находим концентрацию  $[KCN]$  в растворе после смешивания:

$$\frac{\tilde{N}_2}{\tilde{N}_0} = \frac{V_0}{V_2}; \quad y = \frac{0,5 \cdot 40}{60} = 0,33 \text{ моль / л}$$

Так как цианид калия по отношению к нитрату серебра взят в достаточном избытке, то в растворе имеет место комплексообразование:



Равновесие этого процесса можно охарактеризовать константой нестойкости

$$\hat{E}_{\text{нестойкости}} = \frac{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]}$$

Обозначим равновесную концентрацию ионов  $[Ag^+]$  через  $x$ ,

тогда по уравнению диссоциации комплексного иона  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$  находим:

$$[\text{CN}^-] = C_{\text{CN}^-} - 2(C_{\text{Ag}^+} - x) \cong 0,33 - 2 \cdot 0,13 = 0,07 \text{ моль / л};$$

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = C_{\text{Ag}^+} - x \cong 0,13 \text{ моль / л};$$

$$C_{\text{CN}^-} = C_{\text{KCN}}; \quad C_{\text{Ag}^+} = C_{\text{AgNO}_3}; \quad x \ll C_{\text{Ag}^+}$$

Так как константа нестойкости комплекса очень мала,  $x$  как вычитаемое в расчетах не учитывается.

Подставим в выражение константы нестойкости найденные равновесные концентрации ионов и решим относительно  $x$ :

$$\frac{x(0,07)^2}{0,13} = 1,0 \cdot 10^{-21}; \quad x = 2,65 \cdot 10^{-20} \text{ моль / л}$$

## Лабораторная работа

**Цель:** Ознакомить студентов с целями и задачами практикума по аналитической химии, с правилами работы в химической лаборатории и техникой безопасности. Подготовить студентов к изучению основ качественного анализа, к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов первой аналитической группы.

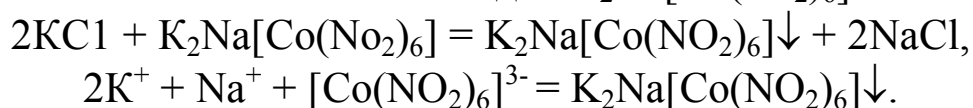
**Материалы и оборудование:** методические указания для студентов; учебные таблицы: периодическая система Д.И. Менделеева, таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

## Ход работы

### Реакции катиона калия

#### Опыт 1

**Натрия гексанитрокобальтат (III)** -  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  дает с растворами солей калия желтый осадок  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ :

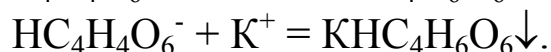
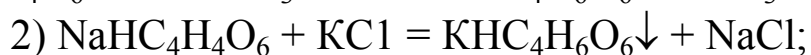
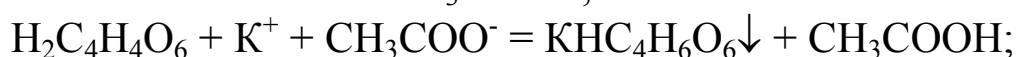


**Выполнение опыта:** к 1 – 2 каплям соли калия добавляют 2 – 3 капли предварительно приготовленного раствора натрия гексанитрокобальтата (Ш), раствор перемешивают. Реакцию нужно вести в слабо-кислой (уксусной) или нейтральной среде. Сильные кислоты разрушают реактив с выделением азотистой кислоты. Щелочная среда также недопустима, так как при действии щелочей реактив разрушается с образованием бурого осадка кобальта (Ш) гидроксида. Эта реакция очень чувствительна – предельное разбавление 1:13000.

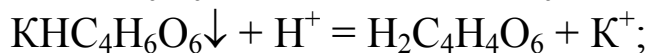
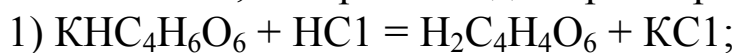
Нужно иметь в виду, что ион аммония с натрия гексанитрокобальтатом (Ш) также дает желтый осадок и, следовательно, в присутствии иона аммония эту реакцию использовать для открытия иона калия нельзя.

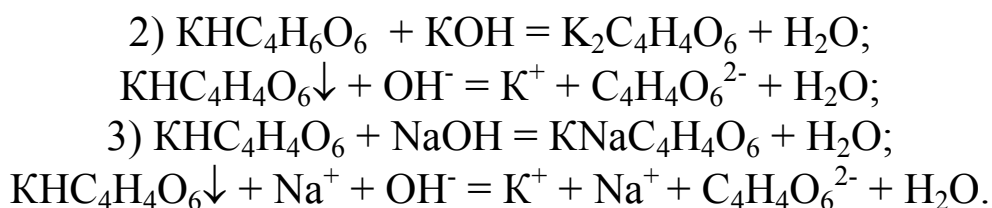
## Опыт 2

**Винная (виннокаменная) кислота  $H_2C_4H_4O_6$  и натрия гидротартрат  $NaHC_4H_4O_6$**  осаждают ионы калия из нейтральных растворов в виде очень мелких кристаллов калия гидротартрата:

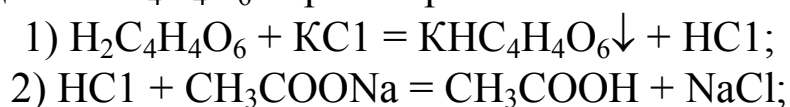


Калия гидротартрат – белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в минеральных кислотах и щелочах, но мало растворимое в воде и органических кислотах (уксусной, муравьиной и др.). Однако повышение температуры значительно увеличивает его растворимость в воде и в органических кислотах. При растворении в минеральных кислотах образуется винная кислота, а в щелочах - средняя соль или, соответственно, двойная соль этой кислоты, которые в воде хорошо растворимы:

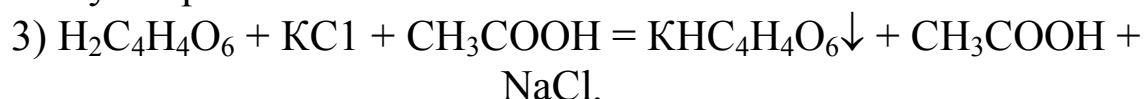




В связи с тем, что при взаимодействии ионов калия с винной кислотой образуется свободная минеральная кислота и создается кислая среда раствора, эту реакцию следует проводить в присутствии натрия ацетата. Последний, вступая в обменное разложение с образующейся при реакции минеральной кислотой, нейтрализует ее и тем самым создает уксуснокислую среду, в которой осадок  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  нерастворим:



или суммарно:

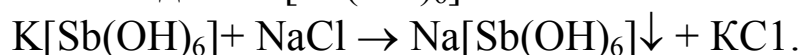


Таким образом, при изучении химического взаимодействия катионов калия с натрия гидротартратом или винной кислотой необходимо соблюдать следующие условия: реакцию вести на холоду и в нейтральной среде; если среда, из которой необходимо обнаружить ионы калия, кислая, ее нейтрализуют натрия гидроксидом (по лакмусу), если же щелочная - нейтрализуют кислотой (лучше уксусной).

## Реакции катиона натрия

### Опыт 1

*Калия гексагидроксостибиат (V)  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$*  с катионом натрия в нейтральных и слабощелочных растворах образует белый кристаллический осадок  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ :

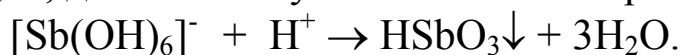


С повышением температуры растворимость  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  значительно увеличивается. В разбавленных щелочах этот осадок не растворяется, а с минеральными кислотами вступает в химическое взаимодействие реагент с образованием

ортосурьмяной кислоты, которая тотчас же разлагается с выделением метасурьмяной кислоты в виде аморфного осадка:



Следовательно, в кислой среде открывать катионы натрия калия гексагидроксостибиатом (V) нельзя, так как в этой среде образуется осадок, даже и в отсутствии ионов натрия:



Образующийся при этом осадок аморфный, но по внешнему виду отличить его от кристаллического осадка довольно трудно. Таким образом, кислая среда всегда вызывает «переоткрытие» катионов натрия (калия гексагидроксостибиатом (V)), так как всякий кислый раствор, если он и не содержит эти катионы, будет давать осадок.

Катионы всех остальных аналитических групп (за исключением  $Ag^+$ ,  $Ni^{2+}$ , и  $Co^{2+}$ ) в той или иной степени с калия гексагидроксостибиатом (V) также образуют осадок: или в виде соответствующей соли ортосурьмяной кислоты, или же в виде  $HSbO_3$  за счет гидролиза их солей и создания тем самым кислой среды раствора.

Таким образом, *при открытии катионов натрия калия гексагидроксостибиатом (V) должны соблюдаться следующие условия:*

- а) концентрация ионов натрия должна быть достаточно велика;
- б) производить эту реакцию следует на холоде;
- в) анализируемый раствор должен быть нейтральным или слабощелочным, но ни в коем случае не кислым;
- г) в нем должны отсутствовать почти все остальные катионы (за исключением  $NH_4^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ );
- д) следует перемешать содержимое пробирки стеклянной палочкой и слегка потереть ею о стенки пробирки (для создания центров кристаллизации).

## **Реакции катиона $NH_4^+$**

### **Опыт 1**

**Едкие щелочи** - NaOH или KOH выделяют из растворов

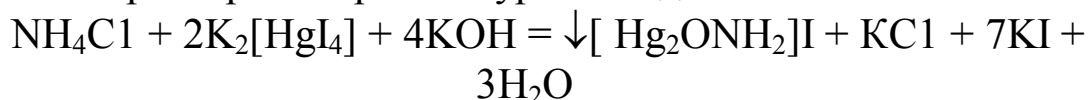
солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



Эта реакция очень специфична. Выделение аммиака узнается по запаху или посинению красной смоченной водой лакмусовой бумаги, которую следует держать над пробиркой, не касаясь ее стенок.

## Опыт 2

**Реактив Несслера ( $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ )** образует с ионами аммония характерный красно-бурый осадок:



Реакцию следует проводить с некоторым избытком реактива Несслера, так как при избытке солей аммония осадок растворяется. Реакция чувствительна и специфична. Однако, нужно иметь ввиду, что реактив Несслера в своем составе содержит щелочь (KOH), большинство же катионов со щелочами дают нерастворимые в воде основания и многие из них окрашены (например, железа (III) гидроксид – красно-бурого цвета).

## Опыт 3

**Катион  $\text{NH}_4^+$  с натрия гексанитрокобальтатом (III)** дает желтый осадок (как и ион калия). Из этого следует, что открывая ион калия, нужно быть уверенным в отсутствии иона аммония. Если же ион аммония присутствует в задаче, то его нужно удалить. Для этого пользуются летучестью солей аммония при нагревании.

Выполнение опыта: 10 – 15 капель раствора соли аммония помещают в фарфоровую чашку или тигель, выпаривают досуха и сухой остаток прокалывают до прекращения выделения белого дыма (операцию повторяют 5 – 7 раз, добавляя порции дистиллированной воды, до полного удаления аммиака). Если соль, хлорид аммония, то реакция идет по следующей схеме:



**Систематический ход анализа смеси катионов первой**

## группы

1 Анализируемый раствор, содержащий катионы  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  выпаривают до сухого остатка.

2 В отдельной пробе открывают  $NH_4^+$  реактивом Несслера.

3 Остаток растворяют в воде, из отдельной порции открывают  $K^+$ ,  $Na^+$ . Катион  $K^+$  открывают натрия гексанитритокобальтатом (III). Катион  $Na^+$  открывают калия гексагидрооксостибиатом (V).



## Тема 2

### Аналитические реакции катионов II аналитической группы ( $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ )

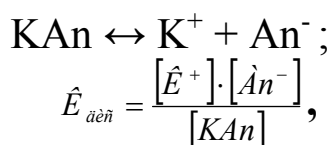
- 1 Теория электролитической диссоциации
- 2 Особенности поведения электролитов в водных растворах. Активность и коэффициент активности
- 3 Ионное произведение воды и водородный показатель
- 4 Общая характеристика катионов второй аналитической группы

#### Основные понятия по теме

Реакции в водных растворах представляют собой реакции ионов. Благодаря этому значительно упрощается и облегчается изучение качественного анализа, так как достаточно изучить свойства и реакции открытия катионов и анионов, количество которых приблизительно равно пятидесяти.

Являясь обратимым, процесс диссоциации характеризуется константой равновесия (*константа диссоциации или ионизации*). Существуют два способа выражения константы равновесия: точное (термодинамическое) и приближенное.

Например:



где  $[\text{KAn}]$  — концентрация недиссоциированных молекул электролита;  $[\text{K}^+]$ ,  $[\text{An}^-]$  — соответственно концентрации катиона и аниона. Данное выражение константы ионизации — число приближенное.

Константа электролитической диссоциации, определяемая с помощью активностей, называется *термодинамической константой диссоциации*.

Например, для процесса  $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$

$$\hat{E}_{\text{H}^+/\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}},$$

где  $a$  — активность ионов и неионизированной молекулы, которую можно вычислить по формуле

$$a = fC,$$

где  $f$  — коэффициент активности данных ионов, который зависит не только от концентрации электролита, но и от концентрации всех ионов, присутствующих в растворе.

Данная зависимость может быть представлена известным законом П. Дебая и Е. Гюккеля следующим образом:

для разбавленных растворов:

$$-\lg f = 0,5Z^2\sqrt{\mu};$$

для более концентрированных:

$$-\lg f = 0,5Z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}},$$

где  $\mu$  — ионная сила раствора:

$$\mu = \frac{1}{2}(C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + \dots + C_nZ_n^2) \quad \text{или} \quad \mu = \frac{1}{2}\sum C_iZ_i^2$$

( $Z_i$  — заряды отдельных ионов;  $C_i$  — их молярные концентрации).

Пользуясь значениями термодинамических констант в теории и практике аналитической химии, можно решать различные задачи, например, вычислять активность ионов в растворе, находить величины рН и рОН растворов, предвидеть направления реакции обмена и т. д.

В химически чистой воде концентрации ионов  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  ничтожно малы ( $1 \cdot 10^{-7}$  г-ион/л), поэтому их активности практически равны концентрации:

$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad (t = 25^\circ\text{C}).$$

Следовательно, для чистой воды, также как и для сильно разбавленных растворов электролитов, произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов практически равно **ионному произведению воды**:



Ионизация воды является эндотермическим процессом, протекающим с поглощением теплоты. Поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье при повышении температуры равновесие ионизации смещается в сторону образования ионов, что приводит к увеличению  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Концентрация ионов  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  изменяется в обратно пропорциональной зависимости относительно друг друга, но никогда не становится равной нулю:

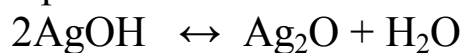
$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} \quad \text{или} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}$$

Характеризовать кислотность и основность растворов концентрацией ионов водорода, выражаемых числами с отрицательными показателями степени, оказалось практически неудобным. Поэтому С. П. Зеренсен предложил реакцию водных растворов характеризовать **водородным показателем**:

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

В нейтральной среде  $\text{pH} = 7$  (при  $25^\circ\text{C}$ ), в кислой среде  $\text{pH} < 7$ , в щелочной среде  $\text{pH} > 7$ . Чем меньше величина  $\text{pH}$ , тем больше концентрация ионов водорода, тем больше кислотность раствора.

**Общая характеристика катионов второй группы.** Вторую аналитическую группу составляют ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Из солей этих катионов хорошо растворимыми в воде являются лишь нитраты. Оксиды и гидроксиды трудно растворимы. Серебра (I) гидроксид неустойчив: в момент образования большая часть молекул разлагается по схеме:



Серебра (I) гидроксид – сильное основание, и поэтому растворимые его соли, образованные сильной кислотой, например, нитраты, гидролизу практически не подвергается.

Свинца (II) гидроксид – слабое основание, проявляющее

амфотерные свойства. Отсюда следует, что свинца (II) нитрат гидролизу подвергается, и раствор этой соли имеет кислую реакцию.

Соляная кислота с ионами серебра, свинца, ртути (I) образует труднорастворимые осадки хлоридов. Так как остальные катионы, изучаемые нами, не дают нерастворимых хлоридов, соляная кислота может быть использована в качестве группового реактива на катионы II группы.

Химический анализ катионов II группы имеет большое значение в определении качества изделий из стекла, пищевых продуктов и т. д. Поэтому при изучении индивидуальных реакций катионов и при проведении анализа смеси катионов этой группы, следует быть очень внимательными и вдумчиво относиться к условиям проведения тех или иных реакций.

### **Вопросы для самоконтроля**

1 Какие специфические реакции используют для обнаружения катионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ?

2 Какой метод лежит в основе систематического анализа смеси катионов второй аналитической группы?

3 Как используется в аналитической химии комплексообразование катионов d-элементов с аммиаком?

### **Задачи**

1 Концентрация ионов  $[\text{H}^+]$  в 0,1 М растворе  $\text{CH}_3\text{COOH}$  равна  $1,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Вычислите константу и степень диссоциации кислоты.

2 В 10 л воды растворено 8 г гидроксида натрия. Вычислите активность гидроксид-ионов в этом растворе.

3 Вычислить  $\text{pOH}$  и  $\text{pH}$  раствора, содержащего в 1 л 8,5 г аммиака  $\text{NH}_3$  и 107 г хлорида аммония.

### **Примеры решения задач**

1 При какой концентрации раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  диссоциирована на 30 %?

*Решение*

По данным таблицы 1 находим значение константы ионизации уксусной кислоты:  $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .

Как известно, закон разбавления Оствальда устанавливает зависимость между степенью диссоциации слабого электролита и его концентрацией:

$$\hat{E} = \frac{\tilde{N}\alpha^2}{1-\alpha}, \text{ откуда } \tilde{N} = \frac{\hat{E}(1-\alpha)}{\alpha^2}$$

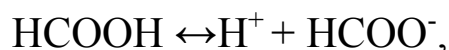
$$\tilde{N} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5} - 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,30}{0,30^2} = 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

2 Вычислите концентрацию  $[\text{HCOO}^-]$ ,  $[\text{H}^+]$  и pH:

- 1) в 0,03М растворе  $\text{HCOOH}$ ;
- 2) в 5,00 %-ном растворе  $\text{HCOOH}$ ;
- 3) в растворе, содержащем 4,60 г/л  $\text{HCOOH}$ .

*Решение*

Схему процесса диссоциации муравьиной кислоты записываем как



отсюда константа ионизации

$$\hat{E}_{\text{HCOOH}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

По данным таблицы 1 находим константу диссоциации  $\text{HCOOH}$ , она равна  $1,8 \cdot 10^{-4}$ .

Из уравнения диссоциации  $\text{HCOOH}$  видно, что концентрации ионов  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{HCOO}^-]$  равны, примем их за  $x$ , тогда концентрация неионизированных молекул  $[\text{HCOOH}]$  будет равна  $C-x$ .

Преобразуем вышенаписанное уравнение константы диссоциации  $\text{HCOOH}$  следующим образом:

$$\hat{E} = \frac{\delta^2}{\tilde{N} - \delta}$$

и решаем отдельно относительно каждого случая, подставляя цифровые значения заданных в условии величин.

$$1) \hat{E} = \frac{\delta^2}{\tilde{N} - \delta}; \quad 1,80 \cdot 10^{-4} = \frac{\delta^2}{0,03 - \delta},$$

$$\delta^2 + 1,80 \cdot 10^{-4} \delta - 5,40 \cdot 10^{-6} = 0$$

решая данное уравнение находим, что  $x = 2,24 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Так как  $[H^+] = [HCOO^-] = 2,24 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  
отсюда  $pH = -\lg [H^+] = -\lg 2,24 \cdot 10^{-3} = -\lg 0,00224 = -(-3 + 0,3483) = 2,65$

2) Переводим процентную концентрацию HCOOH в молярную:

$$\tilde{N} = \frac{10 \cdot \omega \cdot d}{M_{HCOOH}},$$

где  $d$  — плотность 5,00 %-го раствора HCOOH.

С учетом точности вычислений плотность 5,00 %-го раствора муравьиной кислоты незначительно отличается от единицы, поэтому примем ее равной 1,00 г/мл. Тогда

$$\tilde{N} = \frac{10 \cdot 5,00 \cdot 1,00}{46,03} = 1,09 \text{ моль/л}$$

Далее решаем аналогично случаю 1:

$$\hat{E} = \frac{\delta^2}{\tilde{N} - \delta}; \quad 1,80 \cdot 10^{-4} = \frac{\delta^2}{1,09 - \delta},$$

$$\delta^2 + 1,80 \cdot 10^{-4} \delta - 1,95 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Так как  $[H^+] = [HCOO^-] = 1,39 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  
отсюда  $pH = -\lg [H^+] = -\lg 1,39 \cdot 10^{-2} = -\lg 0,0139 = -(-2 + 0,1430) = 1,86$

3) Переводим 4,60 г/л концентрацию HCOOH в молярную концентрацию по формуле

$$C_m = C_n / M_{HCOOH} = 4,60 / 46,03 = 0,10 \text{ моль/л HCOOH.}$$

Далее решаем аналогично случаю 1:

$$\hat{E} = \frac{\delta^2}{\tilde{N} - \delta}; \quad 1,80 \cdot 10^{-4} = \frac{\delta^2}{0,1 - \delta},$$

$$\delta^2 + 1,80 \cdot 10^{-4} \delta - 0,18 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = 4,19 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Так как  $[H^+] = [HCOO^-] = 4,19 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ,

$$\text{Отсюда } pH = -\lg [H^+] = -\lg 4,19 \cdot 10^{-3} = -\lg 0,00419 = -(-3 + 0,6222) =$$

$$= 2,3778 \approx 2,38.$$

3 Чему равна активность ионов  $Ca^{2+}$  и  $Cl^-$  в 0,02 н. растворе хлорида кальция?

*Решение*



Переводим нормальную концентрацию раствора  $CaCl_2$  в молярную концентрацию раствора  $CaCl_2$ :

$$\tilde{N}_i = \frac{\tilde{N}_i \cdot \dot{I}}{\dot{I}} = \frac{0,02 \cdot \dot{I}}{2} = 0,01 \dot{I}$$

Согласно схеме диссоциации, в указанном растворе  $CaCl_2$  концентрация иона  $[Ca^{2+}]$  приближенно равна 0,01 моль/л, а  $[Cl^-] = 0,02$  моль/л.

Зная концентрацию ионов 0,01 М в растворе  $CaCl_2$ , можно вычислить ионную силу раствора по уравнению:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{\tilde{N}a^{2+}} Z_{\tilde{N}a^{2+}}^2 + C_{\tilde{N}l^-} Z_{\tilde{N}l^-}^2) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,03$$

По формуле Дебая – Гюккеля вычисляем коэффициенты активности ионов  $Ca^{2+}$  и  $Cl^-$ :

$$\lg f = -0,5 Z^2 \sqrt{\mu}$$

$$\lg f_{\tilde{N}a^{2+}} = -0,5 \cdot 4 \sqrt{0,03} = -0,3464, \text{ отсюда } f_{Ca^{2+}} = 0,4504 \approx 0,45;$$

$$\lg f_{\tilde{N}l^-} = -0,5 \cdot 1 \sqrt{0,03} = -0,0866, f_{Cl^-} = 0,819 \approx 0,82$$

Поскольку  $a = fC$ , то

$$a_{Ca^{2+}} = f_{Ca^{2+}} \cdot C_{Ca^{2+}} = 0,45 \cdot 0,01 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$a_{Cl^{-}} = f_{Cl^{-}} \cdot C_{Cl^{-}} = 0,82 \cdot 0,02 = 1,64 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

4 Вычислить рН аммиачной буферной системы, содержащей по 0,5 моль/л гидроксида аммония  $NH_4OH$  и хлорида аммония  $NH_4Cl$ . Как изменится рН при добавлении к 1 л этой смеси 0,1 М  $HCl$ , 0,1 М  $NaOH$  и при разбавлении раствора водой в 10 раз, если  $pK(NH_4OH) = 4,75$ ?

*Решение*

1 Для буферных систем, образованных слабыми основаниями и их солями, расчет рН проводим по формуле:

$$pH = 14 - pK_{\text{ини}} + \lg \frac{C_{\text{ини}}}{N_{\text{ниэ}}}$$

Отсюда рН исходного буферного раствора равен

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,5}{0,5} = 9,25$$

2 При добавлении к буферному раствору 0,1 М  $HCl$  концентрация  $NH_4OH$  уменьшится на 0,1 М и станет равной 0,4 М, а концентрация  $NH_4Cl$  возрастет до 0,6 М. Следовательно, рН нового раствора равен

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,4}{0,6} = 9,074,$$

Изменение рН при этом составит:

$$\Delta pH = 9,25 - 9,074 = 0,176$$

3 При добавлении же 0,1 М  $NaOH$  к 1 л смеси концентрация  $NH_4OH$  увеличится до 0,6 М, а концентрация  $NH_4Cl$  уменьшится до 0,4 М, в результате этого получим:

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,6}{0,4} = 9,426; \quad \Delta pH = 9,426 - 9,25 = 0,176$$

4) При разбавлении буферного раствора водой в 10 раз будем иметь:

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,05}{0,05} = 9,25; \quad \Delta pH = 0$$



## Лабораторная работа

**Цель:** Подготовить студентов к изучению основ качественного анализа, к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов второй аналитической группы, а также анализу смеси катионов I и II групп.

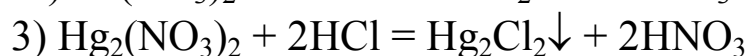
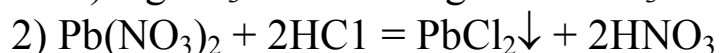
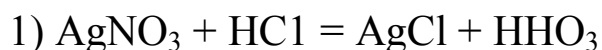
**Материалы и оборудование:** методические указания; таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

### Ход работы

#### Реакции катионов II аналитической группы с групповым и общими реактивами

##### Опыт 1

**Действие группового реактива – HCl.** Разбавленная соляная кислота дает с катионами II группы белые осадки хлоридов. Свинца (II) хлорид – осадок кристаллический, серебра хлорид, ртути (I) – аморфный:



**Выполнение опыта:** берут три пробирки, в одну из них вносят 2 – 3 капли соли серебра, а в другую такое же количество соли свинца, в третью – соли ртути (I) и прибавляют в каждую из пробирок 2 – 3 капли 2 н. раствора соляной кислоты. Необходимо внимательно изучить внешний вид осадков, а также свойства этих осадков:

а) **осадок свинца (II) хлорида** растворим в горячей воде. Чтобы проверить это свойство, добавляют к осадку  $\text{PbCl}_2$  10-15 капель дистиллированной воды и нагревают до полного растворения. По охлаждении кристаллы свинца (II) хлорида

снова выпадают.

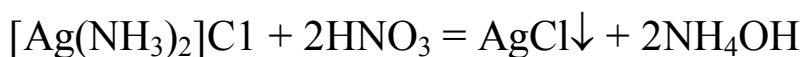
*Растворимостью свинца (II) хлорида в горячей воде пользуются для отделения катиона свинца от катиона серебра (серебра хлорид не растворяется в горячей воде). Нужно иметь в виду, что свинца (II) хлорид в значительной мере растворим и в холодной воде и поэтому групповой реактив HCl не полностью осаждает ионы свинца;*

*б) осадок серебра хлорида* нерастворим в разбавленных кислотах (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) но растворим в растворе NH<sub>4</sub>OH с образованием комплексной соли:

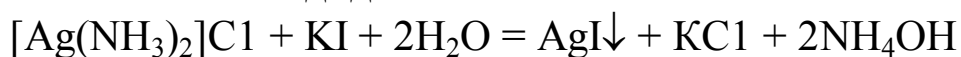


Комплексную соль серебра (аммиакат серебра) можно разрушить:

1) действием азотной кислоты:



2) действием калия йодида:



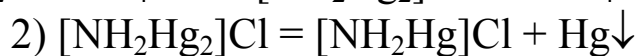
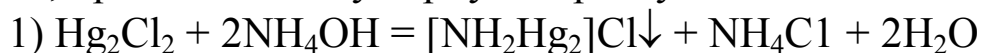
В первом случае выпадает осадок белого цвета, во втором случае – осадок бледно-желтого цвета. Реакцию растворения хлорида в избытке аммония гидроксида с последующим разрушением комплексного аммиаката серебра одним из указанных способов используют в качестве реакции обнаружения иона серебра.

Выполнение опыта: к полученному осадку серебра хлорида прибавляют 2 н. раствор NH<sub>4</sub>OH до растворения осадка, затем делят раствор на 2 порции. К одной части раствора прибавляют 5 – 6 н. азотную кислоту до кислой реакции, а к другой – калия йодид. Наблюдает выпадение осадков;

*в) осадок ртути (I) хлорида* Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> растворяется только в концентрированной азотной кислоте и «царской водке», окисляясь при этом в ртути (II) нитрат или, соответственно, в ртути (II) хлорид Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или HgCl<sub>2</sub>.

С раствором аммиака ртути (I) хлорид взаимодействует с образованием хлорида димеркураммония, который вследствие чрезвычайной неустойчивости немедленно разлагается на труднорастворимый меркураммоний и металлическую ртуть,

последняя при этом выделяется в мелко раздробленном состоянии, придавая осадку черную окраску:



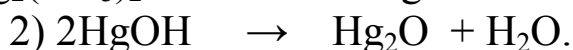
Следовательно, если обработать осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (белого цвета) раствором аммиака, то, вследствие указанной реакции, осадок приобретает черную окраску. Эта реакция характерна на ионы одновалентной ртути и служит для их обнаружения.

## Опыт 2

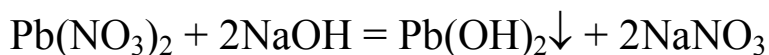
**Едкие щелочи (NaOH или KOH)** образуют с катионами II группы осадки. Ионы серебра образуют со щелочью бурый осадок оксида серебра, нерастворимый в избытке щелочи:



Ионы ртути (I) со щелочью образуют черный осадок оксида ртути(I):



Ионы свинца со щелочью образуют белый осадок свинца (II) гидроксида:



Свинца (II) гидроксид обладает амфотерными свойствами и поэтому в избытке щелочи растворяется с образованием гидроксокомплекса свинца:

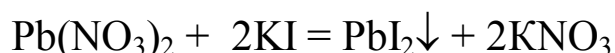


Выполнение опыта: в одну пробирку добавляют 1 – 2 капли соли серебра, в другую – 1 – 2 капли соли свинца, в третью - соли ртути (I) и в каждую из пробирок добавляют 1 – 2 капли едкого натра. К выпавшим осадкам добавляют избыток щелочи и убеждаются в нерастворимости оксида серебра и ртути (I) и в растворимости свинца (II) гидроксида в избытке щелочи.

## Реакции обнаружения катионов свинца

### Опыт 1

**Калия йодид KI** – дает с ионами свинца осадок желтого цвета:

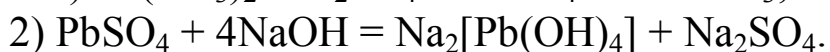
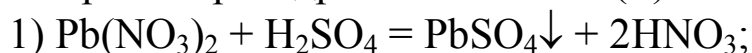


Осадок растворим в горячей воде в уксусной среде. После охлаждения выпадают красивые золотистые кристаллы свинца (II) йодида.

Выполнение опыта: к 2 – 3 каплям соли свинца прибавляют 1 – 2 капли калия йодида. Наблюдают выпадение желтого осадка. Добавляют 20 капель дистиллированной воды и 8 – 10 капель уксусной кислоты, кипятят содержимое пробирки до растворения осадка. Дают раствору охладиться. Наблюдают образование блестящих золотистых кристаллов. *Образование таких кристаллов свойственно только свинца (II) йодиду.* Поэтому эту реакцию можно использовать для обнаружения ионов свинца в присутствии других катионов.

## Опыт 2

**Серная кислота и растворимые сульфаты** образуют с ионами свинца белый кристаллический осадок свинца (II) сульфата. Осадок растворим при нагревании в едких щелочах с образованием натрия тетрагидроксоплюмбата (II):



Осадок растворим также в растворе аммония ацетата при нагревании.

## Реакции обнаружения катионов ртути (I)

### Опыт 1

Наиболее характерной, достаточно чувствительной и специфической реакцией на катионы одновалентной ртути является рассмотренное выше **взаимодействие ртути (I) хлорида с раствором аммиака** (образование черного осадка, состоящего из смеси хлорида меркураммония и металлической ртути). Этой реакцией, как правило, и пользуются в аналитических лабораториях для открытия катионов  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

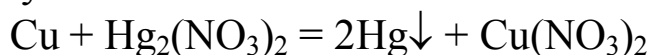
## Опыт 2

Характерной реакцией для катиона  $\text{Hg}_2^{2+}$  является также *взаимодействие их с калия йодидом*, при котором образуется темно-зеленый осадок  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ . Однако *в присутствии катионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Pb}^{2+}$  открывать ионы  $\text{Hg}_2^{2+}$  этой реакцией нельзя*, так как они с калия йодидом образуют осадки  $\text{AgI}$  и  $\text{PbI}_2$ , желтый цвет которых будет маскировать окраску осадка ртути (I) иодида. Из катионов других групп открытию  $\text{Hg}_2^{2+}$  этой реакцией мешают  $\text{Cu}^{2+}$  и при значительных концентрациях -  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

Таким образом, если в растворе отсутствуют катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и в значительных концентрациях  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , то калия йодид будет специфическим реактивом на катионы одновалентной ртути, так как все остальные катионы не будут мешать открытию  $\text{Hg}_2^{2+}$  этим реактивом.

## Опыт 3

Из общеизвестных и наиболее распространенных реакций открытия  $\text{Hg}_2^{2+}$  есть еще характерная реакция: *восстановление катионов ртути из ее солей металлической медью в виде металлической ртути* (осадок черного цвета). Эту реакцию рекомендуют проводить капельным методом, используя следующий прием: капля раствора, содержащего ионы одновалентной ртути, помещается на хорошо очищенную медную пластинку; при этом через несколько минут на поверхности пластинки (под каплей) образуется темно-серое пятно металлической ртути:



При очень малых концентрациях  $\text{Hg}_2^{2+}$  пятно получается светло-серого цвета, так как на поверхности медной пластинки образуется амальгама меди. Если полученное при этом пятно протереть тканью или бумагой, то оно обретает вид зеркала.

*Открытие ртути этой реакцией мешают только катионы двухвалентной ртути, дающие аналогичный эффект, и в значительных концентрациях ионы серебра, которые медью также восстанавливаются, образуя под каплей серое пятно металлического серебра.* В отсутствии же  $\text{Hg}_2^{2+}$  и больших

концентрациях  $\text{Ag}^+$  эта реакция является специфической на катионы одновалентной ртути.

### **Систематический ход анализа смеси катионов II группы:**

1 Анализируемый раствор обрабатывают  $\text{HCl}$  и центрифугируют. Центрифугат отбрасывают.

2 Осадок ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) обрабатывают горячей водой, центрифугируют. В центрифугате открывают ионы  $\text{Pb}^{2+}$  калия йодидом

3 Осадок ( $\text{AgCl}$  и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) обрабатывают раствором аммиака и открывают ионы ртути  $\text{Hg}_2^{2+}$ , центрифугируют. В центрифугате открывают ионы  $\text{Ag}^+$  при помощи  $\text{KI}$  или  $\text{HNO}_3$ .

## Тема 3

### Анализ катионов III аналитической группы (Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>)

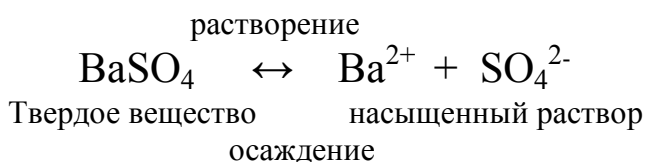
- 1 Теория образования и растворения осадков. Произведение растворимости
- 2 Влияние одноименных и других ионов на растворимость электролитов
- 3 Общая характеристика катионов третьей аналитической группы

#### Основные понятия по теме

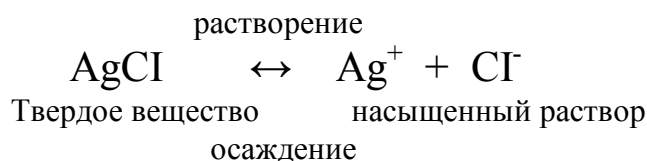
Процесс растворения — обратимый процесс, он сопровождается процессом осаждения. Например, если взять малорастворимую соль (BaSO<sub>4</sub>, AgCl, PbCrO<sub>4</sub> и т. д.) и привести ее в соприкосновение с водой, то она начинает растворяться. Механизм растворения можно представить так: ионы (Ba<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> и т. д.), составляющие поверхностный слой кристаллических решеток указанных солей, взаимодействуя с диполями молекул воды, образуют гидратированные ионы и переходят в раствор. Однако по мере накопления в растворе ионы будут чаще сталкиваться с поверхностью кристаллов солей, испытывать притяжение со стороны противоположно заряженных ионов его и, дегидрируясь, осаждаться.

Протекание взаимно противоположных процессов в итоге приводит к состоянию динамического равновесия, при котором скорость осаждения ионов станет равной скорости растворения осадка:

Например,



или



Раствор, находящийся в динамическом равновесии с осадком (с твердой фазой), называется **насыщенным**. Насыщенные растворы относятся к сложным гетерогенным системам, так как состоят из нескольких фаз (раствор, осадок). **Фазы** — отдельные однородные части гетерогенной системы, отграниченные друг от друга поверхностью раздела.

При установившемся равновесии и постоянной температуре величину поверхности твердой фазы можно считать постоянной (равной 1) и, используя закон действия масс, можно записать, что  $v_1 = k_1$ , т. е. скорость растворения осадка при  $t = \text{const}$  зависит только от природы данного вещества. Скорость обратного процесса  $v_2$ , т. е. скорость осаждения ионов на поверхности твердой фазы (учитывая, что поверхность постоянна и равна 1,  $t = \text{const}$ ), будет равна произведению активностей данных ионов.

Следовательно,  $v_2 = k_2 a_{K^+} a_{An^-}$

Так как при установившемся равновесии скорости реакций растворения и осаждения равны ( $v_1 = v_2$ ), то  $k_1 = k_2 a_{K^+} a_{An^-}$

Отсюда  $k_1 / k_2 = a_{K^+} a_{An^-}$

Константы скорости  $k_1$  и  $k_2$  при постоянной температуре — величины постоянные, значит, и отношение их есть величина постоянная. Поскольку данная величина характеризует собой свойство веществ растворяться и равна произведению активности ионов в растворе, она называется **произведением растворимости (ПР<sub>д</sub>)**.

Итак, произведение растворимости — это произведение активностей ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита ( $t = \text{const}$ ). Например,

$$\dot{D}_{a_{AgCl}} = a_{Ag^+} a_{Cl^-};$$

$$\dot{D}_{a_{MgNH_4PO_4}} = a_{Mg^{2+}} a_{NH_4^+} a_{PO_4^{3-}}$$

При протекании реакций обмена осадок трудно- и



среднерастворимых электролитов образуется в том случае, если произведение концентраций (произведение активностей) ионов в растворе превышает величину его произведения растворимости при данной температуре. Однако выпадение осадка может начаться не сразу после сливания соответствующих растворов, а спустя некоторое время, так как при сливании растворов могут образоваться пересыщенные растворы, которые лишь при стоянии или при потирании стенок пробирки стеклянной палочкой выделяют осадок.

Ненасыщенный раствор какого-либо электролита можно превратить в насыщенный и даже перенасыщенный, если прибавить к нему электролит с одноименным ионом, например к насыщенному раствору  $\text{AgCl}$  прилить раствор  $\text{HCl}$  или  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ .

Следовательно, *растворимость малорастворимых электролитов понижается при введении в их раствор каких-либо сильных электролитов с одноименным ионом.* Это вполне соответствует правилу растворимости, т. е. произведение концентраций ионов ( $[\text{Ag}^+]\cdot[\text{Cl}^-] \geq \text{ПР}_{\text{AgCl}}$ ) станет сначала равно, а затем и больше произведения растворимости, и раствор становится перенасыщенным.

*Растворимость малорастворимого электролита повышается при введении в его раствор каких-либо сильных электролитов, не имеющих одноименных ионов:*

$$iD_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+]\cdot[\text{Cl}^-]\cdot f_{\text{Ag}^+}\cdot f_{\text{Cl}^-}$$

Известно, что произведение активности ( $\text{ПР}_{\text{aAgCl}}$ ) при постоянной температуре – величина постоянная. Добавление сильного электролита ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  и т.д.) к труднорастворимому электролиту ( $\text{AgCl}$ ) увеличивает общую концентрацию ионов, что, согласно закону Дебая и Гюккеля, приводит к возрастанию ионной силы раствора и уменьшению коэффициентов активности  $f_{\text{Ag}^+}$ ,  $f_{\text{Cl}^-}$ . С уменьшением коэффициентов активности правая часть равенства становится меньше левой ( $\text{ПР}_{\text{aAgCl}}$ ), и в соответствии с правилом растворимости раствор хлорида серебра будет ненасыщенным,

поэтому осадок  $\text{AgCl}$  начинает растворяться. За счет возрастания растворимости осадка  $\text{AgCl}$  увеличивается ионное произведение  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$  и достигается значение произведения активностей ( $\text{IP}_{\text{a AgCl}}$ ), раствор вновь становится насыщенным.

Повышение растворимости труднорастворимого электролита при введении в его раствор сильных электролитов, не имеющих с ним одноименных ионов, называется *«солевым эффектом»*. Различные электролиты, прилитые в одинаковых количествах, дают разный солевой эффект, так как величина ионной силы раствора зависит от величины заряда ионов и их концентраций.

Поскольку совершенно нерастворимых в воде веществ не существует, произведение растворимости никогда не равно нулю. А это значит, что ни одно осаждение не может быть совершенно полным.

**Общая характеристика катионов третьей группы.** К третьей аналитической группе катионов относятся катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .

Гидроксиды бария, кальция, стронция являются сильными основаниями, и растворимые соли их, образованные сильными кислотами, гидролизу не подвергаются. Хорошо растворимыми солями этих катионов являются хлориды, нитраты, ацетаты. Карбонаты, сульфаты, хроматы, оксалаты и фосфаты - трудно растворимые.

Групповым реактивом на катионы III группы является разбавленная серная кислота.

### **Вопросы для самоконтроля**

- 1 Какими реакциями обнаруживают катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ?
- 2 Как обнаружить при совместном присутствии  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ?
- 3 Можно ли обнаружить  $\text{Ba}^{2+}$  в присутствии  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  реакцией с серной кислотой, с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ?

## Задачи

1 Выпадет ли осадок бария сульфата при сливании равных объемов миллимолярных растворов бария хлорида и серной кислоты?  $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ .

2 ПР йодата серебра равно  $3 \cdot 10^{-8}$ , а йодата бария –  $1,5 \cdot 10^{-9}$ . В каком из этих насыщенных растворов концентрация йодат-ионов больше и во сколько раз?

3 Концентрация какого иона должна быть больше и во сколько раз, чтобы одновременно осаждались  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$ ?

4 Выпадет ли осадок гидроксида магния, если к 20 мл  $5 \cdot 10^{-2}$  М раствора хлорида магния прибавить аммиак до концентрации 0,3 М и 8 г хлорида аммония?

## Примеры решения задач

1 Выпадет ли осадок при смешивании равных объемов 0,05 М раствора ацетата свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  с 0,5 М раствором хлорида калия  $\text{KCl}$ ?

### Решение

1 С учетом разбавления растворов, концентрации ионов свинца и хлора в момент сливания будут равны:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л}, [\text{Cl}^-] = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ г-ион/л}.$$

2 Произведение концентрации ионов в этом случае равно:

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot (2,5 \cdot 10^{-1})^2 = 1,56 \cdot 10^{-3}.$$

Полученная величина почти в 100 раз превышает величину произведения растворимости хлорида свинца ( $1,6 \cdot 10^{-5}$ ). Поэтому раствор окажется пересыщенным в отношении данной соли, и часть хлорида свинца выпадет в осадок.

При использовании в анализе амфотерности гидроксидов необходимо знать интервал рН, в котором происходит образование и полное осаждение их.

2 При какой величине рН начнется осаждение гидроксида цинка из 0,1 М раствора соли, если ПР  $Zn(OH)_2 = 7,1 \cdot 10^{-18}$ .

*Решение*

1 Напишем уравнение произведения растворимости гидроксида цинка  $Zn(OH)_2$ :

$$ПР_{Zn(OH)_2} = [Zn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 7,1 \cdot 10^{-18}.$$

2 Найдем концентрацию гидроксид-ионов:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{ПР_{Zn(OH)_2}}{[Zn^{2+}]}} = \sqrt{\frac{7,1 \cdot 10^{-18}}{1 \cdot 10^{-1}}} = 8,42 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

3 По концентрации  $[OH^-]$  находим величину рОН;

$$рОН = -\lg [OH^-] = -\lg 8,42 \cdot 10^{-9} = 8,075$$

4 Зная величину рОН, находим рН:

$$рН = 14 - рОН = 14 - 8,075 = 5,925 \approx 5,9$$

Итак, осаждение гидроксида цинка  $Zn(OH)_2$  из 0,1 М раствора соли цинка начинается при рН, равном 5,9.

3 При какой величине рН осаждение гидроксида цинка будет практически полным?

*Решение*

1 Из уравнения произведения растворимости гидроксида цинка  $Zn(OH)_2$  находим концентрацию  $[OH^-]$ , учитывая, что осаждение считается полным, если концентрация осаждаемого иона не будет превышать

$$1 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/л.}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{ПР_{Zn(OH)_2}}{[Zn^{2+}]}} = \sqrt{\frac{7,1 \cdot 10^{-18}}{1 \cdot 10^{-6}}} = 2,665 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

2 Но концентрации  $[OH^-]$  находим рОН:

$$рОН = -\lg [OH^-] = -\lg 2,665 \cdot 10^{-6} = 5,57$$

3. Зная рОН, вычисляем рН:

$$рН = 14 - рОН = 14 - 5,57 = 8,43$$

## Лабораторная работа

**Цель:** Ознакомить студентов с характерными реакциями катионов III аналитической группы, с проведением систематического анализа смеси катионов III группы, с правилами работы в химической лаборатории и техникой безопасности.

**Материалы и оборудование:** методические указания для студентов; учебные таблицы: периодическая система химических элементов

Д. И. Менделеева, таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

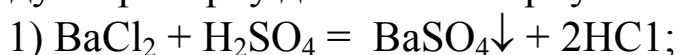
### Ход работы

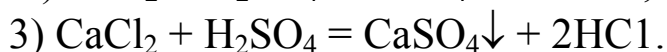
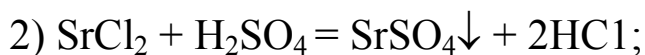
#### Опыт 1

**Действие группового реактива –  $H_2SO_4$ .** Разбавленная серная кислота с катионами кальция, бария, стронция образует белые кристаллические осадки сульфатов. Эти осадки практически нерастворимы в воде, в щелочах и кислотах. Но растворимость их в воде очень различна. Так,  $K_S(BaSO_4) = 1 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_S(CaSO_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_S(SrSO_4) = 2,8 \cdot 10^{-7}$ .

Из этого следует, что при действии серной кислоты на разбавленные растворы солей бария, стронция, кальция, бария сульфат выпадает мгновенно, стронция сульфат постепенно, сульфат же кальция практически не образуется, так как произведение концентраций ионов кальция и сульфат-ионов не достигает величины константы растворимости кальция сульфата (для понижения растворимости  $CaSO_4$  необходимо добавить ацетон или спирт).

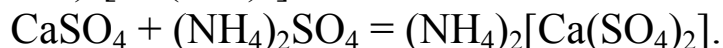
**Выполнение опыта:** берут три пробирки; в одну из них добавляют соль бария, в другую – соль кальция, в третью – соль стронция. В каждую пробирку добавляют серную кислоту:





Осадок кальция сульфата выпадает только в присутствии спирта или ацетона.

В отличие от  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{SrSO}_4$  растворимость кальция сульфата в значительной степени повышается в присутствии аммония сульфата. При этом образуется очень неустойчивая комплексная соль состава  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ :



Отсюда следует, что если осаждение смеси катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  производить не серной кислотой, а избытком раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , то осаждение ионов кальция не происходит.

Так как сульфаты бария и стронция не растворяются ни в кислотах, ни в щелочах, а между тем открытие (обнаружение) их ионов нужно проводить из раствора, необходимо уметь переводить сульфаты бария, стронция в такие состояния, которые могут быть в дальнейшем растворимы в кислоте. Этого можно достигнуть, переводя сульфаты в карбонаты.

**Перевод сульфатов в карбонаты проводят следующим образом:** к осадку, например, бария сульфата прибавляют насыщенный раствор натрия карбоната и кипятят, затем центрифугируют и центрифугат отбрасывают. Такую обработку проводят 5–8 раз. После этого осадок растворяют в уксусной кислоте. Если осадок растворяется почти полностью, это говорит о том, что бария сульфат переведен в карбонат.

## Реакции обнаружения катионов $\text{Ba}^{2+}$

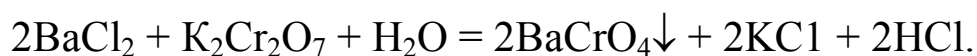
### Опыт 2

**Калия дихромат**  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  образует с ионами бария и стронция осадки – хроматы бария  $\text{BaCrO}_4$ , стронция  $\text{SrCrO}_4$  желтого цвета. Причиной того, что выпадает не бихромат, а бария хромат, например, является следующее: в растворе  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  наряду с ионами  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  образуются и ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$ :



Концентрация ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  достаточна для того, чтобы

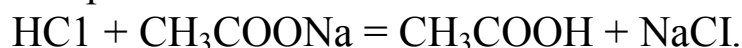
$K_S(\text{BaCrO}_4)$  оказывалось превышенным раньше, чем достигается  $K_S(\text{BaCr}_2\text{O}_7)$ . Уравнение данной реакции приведено в общем виде:



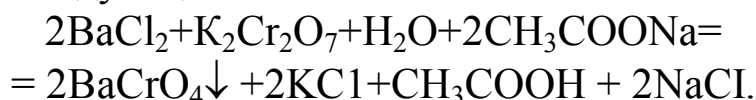
Желтый осадок бария хромата растворим в минеральных кислотах (кислотах  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ), но нерастворим в уксусной кислоте.

Выполнение опыта: к 2 – 3 каплям раствора соли бария добавляют

3 – 5 капли натрия ацетата и 1 – 2 капли калия дихромата. Так как осадок  $\text{BaCrO}_4$  растворим в сильных кислотах, а при образовании осадка образуется сильная кислота (см. уравнение реакции), то для полного осаждения нужно заменить сильную соляную кислоту уксусной. Для этого добавляют в раствор 3 – 5 капель ацетата натрия:



Уравнение реакции осаждения калия дихроматом в этом случае будет следующим:

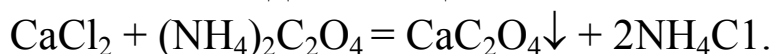


Второй катион III группы - ион  $\text{Ca}^{2+}$  осадка с дихроматом не дает (в чем необходимо убедиться на опыте и поэтому *реакция с калия дихроматом является не только реакцией обнаружения иона бария, но применяется для отделения ионов бария от ионов кальция*).

### Реакции обнаружения катионов $\text{Ca}^{2+}$

#### Опыт 3

*Аммония оксалат* –  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  с ионами кальция образует белый кристаллический осадок кальция оксалата:



Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в минеральных кислотах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ).

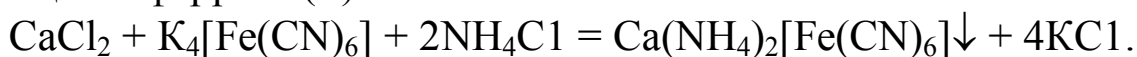
Ионы бария, стронция дают с аммония оксалатом тоже

белый кристаллический осадок, растворимый не только в минеральных кислотах, но и в уксусной кислоте. Из этого следует, что *обнаружить ион кальция с помощью оксалат-иона можно лишь в отсутствии ионов бария.*

Выполнение опыта: к 2 – 3 каплям солей кальция, бария, стронция добавляют по 1 – 2 капли аммония оксалата. Убеждаются в нерастворимости кальция оксалата в уксусной кислоте и в растворимости оксалата бария и стронция в ней. Проверяют растворимость оксалатов кальция, бария и стронция в минеральных кислотах.

#### **Опыт 4**

**Калия гексацианоферрат (II) -  $K_4[Fe(CN)_6]$**  в присутствии катионов аммония образует при нагревании белый кристаллический осадок двойной соли кальцияаммония гексацианоферрата (II):



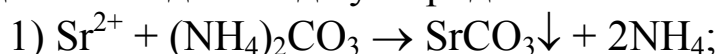
Выполнение опыта: к раствору, содержащему катионы кальция, приливают небольшое количество растворов  $K_4[Fe(CN)_6]$  и  $NH_4Cl$ , затем нагревают до кипения.

Однако указанная реакция недостаточно чувствительна; кроме того, катионы бария при высокой их концентрации с калия гексацианоферратом (II) также образуют аналогичный осадок. Все катионы остальных аналитических групп (за исключением первой) также образуют осадки с этим реактивом. Поэтому указанная реакция для обнаружения  $Ca^{2+}$  широкого применения в химическом анализе не имеет.

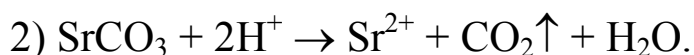
#### **Реакции обнаружения катионов $Sr^{2+}$**

#### **Опыт 5**

**Карбонат аммония  $(NH_4)_2CO_3$**  при взаимодействии с растворами солей стронция осаждает карбонат стронция, осадок белого цвета, растворимый в уксусной, соляной и азотной кислотах с выделением диоксида углерода:



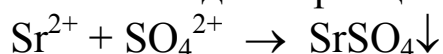




Выполнение опыта: 2 капли раствора соли стронция помещают в пробирку и прибавляют 2 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Испытывают растворимость образовавшегося осадка в соляной и уксусной кислотах.

### Опыт 6

**Насыщенный раствор гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (гипсовая вода)** образует с ионами  $\text{Sr}^{2+}$  белый осадок стронция сульфата:



Однако при действии гипсовой воды ион стронция дает не обильный осадок, а только небольшую муть, появляющуюся не сразу из-за образования перенасыщенного раствора. Появление осадка ускоряют нагреванием.

**Реакция служит для обнаружения  $\text{Sr}^{2+}$  только в отсутствии  $\text{Ba}^{2+}$** , который с гипсовой водой дает муть сульфата бария, появляющуюся сразу, т. к. растворимость  $\text{BaSO}_4$  меньше растворимости  $\text{SrSO}_4$  ( $K_s(\text{SrSO}_4) = 2,8 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-7}$ ).

Гипсовая вода не образует осадков с растворами солей кальция ни на холоде, ни при нагревании. Этим ион  $\text{Ca}^{2+}$  отличается от ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ .

Выполнение опыта: в первую пробирку вносят 2 капли раствора соли  $\text{Sr}^{2+}$ , во вторую – 2 капли раствора соли  $\text{Ba}^{2+}$ . Прибавляют в каждую пробирку по 2 капли раствора гипсовой воды. Содержимое первой пробирки подогревают на водяной бане.

### Систематический ход анализа катионов III аналитической группы

1 К анализируемому раствору, содержащему катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  приливают ацетат натрия и дихромат калия, центрифугируют. В осадке содержится хромат бария.

2 К центрифугату 1, содержащему катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  приливают карбонат натрия. Образующиеся осадки карбонатов растворяют в уксусной кислоте.

3 Из отдельной порции центрифугата 1 открывают ионы  $\text{Sr}^{2+}$  гипсовой водой

4 К раствору ацетатов стронция и бария приливают сульфат аммония, центрифугируют. В центрифугате открывают ионы  $\text{Ca}^{2+}$  раствором оксалата аммония.

## Тема 4

### Анализ катионов IV аналитической группы (Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, As<sup>3+</sup>, As<sup>5+</sup>)

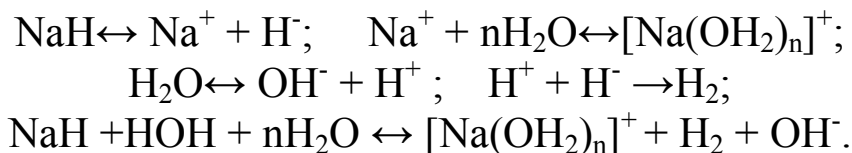
- 1 Гидролиз солей в водных растворах. Константа и степень гидролиза
- 2 Амфотерные электролиты, их особенности
- 3 Общая характеристика катионов IV группы

#### Основные понятия по теме

Гидролиз – взаимодействие ионов растворенной соли с ионами H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> воды. Это – обратная реакция нейтрализации. Различные химические соединения гидролизуются по-разному.

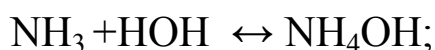
С точки зрения теории электролитической диссоциации Аррениуса, гидролиз – это процесс связывания водородных и гидроксильных ионов воды катионами и анионами гидролизующейся соли. Согласно протолитической теории, гидратированные катионы выполняют функцию кислоты, а анионы кислот функцию оснований, вода же относится к амфотерным веществам.

При растворении в воде солеобразные гидриды (NaN, KN, RbH, CsH, CaH<sub>2</sub>, SrH<sub>2</sub>, BaH<sub>2</sub>) подвергаются гидролизу, сопровождающемуся выделением свободного водорода и образованием гидратированных ионов металла и ионов гидроксила:

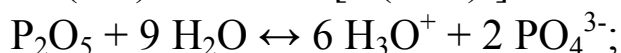
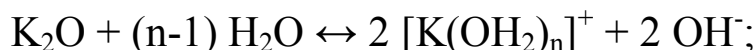


Ионы натрия гидратируются, а разноименно заряженные ионы водорода (H<sup>+</sup> и H<sup>-</sup>) вступают в реакцию окисления – восстановления и образуют свободный водород, который и выделяется при гидролизе солеобразных гидридов.

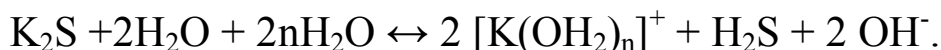
Можно привести и другие примеры, так, гидрид азота при взаимодействии с водой образует гидрат окиси аммония:



гидролиз оксидов:



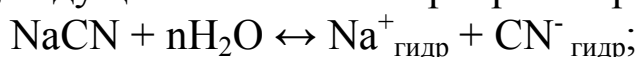
гидролиз сульфида калия:



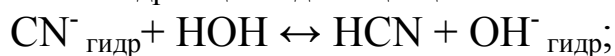
В зависимости от состава солей различают следующие реакции:

1 Гидролиз солей, образующих в растворе катионы, которые не обладают поляризационными и акцепторными свойствами, и анионы с ясно выраженной донорной способностью (*гидролиз солей, образованных катионами сильного основания и анионами слабой кислоты*). Например, цианид натрия в растворе образует катионы  $\text{Na}^+$  и анионы  $\text{CN}^-$ . Катион  $\text{Na}^+$  не имеет вакантных орбиталей во внутренних электронных слоях, обладает сферической симметрией внешних электронов, поэтому поляризующие и акцепторные свойства отсутствуют и он не вступает в реакцию обменного разложения воды.

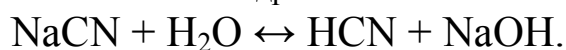
Цианид-ионы обладают донорной способностью, так как азот имеет неподеленную пару электронов; они гидратируются, затем образуют ковалентную связь с протоном воды, и анионы превращаются в слабую кислоту, а в растворе накапливаются гидроксид-ионы, ведущие к изменению pH раствора:



гидратация и диссоциация



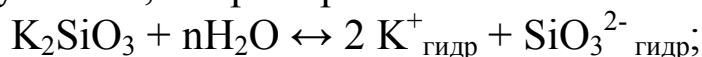
гидролиз

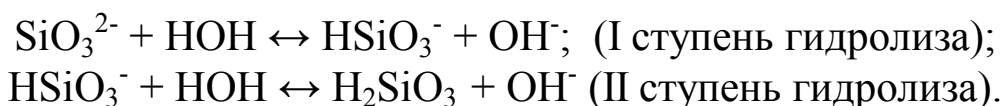


гидролиз

Этот процесс называют еще и гидролизом по аниону.

Гидролиз солей с анионами многоосновной слабой кислоты идет ступенчато, причем по первой ступени интенсивнее, чем по второй, третьей и так далее ступеням. По второй, третьей и так далее по ступеням он может протекать лишь при создании определенных условий, например:

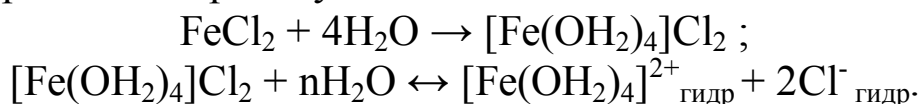




2 Гидролиз солей, образующих в растворе сильно поляризующие катионы (хорошие акцепторы электронных пар) и анионы (слабые доноры электронных пар и слабые акцепторы протонов), т. е. соли, образованные взаимодействием сильных кислот и слабых оснований, например хлорид аммония, сульфат меди, хлорид алюминия и т. д.

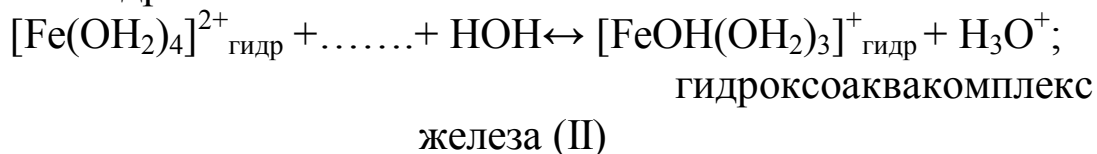
Растворяясь в воде, соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  и др. гидролизуются по катионному типу, образуя гидроксоаквакомплекс катиона или его основание. При этом в растворе накапливаются ионы гидроксония, изменяющие рН раствора.

Например, гидролиз ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) хлорида железа (II) в кислой среде идет в две ступени. При растворении в воде хлорид железа (II) подвергается гидролизу и диссоциации:

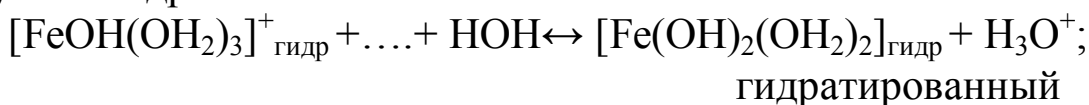


Гидратируясь, ионы железа вызывают обменное разложение воды:

I ступень гидролиза –



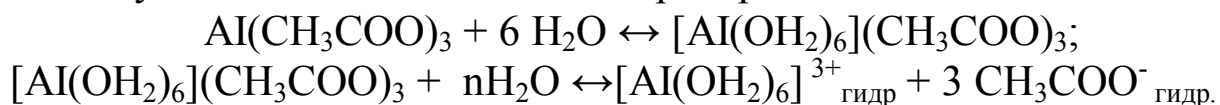
II ступень гидролиза –



гидроксид железа (II)

3 Соли, которые диссоциируют в растворе на катионы, представляющие собой сильные акцепторы электронных пар, и анионы, являющиеся донорами электронных пар, гидролизуются по типу катиона и аниона. Например, карбонаты, ацетаты, цианиды алюминия, железа, аммония, меди и т. д. При данном типе гидролиза происходит обменное разложение воды и под действием катиона, и под действием аниона, что приводит к образованию слабого основания и слабой кислоты. Так, ацетат

алюминия при гидролизе образует гидроксоаквакомплекс с последующей диссоциацией на гидратированные ионы:



pH раствора будет зависеть от силы кислоты и основания, образующихся при гидролизе. В данном примере получается слабокислый раствор, поскольку основание более слабое ( $K_b = 1,38 \cdot 10^{-9}$ ), чем кислота ( $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ), гидроксид-ионов меньше, чем ионов гидроксония. Такой процесс называется гидролизом по катиону и аниону.

Количественно гидролиз как обратимый процесс можно охарактеризовать двумя величинами: константой и степенью гидролиза. Вычисления константы и степени гидролиза удобно выполнять из упрощенных схем реакции гидролиза, выраженных в молекулярной или ионной форме.

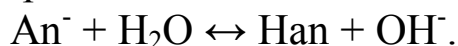
**Константой гидролиза ( $K_{\text{гидр}}$ )** называется отношение произведения концентрации продуктов гидролиза к концентрации негидролизированных ионов соли (запись в ионной форме уравнения гидролиза).

**Степень гидролиза  $h$**  выражает отношение концентрации гидролизованной части соли (моль/л) к ее общей концентрации в данном растворе:

$$h = C_{\text{гидр}} / \tilde{N}_{\text{ион}}.$$

Запишем уравнения для вычисления  $K_{\text{гидр}}$ ,  $h$  и pH в растворах различного типа гидролизующихся солей. С выводом этих уравнений можно ознакомиться в соответствующей литературе.

1 Соль, образованная взаимодействием одноосновной слабой кислоты и однокислотного сильного основания:  $\text{HAn}$  – слабая кислота (HCN и т. д.). Гидролиз соли идет только по аниону ( $\text{An}^-$ ), уравнение реакции гидролиза можно записать так:



Константа гидролиза имеет выражение:

$$\hat{E}_{\text{гидр}} = \hat{E}_{\text{ион}} / \hat{E}_{\text{ион}}.$$

Примем концентрацию соли равной  $C$  (моль/л).

Тогда, если степень гидролиза невелика (менее 10 %), то

$$h = \sqrt{\frac{\hat{E}_{\hat{a}\hat{e}\hat{a}\hat{o}}}{\tilde{N}}} \approx \sqrt{\frac{\hat{E}_{i_2j}}{\tilde{N} \cdot \hat{E}_{iAn}}},$$

pH раствора гидролизованной соли:

$$\delta I = \frac{1}{2} \delta \hat{E}_{i_2j} + \frac{1}{2} \delta \hat{E}_{iAn} + \frac{1}{2} \lg C.$$

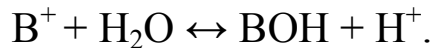
Если степень гидролиза более 10 %, то вычисления h и pH данной соли необходимо вести по более точным формулам:

$$h = \frac{-\hat{E}_{i_2j}}{2\tilde{N}\hat{E}_{iAn}} + \sqrt{\frac{\hat{E}_{i_2j}}{\tilde{N} \cdot \hat{E}_{iAn}} + \frac{\hat{E}_{i_2j}}{\tilde{N}\hat{E}_{iAn}}};$$

$$\delta I = \delta \hat{E}_{i_2j} - pOH = pK_{H_2O} - p(Ch).$$

2 Соль, образованная взаимодействием одноосновной сильной кислоты и однокислотным слабым основанием.

ВОН — слабое основание (Например, NH<sub>4</sub>OH). Гидролиз соли идет только по катиону (В<sup>+</sup>), уравнение реакции гидролиза следует записать так:



Константа гидролиза имеет следующее выражение:

$$\hat{E}_{\hat{a}\hat{e}\hat{a}\hat{o}} = \hat{E}_{i_2j} / \hat{E}_{Aii}.$$

Если степень гидролиза невелика (менее 10%), то

$$h = \sqrt{\frac{\hat{E}_{\hat{a}\hat{e}\hat{a}\hat{o}}}{\tilde{N}}} \approx \sqrt{\frac{\hat{E}_{i_2j}}{\tilde{N} \cdot \hat{E}_{Aii}}};$$

$$\delta I = \frac{1}{2} \delta \hat{E}_{i_2j} - \frac{1}{2} \delta \hat{E}_{Aii} - \frac{1}{2} \lg C.$$

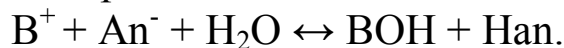
Если степень гидролиза более 10 %, то вычисления h и pH данной соли нужно вести по более точным формулам:

$$h = \frac{-\hat{E}_{i_2j}}{2\tilde{N}\hat{E}_{Aii}} + \sqrt{\left(\frac{\hat{E}_{i_2j}}{2\tilde{N} \cdot \hat{E}_{iAn}}\right)^2 + \frac{\hat{E}_{i_2j}}{\tilde{N}\hat{E}_{Aii}}};$$

$$\delta I = pK_{H_2O} - p(Ch).$$

3 Соль, образованная взаимодействием слабого однокислотного основания и слабой одноосновной кислоты, например CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>.

Гидролизу подвергается как анион слабой кислоты, так и катион слабого основания. Уравнение реакции гидролиза будет записано следующим образом:



Константу гидролиза можно записать так:  $\hat{E}_{\text{a}\bar{\text{e}}\bar{\text{e}}\bar{\text{a}}\bar{\text{o}}} = \hat{E}_{I_2I} / (\hat{E}_{\text{AII}} \cdot \hat{E}_{I\bar{\text{A}}\bar{\text{n}}})$ .

Если степень гидролиза невелика ( $h \ll 1$ ), то  $h = \sqrt{\hat{E}_{\text{a}\bar{\text{e}}\bar{\text{e}}\bar{\text{a}}\bar{\text{o}}}}$ .

Если степень гидролиза достаточно велика, то

$$h = \frac{\sqrt{\hat{E}_{\text{a}\bar{\text{e}}\bar{\text{e}}\bar{\text{a}}\bar{\text{o}}}}}{1 + \sqrt{\hat{E}_{\text{a}\bar{\text{e}}\bar{\text{e}}\bar{\text{a}}\bar{\text{o}}}}}.$$

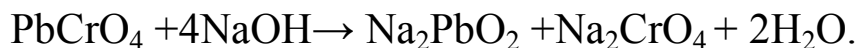
pH раствора гидролизованной соли можно определить по формуле:

$$\delta I = \frac{1}{2} \delta \hat{E}_{I_2I} + \frac{1}{2} \delta \hat{E}_{I\bar{\text{A}}\bar{\text{n}}} - \frac{1}{2} \delta \hat{E}_{\text{AII}}.$$

Данное уравнение позволяет сделать заключение относительно реакции среды гидролизованной соли согласно числовым значениям величин констант ионизации кислоты и основания (продуктов гидролиза).

Если  $pK_{\text{HAn}} \approx pK_{\text{BOH}}$  (pH = 7), реакция среды нейтральная; если  $pK_{\text{HAn}} > pK_{\text{BOH}}$  (pH > 7), реакция среды щелочная; если  $pK_{\text{HAn}} < pK_{\text{BOH}}$  (pH < 7), реакция среды кислая.

Огромное значение для практики качественного анализа играет амфотерность, например, в процессе обнаружения и отделения различных катионов (III—V групп сульфидной классификации катионов, III—VI групп кислотно-основной классификации катионов). Так, при анализе смеси катионов I, II и III групп кислотно-основной системы отделение свинца от бария в виде хлорида ( $\text{PbCl}_2$ ) будет неполным из-за его заметной растворимости, а при осаждении смеси катионов в виде хромата в уксуснокислой среде с последующей обработкой горячим раствором едкой щелочи более полным:



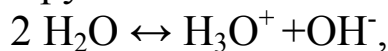
При этом хромат свинца растворяется с образованием плюмбита ( $\text{Na}_2\text{PbO}_2$ ), а хромат бария остается в осадке.

Известно, что гидроксиды типичных металлов проявляют основные свойства, а гидроксиды неметаллов и некоторых металлов в высших степенях окисления (марганца, хрома, ванадия и др.) – кислотные свойства. Есть и такие гидроксиды, которые обладают как кислотными, так и основными свойствами.



Это амфотерные гидроксиды.

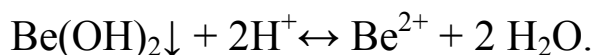
Проявление электролитами кислотных или основных свойств в зависимости от конкретно протекающей реакции называется амфотерностью. Типичный пример амфотерного соединения — вода, которая самоионизирует по схеме:



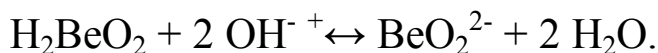
посылая в раствор ионы гидроксония и ионы гидроксила в равных концентрациях.

Любая кислота и любое основание потенциально являются носителями и кислотных, и основных свойств, т. е. амфотерными соединениями. Однако, когда речь идет о типичных амфотерных электролитах, то имеют в виду электролиты с явно выраженными амфотерными свойствами:  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ ,  $\text{In}(\text{OH})_3$ ,  $\text{As}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  и др.

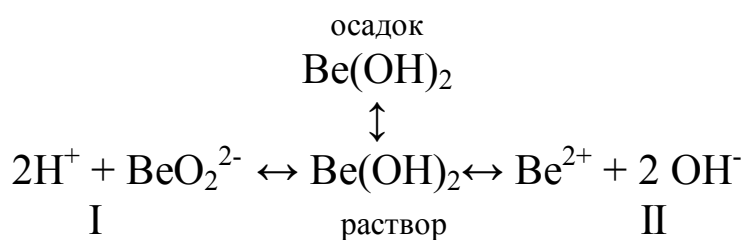
Проявляя свои основные свойства, гидроксид бериллия растворяется в кислотах:



Однако  $\text{Be}(\text{OH})_2$  может растворяться и в щелочах, проявляя кислотные свойства:



Сравнивая оба уравнения, можно представить, что в системе осадок–раствор  $\text{Be}(\text{OH})_2$  имеется следующая цепь связанных друг с другом равновесий:

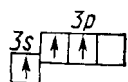


Согласно приведенной схеме равновесия осадок–раствор, для гидроксида бериллия и в равной мере для других амфотерных гидроксидов можно записать две константы ионизации – по кислотному ( $K_{\text{кисл}}$ ) и основному ( $K_{\text{осн}}$ ) типам, числовые значения которых указывают, какие свойства (кислотные или основные) у данного амфотерного гидроксида выражены сильнее. Так, для гидроксида цинка константа ионизации по основному

типу равна  $1,5 \cdot 10^{-9}$ , а по кислотному –  $7,1 \cdot 10^{-12}$ . Следовательно, у гидроксида цинка более выражены основные свойства, чем кислотные.

Согласно координационной теории, амфотерность гидроксидов рассматривается с точки зрения комплексообразования и гидратации молекул гидроксидов и их ионов. Атомы Be, Al, Cr, Ga, Ge, As, In и других элементов, образующих типичные амфотерные гидроксиды, имеют вакантные электронные орбитали с низким уровнем энергии связей.

Так, свободные атомы Al имеют следующие электронные орбитали:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ , в возбужденном же состоянии  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^2$ . Из четырех валентных орбиталей 3s, 3p<sub>x</sub>, 3p<sub>y</sub>, 3p<sub>z</sub>



3p<sub>z</sub> – орбиталь вакантная, что и приводит к комплексообразованию.

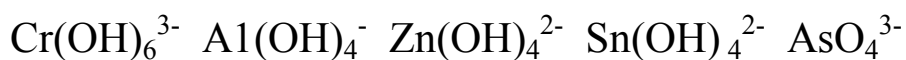
Граница между амфотерными и неамфотерными соединениями нерезкая. Она фактически опирается на аналитическую практику. Так, гидроксид меди (II) Cu(OH)<sub>2</sub> обычно не относят к амфотерным соединениям. Его растворимость в 0,01 М растворе NaOH составляет  $2 \cdot 10^{-4}$  М. При работе с  $10^{-4} - 10^{-5}$  М растворами гидроксид меди в щелочной среде не выпадает, он находится в растворе, и мы можем считать его амфотерным соединением. Однако при работе с децимолярными растворами в раствор переходит незначительная часть осадка, и Cu(OH)<sub>2</sub> уже можно считать неамфотерным соединением.

**Общая характеристика катионов IV группы.** К четвертой аналитической группе относятся катионы Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, As<sup>3+</sup>, As<sup>5+</sup>.

Для катионов этой группы характерным является то, что в щелочной среде они переходят в форму соответствующего кислотного остатка, например:  $Al^{3+} + 4OH^- = [Al(OH)_4]^-$  и т. п.

Кислотные и основные свойства этих остатков у элементов, составляющих группу амфотерных гидроксидов, изменяются в следующем порядке:

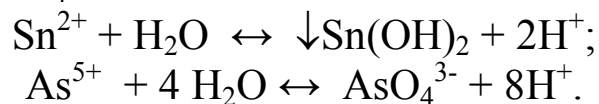
увеличение кислотных свойств



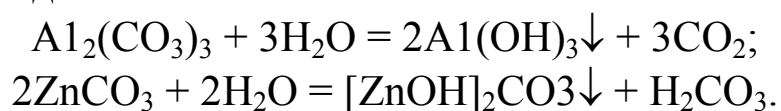
увеличение основных свойств.

Таким образом, при действии любых щелочей на растворы солей металлов, составляющих катионы этой группы, образующиеся осадки в избытке едкой щелочи легко растворяются. Подобным свойством обладают только указанные катионы (а также катионы свинца и, в значительной степени, сурьмы). Поэтому избыток едкой щелочи, дающий возможность отделить катионы алюминия, хрома, цинка, олова и мышьяка от катионов остальных аналитических групп (кроме первой и, частично, третьей), является типичным групповым реактивом на эти катионы.

Второй характерной особенностью катионов этой группы является то, что почти все их соли в той или иной степени подвергаются гидролизу. Наиболее полному гидролизу подвергаются соли мышьяка и олова. Поэтому олово и мышьяк в форме катионов могут находиться только в кислых растворах (главным образом, солянокислых). В нейтральных же растворах олово переходит в осадок соответствующих гидроксидов, а мышьяк - в форму кислотного остатка  $\text{AsO}_3^{3-}$  или, соответственно,  $\text{AsO}_4^{3-}$ :



Все соли хрома, алюминия и цинка также, в известной степени, подвергаются гидролизу: водные растворы их хлоридов в той или иной мере являются кислыми, а их карбонаты под действием воды образуют соответствующие гидроксиды или (в случае цинка) переходят в основные соли:



На каждый из катионов четвертой группы имеются или специфические реакции, или довольно характерные реакции из общепроаналитических. Из всех этих катионов практически наиболее трудными для обнаружения представляются катионы алюминия.

### Вопросы для самоконтроля

1 Какими реакциями обнаруживают  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ ?

2 Почему при действии аммония сульфида на растворы солей алюминия и хрома (III) образуются осадки  $Al(OH)_3$  и  $Cr(OH)_3$ ?

3 Предложите схему систематического анализа смеси катионов:  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ .

### Задачи

1 Вычислите константу и степень гидролиза раствора ацетата свинца  $(CH_3COO)_2Pb$  по I ступени, если  $K_2(Pb(OH)_2) = 3,0 \cdot 10^{-8}$ .

2 К 30 мл воды прибавили 5 мл 3 М раствора  $KNO_2$ . Вычислите pH раствора и степень гидролиза соли.

3 Определите pH 0,01 н. раствора цианида калия.

4 Вычислите активность ионов  $H^+$ , pH и степень гидролиза 0,05 н. раствора  $NH_4Cl$ .

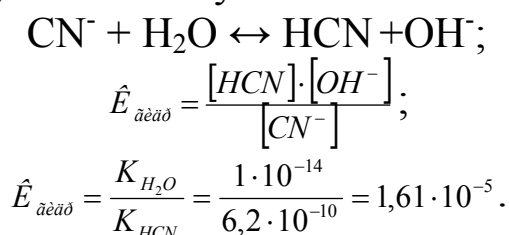
5 Вычислите  $a_{H^+}$  и pH 0,1 н. раствора бромноватистоокислого натрия ( $NaBrO$ ).

## Примеры решения задач

1 Вычислите константу и степень гидролиза 0,01 н. раствора цианида калия.

*Решение*

Гидролиз KCN идет по аниону:



Степень гидролиза вычисляем по формуле:

$$h = \sqrt{\frac{\hat{E}_{i_2j}}{\tilde{N} \cdot \hat{E}_{iCN}}}.$$

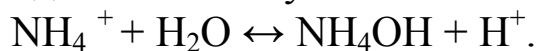
В данном случае нормальная концентрация раствора цианида калия будет численно равна его молярной концентрации. Подставив в формулу числовые значения величин, получим:

$$h = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{0,01 \cdot 6,2 \cdot 10^{-10}}} = 0,0401 \approx 4,01\%$$

2 Вычислите рН и рОН 0,05 М раствора хлорида аммония.

*Решение*

Гидролиз  $\text{NH}_4\text{Cl}$  идет по катиону:



рН раствора данной соли на основании теории гидролиза  $\text{NH}_4\text{Cl}$  вычисляем по формуле:

$$\delta I = \frac{1}{2} \delta \hat{E}_{i_2j} - \frac{1}{2} \delta \hat{E}_{\text{NH}_4j} - \frac{1}{2} \lg C.$$

Подставляем числовые значения рКосн (таблица 1): рК<sub>NH4OH</sub> = 4,76, а также значение lgC:

$$\text{pH} = 7 - 2,38 + 1,15 = 5,77; \quad \text{pOH} = 14 - 5,77 = 8,23.$$

## Лабораторная работа

**Цель:** Ознакомить студентов с характерными реакциями катионов IV аналитической группы. Подготовить студентов к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов четвертой аналитической группы.

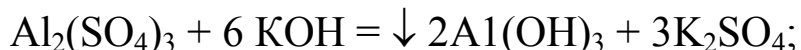
**Материалы и оборудование:** методические указания; таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

### Ход работы

#### Общеполитические реакции катионов группы амфотерных гидроксидов

##### Опыт 1

**Едкие щелочи** со всеми катионами IV группы (за исключением мышьяка) образуют аморфные осадки гидроксидов, которые в избытке щелочи легко растворяются с образованием соответствующих комплексных солей:

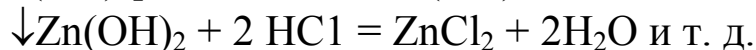
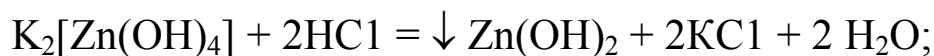


и далее (в избытке едкой щелочи):



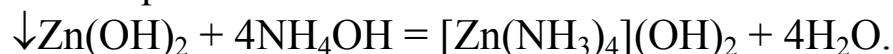
Гидроксиды алюминия, цинка и олова белого цвета, а гидроксид хрома имеет серо-зеленую окраску.

Под действием кислот происходит разрушение щелочных растворов указанных гидроксидов. При этом образующийся вначале осадок соответствующего гидроксида в избытке кислоты растворяется:

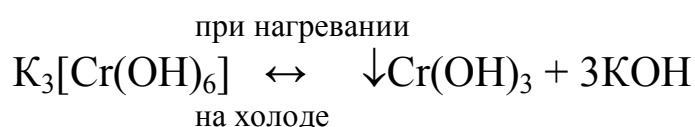


## Опыт 2

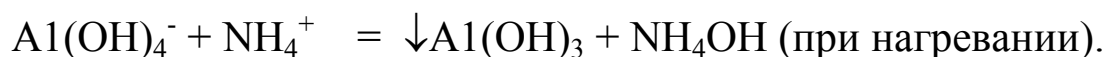
*Под действием раствора аммиака* катионы алюминия, хрома, цинка и олова также образуют осадки соответствующих гидроксидов, из которых цинка гидроксид, в отличие от остальных гидроксидов этой группы, в избытке аммиака легко растворяется с образованием комплексной соли аммиаката цинка:



Как уже было отмечено выше, из этой группы гидроксидных соединений хромиты обладают наиболее слабым, а арсениты и арсенаты – наиболее сильными кислотными свойствами. Следовательно, хромиты являются довольно неустойчивыми: при кипячении они легко подвергаются гидролизу с образованием хрома (III) гидроксида даже в слабощелочной среде:



Кислотные свойства  $\text{Al(OH)}_4^-$  несколько сильнее, чем  $\text{Cr(OH)}_6^{3-}$ . Поэтому алюминаты устойчивее хромитов и при нагревании полностью гидролизуются только в присутствии аммонийных солей:



Цинкаты и, в особенности, станниты, станнаты, арсенаты и арсениты более устойчивы, чем хромиты и алюминаты и из щелочных растворов осадков не образуют ни при каких условиях; цинкаты, станниты и станнаты гидролизуются, образуя осадки гидроксидов лишь из нейтральных растворов, а арсенаты и арсениты осадка не дают, даже при нейтрализации раствора.

Отличительной особенностью хрома (III) гидроксида является его способность соосаждать и соосаждаться вместе с гидроксидами других металлов и, в связи с этим, в присутствии некоторых катионов (главным образом, цинка, кобальта, никеля) и почти полная нерастворимость его в избытке

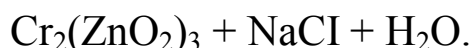
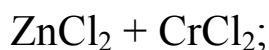
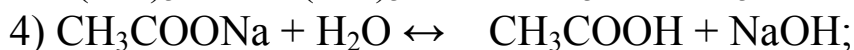
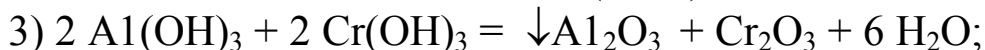
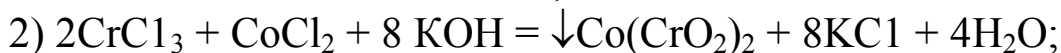
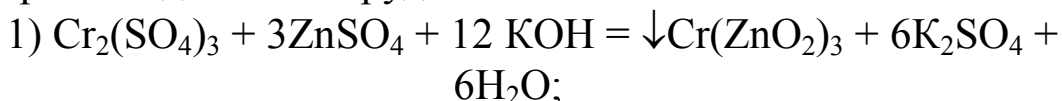
едких щелочей. Например:

1) хрома (III) гидроксид  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и цинка гидроксид  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  порознь очень легко растворяются в разбавленной едкой щелочи; если же катионы хрома и цинка присутствуют совместно, то полученный при действии на них едкой щелочи осадок гидроксидов нерастворим даже в большом избытке осадителя;

2) ни катионы хрома, ни катионы цинка не образуют осадка при действии на них натрия ацетата. Однако, если катионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  присутствуют в растворе совместно, то при взаимодействии их с натрия ацетатом из раствора немедленно выпадает осадок, почти нерастворимый в едких щелочах; аналогичное явление наблюдается при сочетаниях  $\text{Cr}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ;

3) осадки гидроксидов и основных ацетатных солей железа и алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) и т. п. настолько соосаждают хрома (III) гидроксид, что последний в их присутствии также очень трудно переходит в раствор при действии избытка разбавленной едкой щелочи.

Подобное явление объясняется тем, что во всех указанных случаях хром осаждается не в форме хрома (III) гидроксида, а в виде соответствующих ему солей (кобальта хромиты  $\text{Co}(\text{CrO}_2)_2$ , хрома цинката  $\text{Cr}_2(\text{ZnO}_2)_3$  и т. п.), которые в избытке щелочей растворяются довольно трудно:



Отмеченные выше (характерные) свойства некоторых амфотерных гидроксидов и их щелочных растворов нередко используются в химическом анализе для выделения и



обнаружения из растворов катионов, соответствующих этим гидроксидам. Так, например:

1) если при действии на раствор, содержащий смесь катионов IV группы, разбавленной едкой щелочью окажется, что полученный вначале осадок в избытке щелочи не растворяется, это является признаком того, что в растворе присутствуют и катионы хрома, и катионы цинка; если же осадок в избытке разбавленной щелочи растворяется - один из этих катионов в растворе отсутствует;

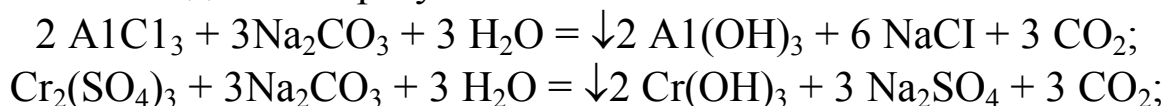
2) если на смесь катионов IV группы действовать избытком аммиака, то катионы хрома, алюминия и олова при этом перейдут в осадок, а мышьяк и значительная часть цинка останутся в растворе в виде  $AsO_4^{3-}$  или  $AsO_3^{3-}$  и, соответственно,  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ;

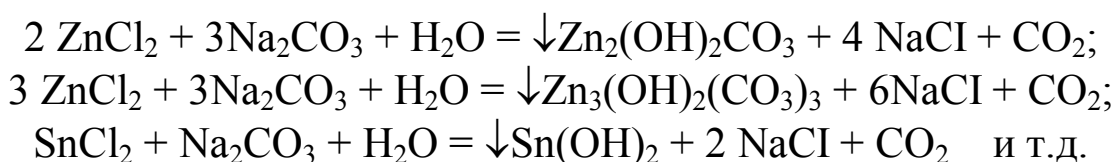
3) если действовать избытком едкой щелочи на раствор, содержащий катионы IV группы, образовавшийся вначале осадок полностью переходит в раствор, а при добавлении к этому раствору небольшого количества солей хрома осадок в избытке щелочи не растворяется - это является одним из признаков наличия в растворе катионов цинка; если же к исследуемому раствору добавить небольшое количество какой-либо соли цинка, то в этом случае нерастворимость осадка в избытке едкой щелочи будет указывать на наличие в ней хрома;

4) если из раствора требуется удалить катионы цинка, то для этого следует добавить примерно эквивалентное количество какой-либо соли хрома и подействовать на этот раствор избытком разбавленной едкой щелочи: при этом весь цинк практически будет соосажден с гидроксидом хрома и т. д.

### Опыт 3

*Натрия и калия карбонаты* осаждают катионы алюминия, хрома и олова в виде соответствующих гидроксидов, а катионы цинка – в виде основных солей переменного состава; мышьяк при этом осадка не образует:

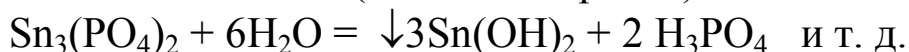
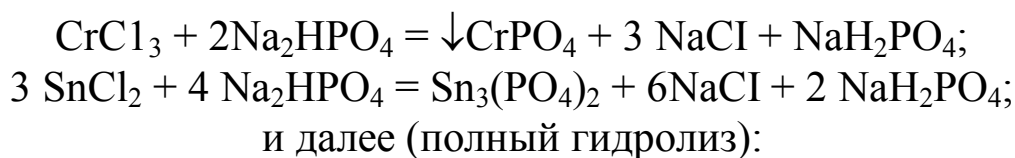




Все эти осадки растворимы в избытке едкой щелочи, а основные ацетатные соли цинка, кроме того, и в растворе аммиака (особенно легко – в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

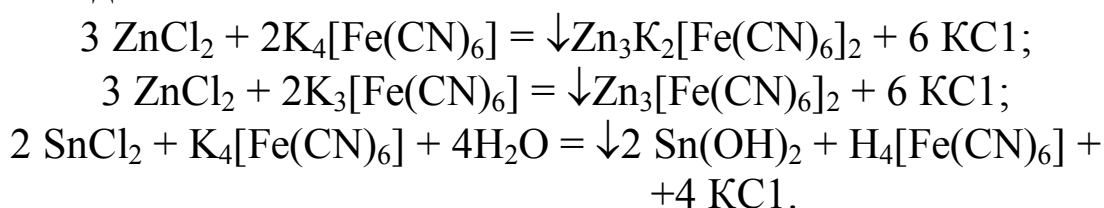
#### Опыт 4

**Натрия гидрофосфат  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$**  осаждает катионы алюминия, хрома и цинка в виде соответствующих фосфорнокислых солей, а олова – в виде олова (II) гидроксида; мышьяк при этом осадка не образует:



Образующиеся осадки легко растворяются в минеральных кислотах и едких щелочах, а фосфорнокислые алюминий и хром, кроме того, переходят в раствор и под действием уксусной кислоты.

**Опыт 5 Калия гексацианоферрат (II) и калия гексацианоферрат (III)** образуют осадки только с цинком в виде соответствующих цианидных солей и с оловом – в виде его гидроксида:



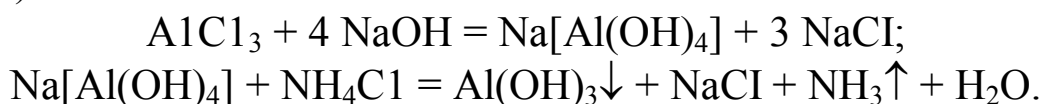
Осадки калия-цинка гексацианоферрата (II) и цинка гексацианоферрата (III) в воде и разбавленных кислотах практически нерастворимы, вследствие чего реакции катионов цинка с растворами калия гексацианоферрата (II) и гексацианоферрата (III) дают возможность открывать ничтожно малые концентрации катионов.



## Реакции обнаружения катионов алюминия ( $Al^{3+}$ )

### Опыт 6

**Кристаллический аммония хлорид  $NH_4Cl$**  или насыщенный раствор этой соли, взятый в избытке, осаждает  $Al(OH)_3$  из щелочного раствора, содержащего гидроксокомплекс (гидроксокомплекс получается при прибавлении раствора щелочи к раствору соли  $Al^{3+}$  до полного растворения выпадающего осадка):



При этом  $Al(OH)_3$  в присутствии  $NH_4Cl$  не растворяется, т. к.  $K_s^\circ (Al(OH)_3)$  – величина сравнительно небольшая.

Выполнение опыта: В пробирку поместить 5 капель раствора соли алюминия и прибавить 1 каплю раствора  $NaOH$ . Прибавить в пробирку щелочь до полного растворения осадка. Затем к раствору образовавшегося гидроксокомплекса прибавить насыщенный раствор  $NH_4Cl$ . Раствор нагреть или прокипятить до полного удаления аммиака.

### Опыт 7

**Ализарин** в аммиачной среде образует с катионом алюминия нерастворимое в воде и уксусной кислоте соединение «алюминиевый лак», обладающее характерной оранжево-красной, а при значительных концентрациях алюминия – яркой малиновой окраской. Предельная минимальная концентрация алюминия 10 мг/л.

Реакция алюминия с ализарином хотя и очень характерна, но не специфична, т. к. катионы хрома, цинка, олова, железа, бария, меди и др. также образуют с ализарином нерастворимые окрашенные лаки. Однако, маскирующее действие других катионов можно устранить, выполняя реакцию капельным способом.

Выполнение опыта: на полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ , а затем в центр полученного пятна наносят каплю исследуемого раствора.

Полученное новое пятно состоит из окрашенного осадка в центре и водянистого бесцветного периферийного кольца. В этом кольце содержится основная часть алюминия. Полученное пятно обрабатывают парами аммиака, при этом алюминий переходит в осадок  $Al(OH)_3$ . Затем водянистое пятно (периферию пятна) смачивают раствором ализарина (прочеркивают капилляром) и снова подвергают обработке аммиаком, при этом на фиолетовом фоне вокруг центрального пятна образуется оранжево-красная зона, указывающая на наличие в ней алюминия. Особенно отчетливый оранжево-красный цвет эта зона приобретает, если бумагу высушить, т. к. при высушивании фиолетовый фон ее, обусловленный ализарином аммония, исчезает, разлагаясь на ализарин и аммиак.

### Реакции обнаружения катионов хрома ( $Cr^{3+}$ )

#### Опыт 8

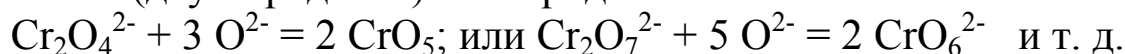
*Окисление катионов хрома  $Cr^{3+}$  до хромат- и бихромат-ионов ( $CrO_4^{2-}$  и  $Cr_2O_7^{2-}$ ) и далее, до пероксида хрома  $CrO_5$  (или, что тоже, до соответствующих ей надхромовых кислот:  $H_2CrO_6$ ,  $H_2Cr_2O_{12}$ ,  $H_6CrO_{10}$  и т. п.) является наиболее характерной и в тоже время специфической реакцией на катионы хрома, дающей возможность открывать их в присутствии всех других катионов. Первые из этих ионов ( $CrO_4^{2-}$ ) обладают желтой окраской, вторые ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) – оранжевой, а пероксид хрома  $CrO_5$  и соответствующие ей надхромовые кислоты имеют интенсивно-синюю окраску.*

Окисление хрома можно вести как в кислой, так и в щелочной среде. Окислительный потенциал хрома в щелочной среде ( $\varphi^\circ CrO_4^{2-} / Cr(OH)_4^-$ ) равен 0,12 в, а в кислой среде ( $\varphi^\circ Cr_2O_7^{2-} / 2Cr^{3+}$ ) – +1,36 в.

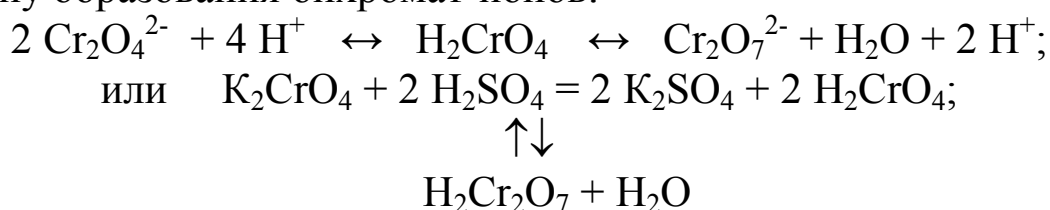
Следовательно, в качестве окислителя для катионов хрома в щелочной среде могут служить хлорная и бромная вода, аммония персульфат, калия перманганат, водорода пероксид и другие вещества, окислительный потенциал которых в этой среде больше 0,12 в. Наиболее же употребительных в лабораторной

практике веществ, обладающих окислительным потенциалом выше +1,36 в (в кислой среде), немного – это калия перманганат и аммония персульфат.

Процесс образования хрома пероксида  $\text{CrO}_5$  или соответствующих ей надхромовых кислот ( $\text{CrO}_6^{2-}$ ,  $(\text{CrO}_6)_2^{2-}$  и т. п.) протекает только через бихромат-ионы и с участием активного (двухзарядного) кислорода:



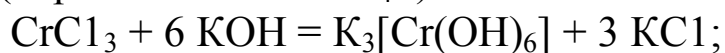
Следовательно, этот процесс протекает только в кислой среде, так как лишь кислая среда обеспечивает сдвиг равновесия в сторону образования бихромат-ионов:



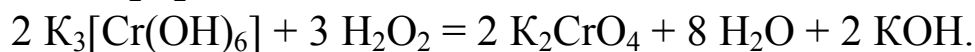
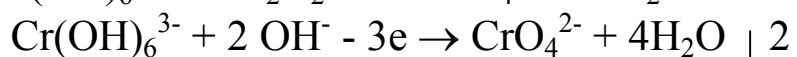
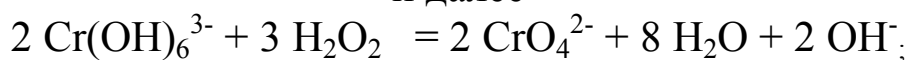
В качестве общеупотребительного окислителя при этом применяется водорода пероксид, который при восстановлении обеспечивает выделение активного кислорода и создает соответствующие условия для процесса образования надхромовых кислот.

Открытие катионов хрома из смеси катионов группы амфотерных гидроксидов окислением их до надхромовых кислот производится следующим образом:

Выполнение опыта: к 1–2 мл анализируемого раствора приливают небольшой избыток едкой щелочи, 3–5 капель водорода пероксида и, не отфильтровывая осадка, раствор в течение 1–2 мин. нагревают до кипения, после чего фильтруют. При наличии в растворе катионов хрома фильтрат приобретает желтый цвет (окраска аниона  $\text{CrO}_4^{2-}$ ):



и далее



После этого к охлажденному фильтрату добавляют 2–3 капли

водорода пероксида, около 0,5 мл серного эфира и раствор энергично встряхивают. Не давая ему отстояться, приливают избыток соляной или азотной кислоты до перехода желтого цвета раствора в синий (окисление бихромата:  $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$  в пероксид хрома  $\text{CrO}_5$  или соответствующие ей надхромовые кислоты). После отстаивания на поверхность раствора всплывает эфирный слой (кольцо), окрашенный растворившимся в нем хрома пероксидом (или, соответственно, надхромовыми кислотами) в интенсивно-синий цвет.

Возможно окисление  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{CrO}_5$  проводить и без добавления эфира к раствору. При этом после реакции окисления раствор приобретает синюю окраску, которая быстро исчезает, так как хрома пероксид  $\text{CrO}_5$  в кислых растворах чрезвычайно неустойчив и вновь восстанавливается до трехвалентного хрома ( $\text{Cr}^{3+}$ ) с выделением кислорода.

### **Реакции обнаружения катионов цинка ( $\text{Zn}^{2+}$ )**

Из *общепроаналитических* реакций наиболее характерными (но не специфическими) реакциями на катионы цинка являются взаимодействия их:

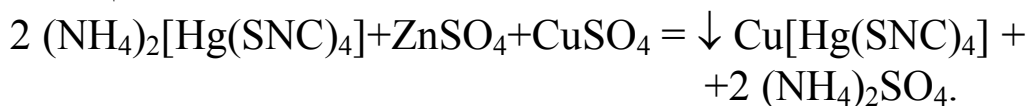
- а) с калия гексацианоферратом (II);
- б) с калия гексацианоферратом (III);
- в) с сероводородом (в присутствии натрия ацетата).

Характерными эти реакции являются потому, что, во-первых, образующиеся при этом осадки, соответственно,  $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ,  $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  и  $\text{ZnS}$  нерастворимы в уксусной кислоте и, во-вторых, они дают возможность открывать следы катионов цинка, так как растворимость указанных осадков предельно мала. *Открытие цинка этими реакциями мешают катионы олова*, так как соли олова в ацетатной среде и тем более в присутствии калия гексацианоферрата (II) и калия гексацианоферрата (III) легко подвергаются гидролизу.

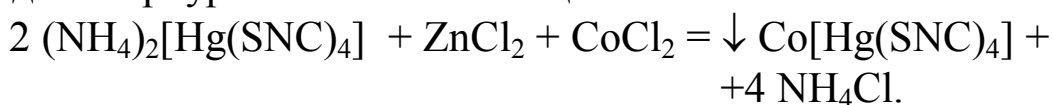
Кроме указанных реакций, на катионы цинка имеются, хотя и менее чувствительные, но *специфические реакции*.

## Опыт 9

*Аммония тетрароданомеркуриат (II)  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SNC})_4]$*  в присутствии ионов меди с катионами цинка в кислой среде образует фиолетово-голубой осадок тетрароданомеркуриатов кобальта и цинка:



В присутствии же ионов кобальта этот реактив с катионами цинка образует фиолетово-голубой осадок тетрароданомеркуриатов кобальта и цинка:



Выполнение опыта: к 0,5–1,0 мл исследуемого раствора приливают несколько капель серной кислоты, затем равный объем 0,1 % раствора  $\text{CuSO}_4$  или 0,02%-го раствора  $\text{CoCl}_2$  и несколько капель аммония тетрароданомеркуриата. При наличии в растворе ионов цинка из него выпадают кристаллические осадки: оливково-зеленый  $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SNC})_4] \cdot \text{Zn}[\text{Hg}(\text{SNC})_4]$ , если реакция проводилась с добавлением к раствору  $\text{CuSO}_4$ , и фиолетово-голубой  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SNC})_4] \cdot \text{Zn}[\text{Hg}(\text{SNC})_4]$  – при добавлении к раствору  $\text{CoCl}_2$ .

Эти реакции при открытии катионов цинка рекомендуется так же проводить капельным методом. Для этого на фарфоровую пластинку наносят каплю исследуемого раствора (подкисленного серной кислотой), затем каплю 0,1%-го раствора  $\text{CuSO}_4$  или 0,02%-го раствора  $\text{CoCl}_2$  и каплю реактива. На пластинке образуются соответствующие осадки тетрароданомеркуриатов цинка и меди или, соответственно, цинка и кобальта.

*Ни один из катионов группы амфотерных гидроксидов при любой их концентрации не мешает открытию цинка этой реакцией.* Предельная открываемая концентрация цинка для этой реакции равна около 100 мг/л. Из катионов других групп открытию этой реакцией мешают только  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и то лишь в том случае, если их концентрация в растворе значительно превышает концентрацию открываемых катионов



$Zn^{2+}$ .

### Опыт 10

**Открытие цинка в виде «ринмановой зелени».** Полоску фильтровальной бумаги смачивают исследуемым раствором и раствором  $Co(NO_3)_2$ , затем сжигают. При наличии в растворе катионов цинка, образующийся после сжигания бумаги пепел приобретает темно-зеленую окраску «ринмановая зелень», которая обуславливается образованием кобальта цинката  $CoZnO_2$  обладающего зеленой окраской. Этой реакции мешают катионы алюминия, которые при подобной реакции образуют пепел темно-синего цвета, и катионы  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , маскирующие своей окраской цвет пепла. Чувствительность данной реакции сравнительно невысокая – не менее 100 мг/л цинка.

### Реакции обнаружения катионов олова ( $Sn^{2+}$ )

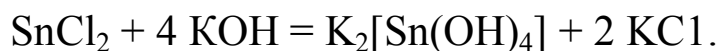
Из общепроаналитических реакций практически ни одна не используется при открытии катионов олова из его раствора. Открытие их производится на основе восстановительных свойств двухвалентного олова ( $\varphi^\circ (Sn^{2+}/Sn^{4+}) = + 0,20$  в), а также высокой гидролиземости солей четырехвалентного олова. При этом естественно, что при открытии катионов олова, основанном на их восстановительных свойствах, олово в растворе должно быть двухвалентным. Поэтому прежде чем проводить ту или иную окислительно-восстановительную реакцию с этими катионами, раствор должен быть предварительно обработан при нагревании в солянокислой среде железными опилками (или стружкой), которые восстанавливают четырехвалентное олово до двухвалентного:



Наоборот, если требуется окислить двухвалентное олово в четырехвалентное, то достаточно для этого к раствору прилить несколько капель водород пероксида или хлорной воды и подогреть. При этом  $Sn^{2+}$  немедленно окисляется в  $Sn^{4+}$ .

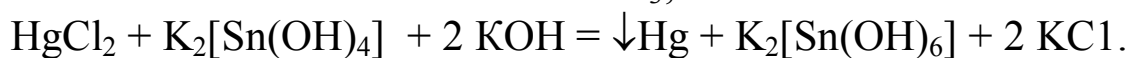
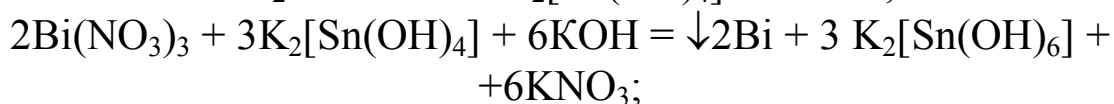
Восстановление двухвалентным оловом рекомендуется

всегда проводить в щелочной среде, т.е. переводя его предварительно в  $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$  – ионы, так как восстановительный потенциал системы  $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Sn}^{4+}$  значительно выше, чем потенциал системы  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ :



## Опыт 11

**Восстановление двухвалентным оловом солей висмута и ртути.** Если к щелочному раствору солей двухвалентного олова прилить небольшое количество какой-либо соли висмута или ртути ( $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и т.п.), то из раствора немедленно (лучше при нагревании) выпадут осадки: бархатисто-черный – металлического висмута или темно-серый – металлической ртути:



Выполнение опыта: к 0,5–1,0 мл исследуемого раствора, содержащего катионы четвертой группы, приливают несколько капель концентрированной  $\text{HCl}$ , затем помещают в этот раствор чистое металлическое железо или алюминий, или магний (в виде опилок, стружек, проволоки и т. п.) и нагревают. При этом, если в растворе содержится четырехвалентное олово, то оно восстанавливается до двухвалентного. Затем к этому раствору приливают 1-2-кратный избыток едкой щелочи и фильтруют в раствор  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  или  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . При наличии в фильтрате катионов олова из раствора солей висмута и ртути выпадают осадки: бархатно-черный – металлического висмута или темно-серый – металлической ртути.

Ни один из катионов четвертой группы не мешает открытию этим способом. Из катионов других групп *открытию этим способом мешают только ионы трехвалентной сурьмы  $\text{Sb}^{3+}$* , так как они тоже восстанавливают висмут и ртуть из их солей.

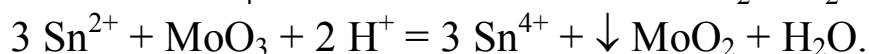
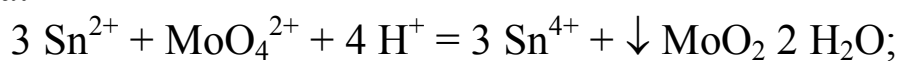
Однако, если производить эту реакцию капельным способом,

в присутствии анилина, то открытие олова при этом можно производить и при наличии в растворе ионов сурьмы. Для этого полоску фильтровальной бумаги пропитывают раствором  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{HgCl}_2$  или  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и т. п., высушивают, помещают на нее каплю исследуемого раствора (не слишком кислого) и затем каплю анилина. При наличии в растворе  $\text{Sn}^{2+}$  через некоторое время под каплей раствора появляется темное пятно (выделение металлического висмута или, соответственно, ртути).

Открытие  $\text{Sn}^{2+}$  при помощи  $\text{Bi}^{3+}$  или  $\text{Hg}^{2+}$  с анилином капельным методом можно производить в присутствии катионов всех аналитических групп.

## Опыт 12

**Восстановление шестивалентного молибдена солями двухвалентного олова.** При действии на кислый раствор солей двухвалентного олова молибденовой жидкостью (нитратный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ) или, лучше аммония фосфоро-молибдатом (нитратный раствор  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ ) при высоких концентрациях реагентов и большом избытке  $\text{Sn}^{2+}$  шестивалентный молибден восстанавливается до четырехвалентного с образованием темного осадка двуокиси молибдена:



При малых концентрациях катионов олова или молибдат-ионов, а также при избытке  $\text{Mo}^{6+}$  по сравнению со  $\text{Sn}^{2+}$  раствор окрашивается в интенсивно-синий цвет, так как  $\text{Sn}^{2+}$ , окисляясь до  $\text{Sn}^{4+}$ , восстанавливает шестивалентный молибден, при этих условиях до соединений, соответствующих, главным образом, пятивалентному молибдену, обладающих синей и зеленой окраской образуется так называемая «молибденовая синь».

Следует отметить, что «молибденовая синь», полученная взаимодействием молибденовой жидкости с  $\text{Sn}^{2+}$ , очень неустойчива; через

2–3 минуты после ее появления окраска раствора уже исчезает. Однако, если в растворе имеются ионы мышьяка, то в их

присутствии «синь» устойчива, и окраска раствора сохраняется довольно продолжительное время. Если вместо молибденовой жидкости пользоваться аммония фосфоро-молибдатом, то полученная при этом окраска раствора («молибденовая синь») довольно устойчива и в отсутствии ионов мышьяка.

Описанную реакцию по обнаружению олова можно проводить капельным методом. Для этого на фильтровальную бумагу наносят каплю раствора аммония фосфоро-молибдата, а затем на нее – каплю исследуемого раствора; при наличии в растворе  $\text{Sn}^{2+}$  капля окрашивается в синий цвет.

Эта реакция является чрезвычайно чувствительной и специфической на двухвалентное олово и ею можно открывать  $\text{Sn}^{2+}$  в присутствии катионов всех других аналитических групп (включая и  $\text{Sb}^{3+}$ ). Предельная открываемая концентрация олова этой реакцией равна 2–3 мг/л  $\text{Sn}^{2+}$ .

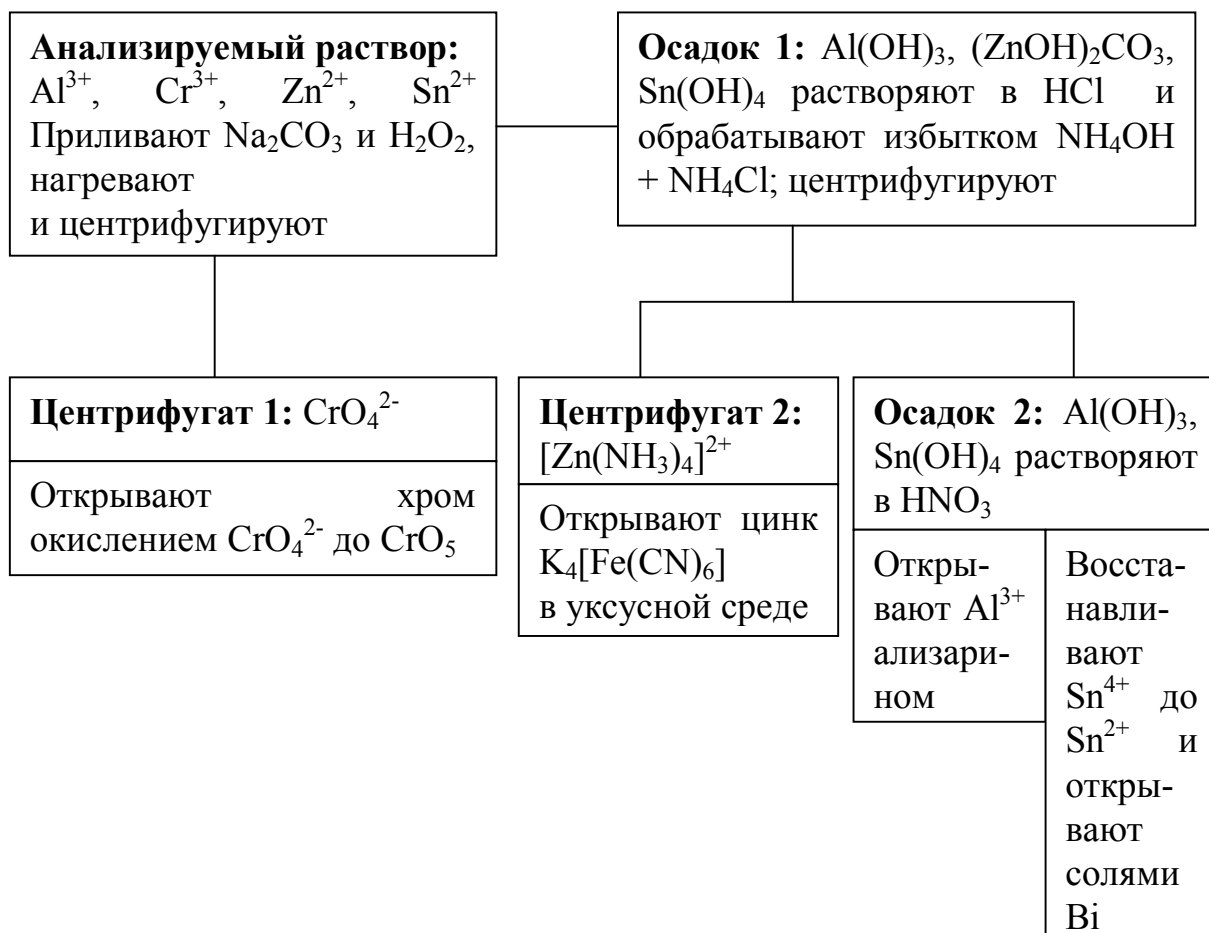
### **Опыт 13**

**Гидролиз солей олова.** Наиболее полно протекает гидролиз четырехвалентного олова при нагревании в присутствии нитратных или сульфатных солей:



Выполнение опыта: к анализируемому раствору приливают небольшое количество раствора натрия нитрата или натрия сульфата и водород пероксида (для окисления  $\text{Sn}^{2+}$  до  $\text{Sn}^{4+}$ ) и слегка нагревают. При наличии в растворе катионов олова, они выпадают в виде белого аморфного осадка.

## Систематический ход анализа смеси катионов IV аналитической группы



## Тема 5

### Анализ катионов V аналитической группы ( $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ )

- 1 Основные положения электронной теории окислительно-восстановительных реакций
- 2 Окислительно-восстановительные потенциалы и направление окислительно-восстановительных реакций
- 3 Общая характеристика катионов пятой группы

#### Основные понятия по теме

Реакции, при которых происходит переход электронов от одних атомов или ионов к другим, что сопровождается изменением степени окисления элементов в составе реагирующих веществ, называются окислительно–восстановительными (ОВ).

Например, реакция  $\text{Cu}^{+2}\text{SO}_4 + \text{Fe}^0 = \text{Cu}^0 + \text{Fe}^{+2}\text{SO}_4$  является окислительно-восстановительной, потому что в процессе этой реакции атомы меди и железа изменяют свои степени окисления. Степень окисления атома железа повышается от 0 до +2, степень окисления меди понижается от +2 до 0.

Согласно электронной теории ОВ-процессов, **окисление** – это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом; **восстановление** – это процесс присоединения электронов атомом, молекулой, ионом. При окислении степень окисления элемента повышается, при восстановлении – понижается.

Окисление всегда сопровождается восстановлением, а восстановление – окислением. Поэтому окислительно-восстановительные реакции представляют собой единство двух противоположных процессов– окисления и восстановления.

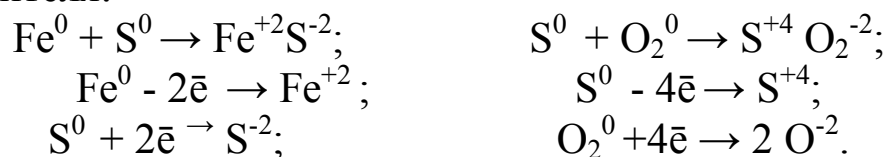
Вещества, атомы, молекулы или ионы которого отдают электроны, называются **восстановителями**. Восстановители имеют в своем составе элементы в низшей степени окисления и в процессе реакции окисляются. К ним относятся металлы, сероводород, хлороводород, йодоводород, тиосульфат натрия и

др.

Вещества, атомы, молекулы или ионы которых присоединяют электроны, называются **окислителями**. Окислители имеют в своем составе элементы в высшей степени окисления и в процессе реакции восстанавливаются. К ним относятся: азотная кислота, серная кислота, перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ , оксид марганца (IV)  $\text{MnO}_2$ , дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , йодат натрия  $\text{NaIO}_3$ , бромат натрия  $\text{NaBrO}_3$ , оксид свинца (IV)  $\text{PbO}_2$ , хлорат калия  $\text{KClO}_3$ , висмутат натрия  $\text{NaBiO}_3$  и др.

Число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, принятых окислителем.

Кроме веществ, которые могут выступать в химических реакциях только как окислители или только как восстановители, имеются вещества, которые могут быть и окислителями, и восстановителями. Эти вещества обладают ОВ-двойственностью, так как содержат атомы элементов в промежуточной степени окисления, значения которых находятся между низшей и высшей степенями. В зависимости от условий реакции они могут принимать или отдавать электроны. Например, сера является окислителем в реакции взаимодействия с железом; при взаимодействии с кислородом, наоборот, сера проявляет свойства восстановителя:



ОВ-двойственностью обладают пероксид водорода  $\text{H}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$ , оксид серы (IV)  $\text{S}^{+4}\text{O}_2^{-2}$ , нитрит натрия  $\text{Na}^{+1}\text{N}^{+3}\text{O}_2^{-2}$ .

ОВ-реакции всегда идут в сторону образования более слабых окислителей и более слабых восстановителей из исходных, более сильных восстановителей и более сильных окислителей соответственно.

Если в растворе содержатся несколько восстановителей, например ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , то добавляемый окислитель  $\text{KMnO}_4$  будет реагировать с самым сильным восстановителем, т. е. с йодид-ионами  $\text{I}^-$ , окисляя их до свободного йода  $\text{I}_2$ . То же самое можно сказать о нескольких окислителях и одном

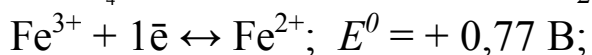
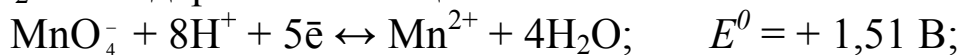
восстановителе. Восстановитель будет вначале реагировать с самым сильным окислителем.

Количественной характеристикой окислительной и восстановительной способностей различных веществ являются значения стандартных ОВ-потенциалов (таблица 4). Они определяются экспериментально по отношению к стандартному (нормальному) водородному электроду, потенциал которого принимается за нуль при стандартных условиях (температура 25 °С, давление 1 атм, или 101,325 кПа). Ряд стандартных потенциалов называется также рядом напряжений металлов. В этом ряду каждый свободный металл вытесняет из растворов солей все металлы, которые следуют за ним. Металлы, стоящие ранее водорода, вытесняют его из растворов кислот.

Каждому окислителю в данных условиях соответствует определенный восстановитель: так, перманганат-иону  $\text{MnO}_4^-$  в кислой среде соответствует восстановитель  $\text{Mn}^{+2}$ , в щелочной среде –  $\text{MnO}_2$ ; окислителю хлору  $\text{Cl}_2$  соответствует восстановитель хлорид-ион  $\text{Cl}^-$ . Следовательно, каждому окислителю соответствует его окисленная форма ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ) и восстановленная ( $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Cl}^-$ ), т. е. окисленная и восстановленная формы вещества образуют сопряженную ОВ-пару.

Чем больше разница ОВ-потенциалов взаимодействующих частиц, тем энергичнее протекает процесс ОВ между ними.

По ОВ-потенциалам можно судить о направлении ОВ-реакций. Например, для реакции  $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$  стандартные потенциалы имеют значение:



Потенциал первой системы больше, чем второй. Следовательно, окисленная форма пары  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  является окислителем, а восстановленная форма пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  – восстановителем. Другими словами, первая реакция протекает слева направо, вторая – справа налево.

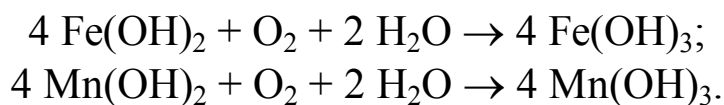
Исходя из ОВ-потенциалов реагирующих веществ можно также предсказывать конечные продукты реакции. Кроме того, зная направление ОВ-процесса, можно правильно подобрать



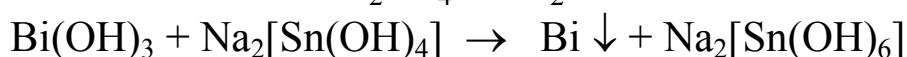
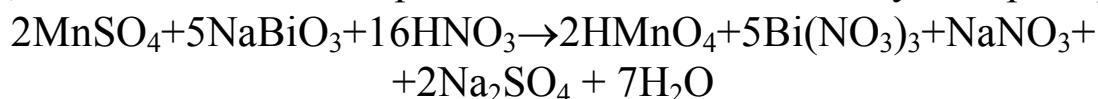
среду для благоприятного протекания реакции.

**Общая характеристика катионов пятой группы.** К пятой аналитической группе катионов относятся катионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .

Особенностью катионов пятой группы является способность их гидроксидов растворяться только в минеральных кислотах. Необходимо отметить, что  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  окисляются кислородом воздуха и переходят в гидроксиды с высшей валентностью катионов.



Качественные реакции катионов пятой группы отличаются тем, что многие из них протекают по ОВ- механизму. Например,



### Вопросы для самоконтроля

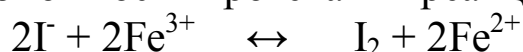
- 1 Как отделить: а)  $\text{Mg}^{2+}$  от  $\text{Mn}^{2+}$ , б)  $\text{Fe}^{3+}$  от  $\text{Bi}^{3+}$ ?
- 2 Как обнаружить: а)  $\text{Mg}^{2+}$  в присутствии  $\text{Fe}^{3+}$ ; б)  $\text{Mn}^{2+}$  в присутствии  $\text{Fe}^{2+}$ ?
- 3 Предложите схему систематического анализа смеси катионов:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ .
- 4 В исследуемом растворе присутствуют ионы  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{Cl}^-$ . Как и в какой последовательности они будут реагировать с  $\text{KMnO}_4^-$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{HNO}_2$ ?
- 5 При анализе смеси, содержащей ионы  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{S}^{2-}$ , прибавляется хлорная вода. В какой последовательности будет протекать процесс их окисления?

## Задачи

Рассчитайте константу и степень гидролиза железа (II) хлорида в 0,01 М растворе;  $K(\text{II})\text{Fe}(\text{OH})_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$ .

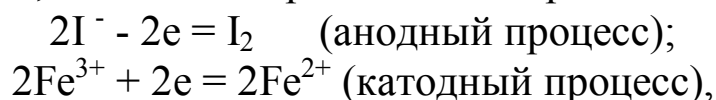
## Примеры решения задач

1 Определить возможность протекания реакции:



### Решение

Согласно табличным данным, окислительный потенциал пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = +0,77$  В больше, чем потенциал пары  $\text{I}_2/2\text{I}^-$ , равный + 0,54 В. Поэтому, если бы мы составили из этих пар гальванический элемент, отрицательным полюсом его (анодом) оказалась бы пара  $\text{I}_2/2\text{I}^-$ , а положительным полюсом – пара  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Значит, в элементе протекали бы процессы:



т. е. реакция пошла бы в сторону окисления ионов иода до свободного иода и восстановления ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$ . В таком же направлении эта реакция пойдет и при смешении растворов этих веществ.

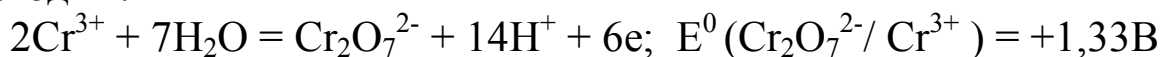
2 Можно ли ион  $\text{Cr}^{3+}$  окислить в ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , действуя ионом  $\text{NO}_3^-$ , чтобы последний перешел в  $\text{NO}$ ?

### Решение

1 Находим по таблице 4 величину ОВ-потенциала процесса восстановления  $\text{NO}_3^-$  в  $\text{NO}$ , протекающего по уравнению:



2 Аналогично этому для процесса окисления иона  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  находим:



Следовательно, ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  является более сильным окислителем, чем ион  $\text{NO}_3^-$ . Именно поэтому азотная кислота не окисляет соли хрома (III); напротив, двухромовая кислота окисляет окись азота в азотную кислоту.

3) Определить направление реакции между сульфидом свинца  $\text{PbS}$  и разбавленной азотной кислотой, пользуясь величинами нормальных окислительно-восстановительных потенциалов.

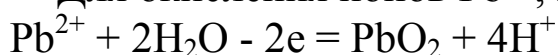
### *Решение*

1) Окислителем в данном примере является азотная кислота. Ее восстановление в окись азота может быть выражено схемой:



2) Восстановителями могут быть ионы  $\text{Pb}^{2+}$  и ионы  $\text{S}^{2-}$ .

Для окисления ионов  $\text{Pb}^{2+}$ , протекающего по уравнению:



и имеющего  $E^0(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = +1,455 \text{ В}$ , нужен окислитель с потенциалом, большим  $+1,455 \text{ В}$ .

Окисление же ионов сульфида  $\text{S}^{2-}$  отражает уравнение:



Стандартный потенциал  $E^0(\text{S}^0/\text{S}^{2-}) = -0,48 \text{ В}$ .

3) Следовательно, азотная кислота будет легко окислять ионы  $\text{S}^{2-}$  до  $\text{S}^0$ , но не может окислять ионы  $\text{Pb}^{2+}$ , так как окислительный потенциал  $\text{PbO}_2$  больше, чем потенциал азотной кислоты. Реакцию отражает уравнение.



### **Лабораторная работа**

**Цель:** Ознакомить студентов с характерными и специфическими реакциями катионов V аналитической группы. Подготовить студентов к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов пятой аналитической группы.

**Материалы и оборудование:** методические указания; таблица

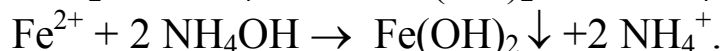
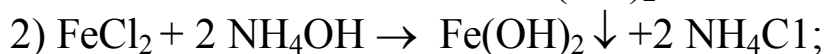
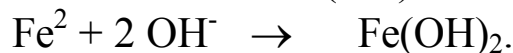
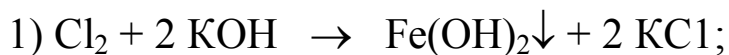
растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

## Ход работы

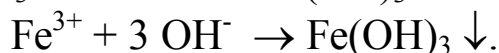
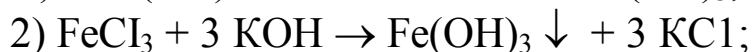
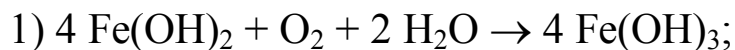
### Действие общих групповых реагентов

#### Опыт 1

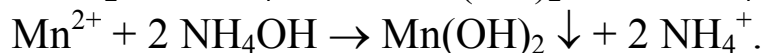
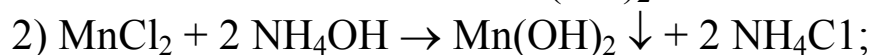
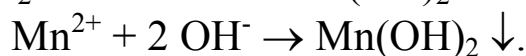
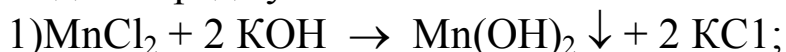
*Едкие щелочи и раствор аммиака* осаждают из растворов солей железа, марганца, магния и висмута соответствующие им гидроксиды:



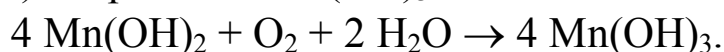
Гидроокись железа (II) зеленоватого цвета, на воздухе очень быстро окисляется до железа (III) гидроксида, вследствие чего его окраска постепенно переходит в бурую:



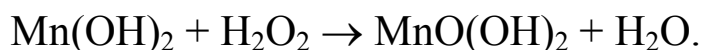
Железа гидроксид (III) темно-бурого цвета, на воздухе и при нагревании в водной среде устойчив.



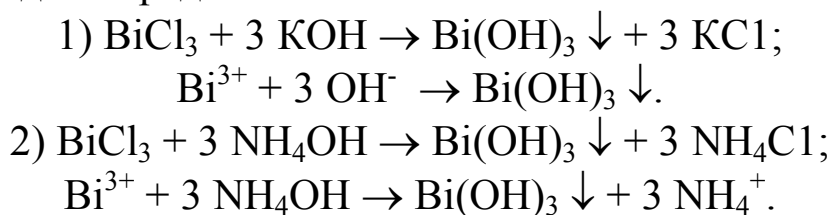
Марганца (II) гидроксид белого цвета, на воздухе окисляется до марганца (III) гидроксида  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ :



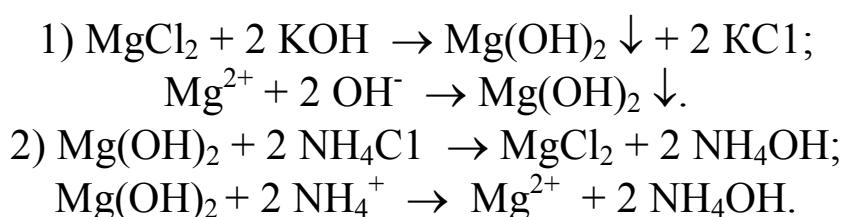
При действии на марганца (II) гидроксид водорода пероксидом и другими окислителями образуется марганца (IV) гидроксид темно-бурого цвета:



Висмута (III) гидроксид белого цвета, на воздухе и при нагревании в водной среде не изменяется:



Магния гидроксид белого цвета на воздухе и при нагревании в водной среде не изменяется. Его особенностью является способность растворяться в солях аммония, вследствие чего  $\text{Mg(OH)}_2$  не может быть осажден полностью водным раствором аммиака:

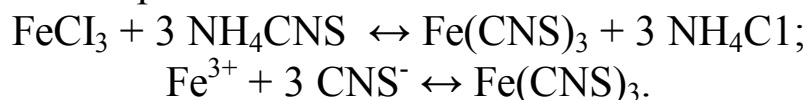


Выполнение опыта: в пробирки с растворами солей железа (II), железа (III), марганца (II), висмута (III) и магния добавляют раствор щелочи. Отмечают цвет выпавших осадков и изучают их растворимость в минеральных кислотах и аммония хлориде. К осадку  $\text{Mn(OH)}_2$  добавляют водорода пероксид. Что наблюдается?

## Реакции обнаружения катионов железа (III)

### Опыт 2

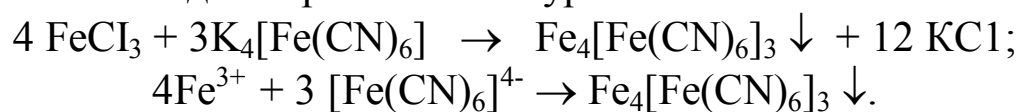
*Аммония роданид  $\text{NH}_4\text{CNS}$  или калия  $\text{KCNS}$*  с катионами  $\text{Fe}^{3+}$  образует железа (III) роданид, обладающий интенсивной кроваво-красной окраской:



Этой реакцией  $\text{Fe}^{3+}$  может быть обнаружен в присутствии любых катионов.

### Опыт 3 *Калия гексацианоферрат (II) $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$* (желтая

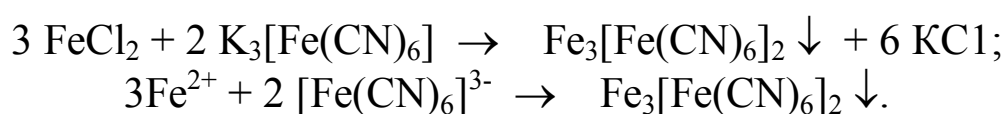
кровавая соль) образует с катионами трехвалентного железа темно-синий осадок берлинской лазури:



## Реакции обнаружения катионов железа (II)

### Опыт 4

*Калия гексацианоферрат железа (III)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$*  (красная кровавая соль) образует с катионами  $\text{Fe}^{2+}$  осадок турнбулевой сини:



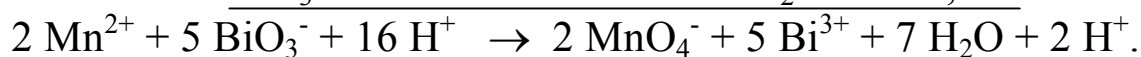
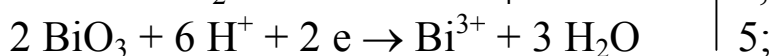
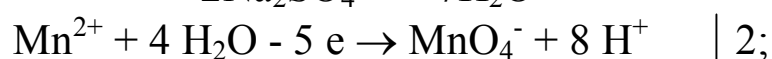
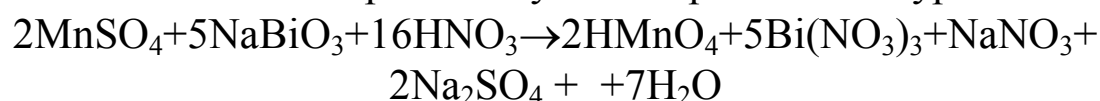
Обнаружению катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  двумя последними реакциями мешают  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Предельная открываемая концентрация катионов железа этими реактивами равна 30 мг/л.

## Реакции обнаружения катионов марганца ( $\text{Mn}^{2+}$ )

### Опыт 5

Наиболее характерной реакцией на  $\text{Mn}^{2+}$ , дающей возможность обнаруживать его следы даже в присутствии смеси катионов всех аналитических групп, является **реакция окисления до перманганат-иона  $\text{MnO}_4^-$** , обладающего интенсивной малиновой окраской. Для этого применяются различные окислители ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{NaBiO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и другие), окислительный потенциал которых выше +1,52 В.

Окисление  $\text{Mn}^{2+}$  натрия висмутатом протекает по уравнению:

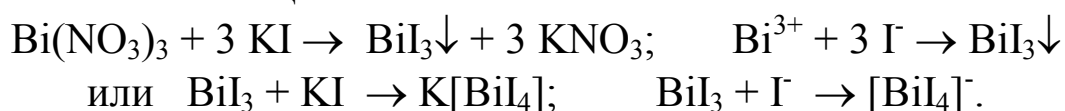


Выполнение опыта: в пробирку кладут небольшое количество (взятое на кончике шпателя) порошка  $\text{NaBiO}_3$ , приливают 5–6 мл 2 н  $\text{HNO}_3$  и 1–2 капли исследуемого раствора. При наличии в растворе катионов  $\text{Mn}^{2+}$  жидкость окрашивается в малиновый цвет.

## Реакции обнаружения катионов висмута ( $\text{Bi}^{3+}$ )

### Опыт 6

**Реакция  $\text{Bi}^{3+}$  с калия йодидом.** При взаимодействии солей висмута (III) с небольшим количеством раствора  $\text{KI}$  выпадает черный осадок, растворяющийся в избытке реагента. Образующаяся комплексная соль окрашивает раствор в красновато-желтый цвет.



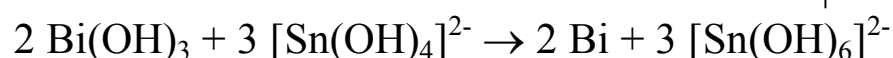
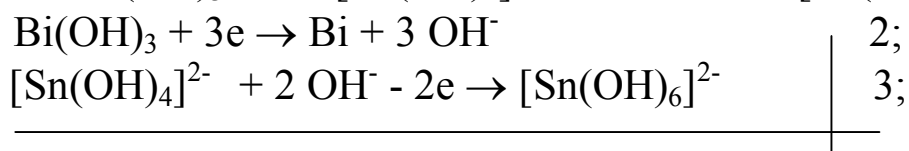
Предельная открываемая концентрация  $\text{Bi}^{3+}$  этой реакцией равна

50 мг/л. Обнаружению висмута (III) мешают катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и др.

### Опыт 7

#### **Восстановление катионов $\text{Bi}^{3+}$ до металлического висмута**

Выполнение опыта: к свежеприготовленному раствору  $\text{SnCl}_2$  приливают  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$  до растворения образующегося вначале осадка  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ . Затем к полученному раствору  $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$  приливают исследуемый раствор. Образование черного осадка (металлический висмут) указывает на наличие в растворе  $\text{Bi}^{3+}$ :  $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{Bi} \downarrow + \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ ;



Обнаружению мешают катионы железа (III) при их высокой

концентрации в растворе.

### Опыт 8

**Гидролиз солей висмута** протекает сравнительно легко и сопровождается образованием белого осадка висмутила:

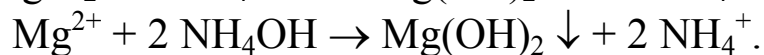


Выполнение опыта: исследуемый раствор в 3 – 4 раза разбавляется водой. При образовании белого осадка можно сделать вывод о наличии  $\text{Bi}^{3+}$ . Предельная открываемая концентрация висмута реакцией гидролиза его солей зависит от кислотности среды. В нейтральной среде она составляет 100-150 мг/л. Мешают катионы  $\text{Sn}^{2+}$   $\text{Fe}^{3+}$ .

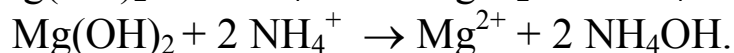
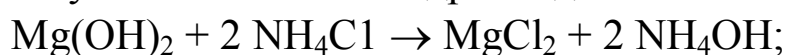
### Реакции обнаружения катионов магния ( $\text{Mg}^{2+}$ )

#### Опыт 9

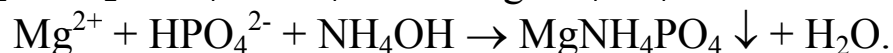
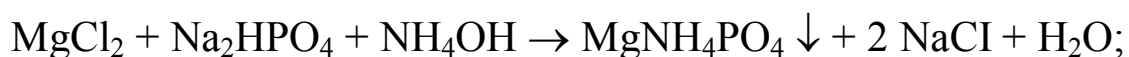
**Образование магния-аммония-фосфата  $\text{Mg NH}_4\text{PO}_4$** . К раствору соли магния приливают  $\text{NH}_4\text{OH}$  до прекращения образования осадка магния гидроксида:



Затем сюда же приливают раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до полного растворения полученного магния гидроксида:



К полученному аммонийному раствору магниевой соли по каплям приливают разбавленный раствор  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . При этом из раствора выпадают мелкие белые кристаллы  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ :



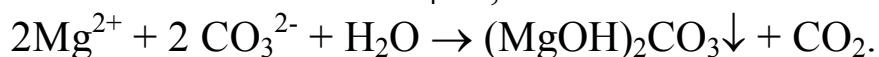
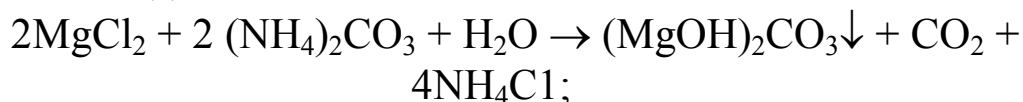
Предельная отбываемая концентрация катионов этой реакцией равна 1,2 мг/л.

#### Опыт 10



### **Образование магния гидрокарбоната $(MgOH)_2CO_3$ .**

Магния гидрокарбонат выпадает из раствора в виде белого аморфного осадка:



Приведенные реакции на катионы магния не являются специфическими и позволяют обнаруживать данный катион *только после его выделения из смеси других катионов.*

### **Систематический ход анализа смеси катионов пятой аналитической группы**

1. Из отдельной порции анализируемого раствора открывают  $Fe^{2+}$  раствором  $K_3[Fe(CN)_6]$  в присутствии  $HCl$ .

2. Аликвоту анализируемого раствора обрабатывают раствором  $NaOH$  и  $H_2O_2$ , центрифугируют. Центрифугат отбрасывают.

3. Осадок ( $Bi(OH)_3$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $Mn(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ) подвергают последовательной обработке:

3.1 растворяют  $Mg(OH)_2$  раствором хлорида аммония, центрифугируют и открывают катион качественной реакцией;

3.2  $Fe(OH)_3$  и  $Bi(OH)_3$  растворяют в азотной кислоте, центрифугируют, катионы открывают любой характерной реакцией;

3.3  $Mn(OH)_3$  растворяют в хлороводородной кислоте и открывают катион окислением до перманганат-аниона.

## Тема 6

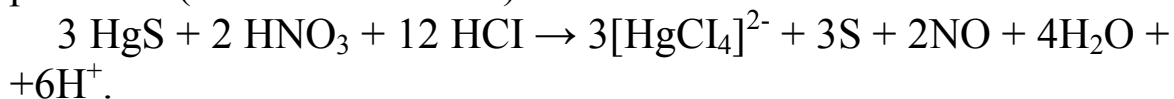
### Анализ катионов VI аналитической группы ( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ )

- 1 Комплексные соединения и их свойства
- 2 Маскировка и разрушение комплексных ионов
- 3 Общая характеристика катионов шестой группы

#### Основные понятия по теме

Комплексные соединения широко используются в качественном и количественном анализе. Например, для осаждения ионов металлов:  $\text{K}^+$  в виде  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  в виде  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  в виде  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и т.д.; для перевода этих ионов в окрашенные растворимые соединения:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  и т. д. С помощью комплексообразования возможна «маскировка» мешающих ионов во время анализа.

Очень часто и эффективно применяется комплексообразование для растворения осадков. Так, например,  $\text{AgCl}$ , нерастворимый в кислотах и щелочах, хорошо растворяется при действии аммиака в результате образования комплексного соединения  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ , аналогично растворяются гидроксиды  $\text{Co}$  (II),  $\text{Ni}$  (II),  $\text{Si}$  (II) и др. В некоторых случаях с помощью комплексообразования добиваются изменения кислотности среды или окислительно-восстановительной функции ионов. Для растворения сульфида ртути используют одновременное действие сильного окислителя (азотной кислоты) и комплексообразующего реагента (соляной кислоты):

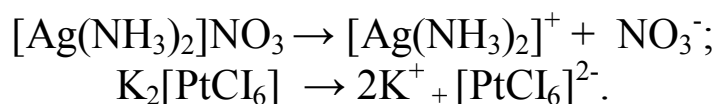


Комплексообразование в растворах обычно характеризуется высокой скоростью установления равновесий. Реакции комплексообразования часто приводят к образованию соединений с большой молекулярной массой, что, в свою очередь, способствует более точному количественному

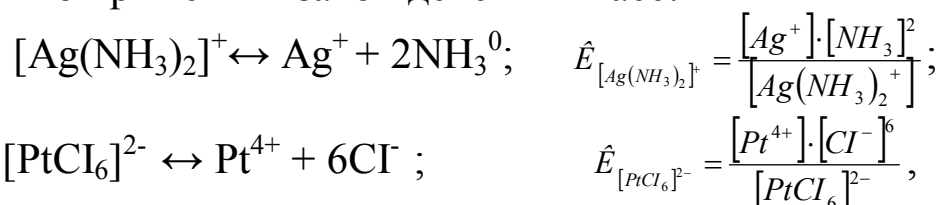
определению элементов. Это далеко не полный перечень всевозможных применений комплексных соединений в практике химического анализа, однако и на этих примерах можно убедиться в широком и разнообразном использовании процессов комплексообразования в качественном и количественном анализе.

Комплексные соединения — это определенные молекулярные соединения, которые образуют положительно или отрицательно заряженные сложные ионы, способные к существованию как в кристалле, так и в растворе.

В водных растворах комплексных соединений существует система динамических равновесий. Комплексные соединения в водном растворе подвергаются диссоциации на комплексный ион и ионы внешней координационной сферы, как у сильных электролитов:



Образовавшиеся комплексные ионы, как сложные системы, подвергаются в водном растворе вторичной ионизации, которая уже протекает по типу слабых электролитов, следовательно, можно применить закон действия масс:



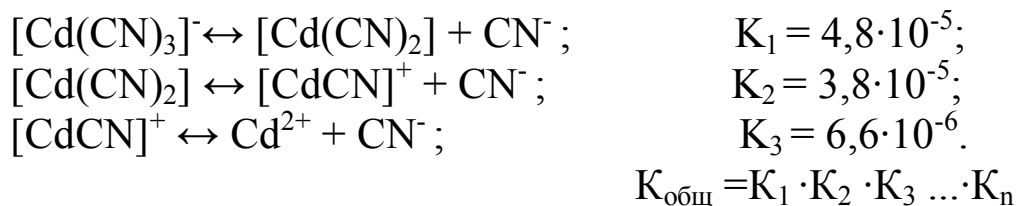
где  $\hat{E}_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$  и  $\hat{E}_{[\text{PtCl}_6]^{2-}}$  носят название **констант нестойкости** для соответствующих комплексов. Они характеризуют устойчивость комплекса, его способность ионизироваться на простые составляющие.

**Термодинамическая константа нестойкости** имеет следующий вид:

$$\hat{E}_{a[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{NH}_3}^2}{a_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}}.$$

Если ионизация комплексных ионов проходит по ступеням, то константы равновесия этих промежуточных реакций называются

**ступенчатыми константами нестойкости**, например:



Величина, обратная константе нестойкости, называется **общей константой устойчивости**:

$$\hat{E}_{\text{общ}} = \frac{1}{\hat{E}_{\text{стойк}}}.$$

В практике качественного анализа комплексные соединения используются в качестве реагентов для открытия целого ряда катионов и анионов.

Для открытия ионов  $\text{Fe}^{2+}$  пользуются гексациано-(III)ферратом калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , ионов  $\text{Fe}^{3+}$  – гексациано-(II)ферратом калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , ионов  $\text{Co}^{2+}$  – тетрародано-(II) меркуратом аммония  $(\text{NH}_4)_2 [\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ .

Еще более широко используется сам процесс комплексообразования, протекающий с использованием как неорганических, так и органических реагентов, образующих с катионами комплексные и внутрикомплексные соединения.

Почти все специфические и узко избирательные реакции ионов, а также капельные и микрокристаллоскопические реакции основаны на образовании или окрашенных или малорастворимых комплексов.

Процесс комплексообразования используется также для разделения аналитических групп и подгрупп катионов и отделения одних ионов от других. Так, в кислотно-щелочной системе анализа катионов шестая группа отделяется от пятой группы действием избытка гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ . При этом образуются растворимые комплексные аммиакаты, легко отделяемые от осадка гидроксидов катионов пятой группы:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

В практике качественного анализа известно много примеров, когда одни ионы мешают открытию других. Например, ионы  $\text{Cu}^{2+}$

мешают открытию ионов  $\text{Cd}^{2+}$  действием сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ ; ионы  $\text{Fe}^{3+}$  – открытию  $\text{Co}^{2+}$  действием роданида аммония.

Во всех этих случаях мешающие ионы или удаляются, или же маскируются. Удаление ионов из исследуемого раствора довольно сложно и требует много времени, так как необходимо их сначала осадить, а затем полученный осадок отфильтровать. Гораздо проще и быстрее проводится маскирование ионов. Сущность маскирования сводится к связыванию их в тот или иной прочный комплекс, в результате чего обычные свойства мешающих ионов перестают проявляться. Например, если к смеси катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  прилить избыток  $\text{KCN}$ , то образуются растворимые бесцветные комплексные цианиды  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  и  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ .

Аналогичным способом маскируют ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , мешающие открытию катионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Для маскирования ионов  $\text{Fe}^{3+}$  к исследуемому раствору приливают или раствор фторида аммония, образующий устойчивый фторидный комплекс  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  с  $K_{\text{нест}} = 7,94 \cdot 10^{-17}$ , или же раствор оксалата натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , который образует с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  комплекс  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  с  $K_{\text{нест}} = 6,31 \cdot 10^{-21}$ .

Еще более устойчивый комплекс образуется при приливании избытка ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты), или комплексона-3 с  $K_{\text{нест}} = 7,94 \cdot 10^{-26}$ . Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в присутствии избытка ЭДТА не образуют с роданид-ионами окрашенного комплекса  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ , а также не образуют осадка с гидроксидами  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ . Таким образом, ионы  $\text{Fe}^{3+}$  перестают мешать открытию  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  характерными для них реакциями.

Ионы  $\text{Ag}^+$  легко маскируются избытком  $\text{NH}_4\text{OH}$ , который с  $\text{Ag}^+$  образует комплекс  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  с  $K_{\text{нест}} = 5,8 \cdot 10^{-8}$ . В полученном растворе серебро не открывается ни хроматом калия, ни хлоридом калия, но легко открывается действием бромида калия, иодидом калия и сероводородом.

При помощи ЭДТА можно произвести маскировку ионов  $\text{Pb}^{2+}$  и в присутствии их открыть ион  $\text{Ba}^{2+}$  действием хромата калия или дихромата калия, так как  $K_{\text{нест}} \text{Pb}_{\text{ЭДТА}} = 9,12 \cdot 10^{-19}$ , в то

время

как,

$$K_{\text{нест}} \text{Ba}_{\text{ЭДТА}} = 1,6 \cdot 10^{-8}.$$

Одним из наиболее универсальных маскирующих агентов является трифосфат натрия  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Он образует растворимые комплексы со многими катионами, в том числе с  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{+4}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и др. Все эти катионы в присутствии трифосфата натрия не осаждаются гидроксидами  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , аммиаком, фосфатами, карбонатами и боратами. Однако трифосфат натрия не может замаскировать осаждение сульфидов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , так как эти катионы образуют с серой более прочные связи, чем с кислородом.

В реакциях маскирования большое значение имеют относительная концентрация и комплексообразующие свойства как самого маскируемого иона, так и маскирующего реагента. Устойчивость комплекса, содержащего замаскированный ион, определяется отношением величины его константы нестойкости к произведению растворимости соединений, которые могут образоваться при взаимодействии комплекса с используемыми реагентами. Чем меньше растворим осадок, чем меньше величина его произведения растворимости, тем труднее найти маскирующий реагент, способный предотвратить образование осадка.

Например, используя аммиак, можно замаскировать ион  $\text{Ag}^+$  в реакциях с хроматами  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и с хлоридом калия  $\text{KCl}$ ; используя цианид-ионы, можно замаскировать серебро в реакциях с бромидом калия  $\text{KBr}$  и с иодидом калия  $\text{KI}$ , но нельзя замаскировать его в реакциях с сероводородом  $\text{H}_2\text{S}$  и с сульфидом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , так как  $\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 6,3 \cdot 10^{-50}$ , а  $K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{CN})_2] = 1,0 \cdot 10^{-21}$ .

Все рассмотренные примеры относились к маскированию катионов, но этот же метод можно использовать и для маскирования анионов. Так, цианид-ион маскируется при введении в раствор ионов  $\text{Hg}^{2+}$ , с которыми он образует недиссоциирующее соединение – цианид ртути  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  и

комплекс  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$  с  $K_{\text{нест}} = 3,09 \cdot 10^{-42}$ .

Сульфит-ион  $\text{SO}_3^{2-}$  не обнаруживает многих своих свойств в присутствии формальдегида, образуя с ним продукт присоединения.

**Общая характеристика катионов шестой группы.** К шестой аналитической группе катионов относятся катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . Из характеристики катионов данной группы известно, что все они со щелочами образуют осадки, растворимые в избытке водного раствора аммиака с образованием соответствующих комплексных солей – аммиакатов. Качественное определение катионов шестой группы проводят с использованием реакций комплексообразования.

### Вопросы для самоконтроля

- 1 Какие реакции характерны для  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ ?
- 2 При помощи какой реакции можно обнаружить катион  $\text{Hg}^{2+}$  в присутствии катионов всех аналитических групп? Составьте соответствующие уравнения химической реакции.
- 3 При помощи какой реакции можно обнаружить катион  $\text{Cd}^{2+}$  в присутствии катионов всех аналитических групп? Составьте соответствующие уравнения химической реакции.
- 4 Предложите схему систематического анализа смеси катионов:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ .
- 5 Написать уравнения диссоциации следующих солей в водном растворе: а)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ; б)  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ; в)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ; г)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , д)  $\text{K}[\text{BiI}_4]$ ; е)  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ .

### Задачи

- 1 В каком растворе концентрация ионов  $[\text{Cd}^{2+}]$  больше: в 0,1 М растворе  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$  или 0,1 М растворе  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ?
- 2 Вычислить концентрацию:
  - 2.1  $\text{Ag}^+$  в растворе, полученном смешением 50 мл 0,02 М нитрата серебра и 50 мл 2 М аммиака;

2.2  $\text{Hg}^{2+}$  в растворе, полученном смешением 50 мл 0,02 М нитрата ртути (II) и 50 мл 2 М иодида калия;

2.3  $\text{Cd}^{+}$  в растворе, 1 л которого содержит 0,15 моль  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  и 1,8 моль  $\text{KI}$ ;

2.4  $\text{Ag}^{+}$  в растворе, 1 л которого содержит 0,1 моль  $\text{AgNO}_3$  и 2 моль  $\text{KCN}$ .

### Примеры решения задач

1  $\text{pK}_{\text{общ}}$  комплексов  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  равен 35,21. Найти константу нестойкости.

#### Решение

$\text{pK}$  – отрицательный десятичный логарифм константы нестойкости. Следовательно,  $\text{pK} = -\lg K_{\text{нест}}$ .

Отсюда  $\lg K_{\text{нест}} = -\text{pK}$ . В данном примере  $\lg K_{\text{нест}} = -35,21$ . Преобразуем отрицательный логарифм и получаем:  $\lg K_{\text{нест}} = 36,79$ ; откуда  $K_{\text{нест}} = 6,16 \cdot 10^{-36}$ .

Так как величина константы нестойкости очень мала, то комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  является весьма устойчивым.

2 Вычислите концентрацию иона комплексообразователя и аммиака в 0,1М растворе тетраамино-медь(II)-сульфата  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ .

#### Решение

Тетраамино-медь(II)-сульфат ионизирует ступенчато, причем по первой ступени он диссоциирует как сильный электролит, т. е. нацело:



Следовательно, концентрация ионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,1\text{M}$ .

Далее комплексный ион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ионизирует как слабый электролит:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$ .

Количественно эту степень ионизации комплексного иона



можно охарактеризовать константой нестойкости комплекса:

$$\hat{E}_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = \frac{[Cu^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}.$$

Примем концентрацию ионов комплексообразователя  $[Cu^{2+}]$  за  $x$ , тогда концентрация аммиака  $[NH_3]$  будет равна  $4x$ ;  $K_{нест} = 9,33 \cdot 10^{-13}$ :

$$9,33 \cdot 10^{-13} = \frac{\delta \cdot (4\delta)^4}{0,1};$$

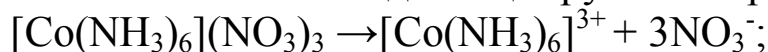
$$\delta = \sqrt[5]{\frac{9,33 \cdot 10^{-14}}{256}} = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л } [Cu^{2+}]$$

Таким образом, концентрация аммиака равна  $8,2 \cdot 10^{-4} \cdot 4 = 3,28 \cdot 10^{-3}$  моль/л ( $NH_3$ ).

3 Вычислите концентрацию ионов  $[Co^{3+}]$  в 0,3 М растворе  $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ , содержащем 0,2 моль аммиака.

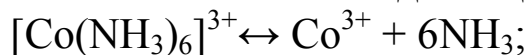
*Решение*

1 Комплексная соль диссоциирует по первой ступени:



$$[Co(NH_3)_6]^{3+} = 0,3 \text{ моль/л.}$$

2 Комплексный ион диссоциирует по второй ступени:



$$\hat{E}_{[Co(NH_3)_6]^{3+}} = \frac{[Co^{3+}] \cdot [NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6]^{3+}}.$$

3 Как видно из уравнения ионизации, комплексный ион ионизирует на 6 молекул аммиака и один ион  $Co^{3+}$ . Если обозначить равновесную концентрацию ионов  $[Co^{3+}]$  через  $x$ , то равновесная концентрация молекул аммиака будет равна  $(0,2 - 6x)$ .

Равновесная концентрация неионизированного комплексного иона  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  будет равна разности между общей концентрацией раствора соли  $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$  и равновесной концентрацией ионов  $[Co^{3+}]$ , т.е.  $0,3 - x$ .

Так как диссоциация комплексного иона  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  идет по

типу слабого электролита, концентрация ионов незначительна, т. е.  $x$  очень мал, а  $(6x)^6$  будет еще меньше, следовательно, равновесная концентрация аммиака приблизительно равна 0,2 моль/л.

4 Тогда выражение для константы нестойкости данного комплексного иона можно записать в более упрощенном виде и, определив по таблице 5  $\hat{E}_{[Cr(NH_3)_6]^{3+}} = 6,2 \cdot 10^{-36}$ , решить данное уравнение:

$$6,2 \cdot 10^{-36} = \frac{(0,2)^6 \delta}{0,3};$$

$$\delta = \frac{1,86 \cdot 10^{-36}}{6,4 \cdot 10^{-5}} = 2,9 \cdot 10^{-32} \text{ моль/л } [Co^{3+}]$$

## Лабораторная работа

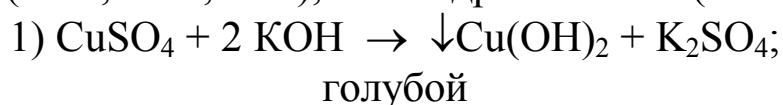
**Цель:** Ознакомить студентов с характерными и специфическими реакциями катионов VI аналитической группы, а также с проведением систематического анализа смеси катионов VI группы. Подготовить студентов к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов VI аналитической группы.

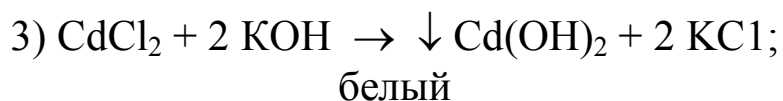
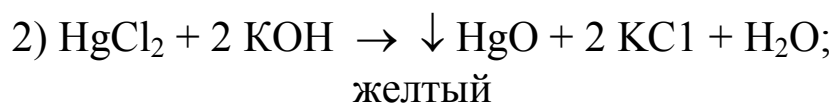
**Материалы и оборудование:** методические указания; таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

### Ход работы

#### Опыт 1

**Едкие щелочи (NaOH, KOH)** со всеми катионами шестой группы образуют аморфные осадки или оксидов ( $Hg^{2+}$ ), или гидроксидов ( $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ), или гидроксолей ( $Co^{2+}$ ):

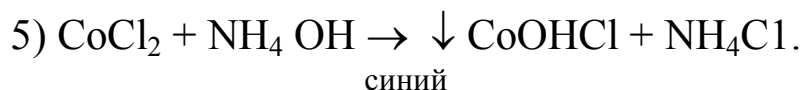
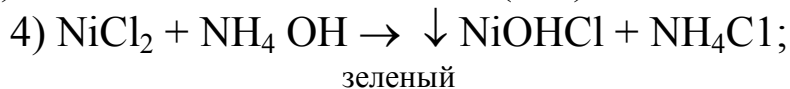
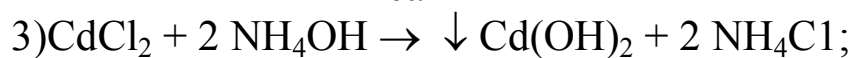
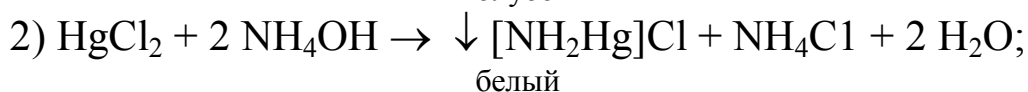
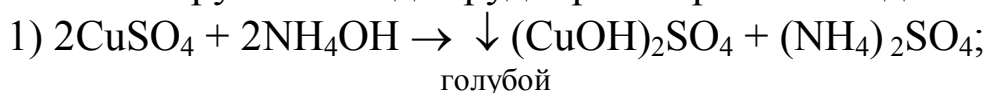




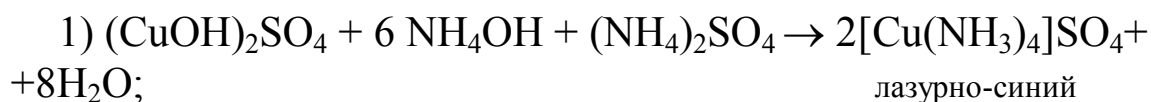
Эти осадки растворяются в минеральных кислотах и водном растворе аммиака (кроме HgO, который в NH<sub>4</sub>OH нерастворим).

## Опыт 2

**Раствор аммиака NH<sub>4</sub>OH (не в избытке)** осаждает катионы шестой группы в виде труднорастворимых соединений:



Все осадки растворимы в минеральных кислотах, аммиаке и солях аммония:



Образование аммиакатов кадмия, никеля и меди протекает легко: при добавлении небольшого избытка NH<sub>4</sub>OH. В отличие

от них, меркураммония хлорид  $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl}$  превращается в растворимый аммиакат только под воздействием концентрированного  $\text{NH}_4\text{OH}$ , а кобальтата (II) гидроксохлорид – под воздействием избытка концентрированного  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

### Реакции обнаружения катионов меди ( $\text{Cu}^{2+}$ )

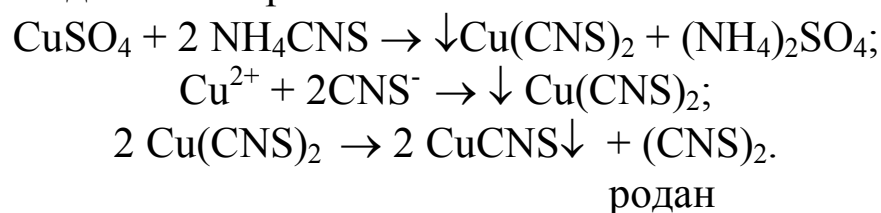
#### Опыт 3

**Взаимодействие катионов меди с аммиаком.** Как уже отмечалось выше, катионы  $\text{Cu}^{2+}$  в избытке раствора аммиака переходят в комплексный ион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , который обладает характерным лазурно-синим цветом. Предельная открываемая концентрация катионов  $\text{Cu}^{2+}$  этой реакцией равна 10 мг/л.

Если в растворе имеется  $\text{Ni}^{2+}$  в значительной концентрации по сравнению с  $\text{Cu}^{2+}$ , то окраска аммиаката никеля будет маскировать окраску медно-аммиачной комплексной соли. В таком случае катионы меди следует предварительно выделить из раствора.

#### Опыт 4

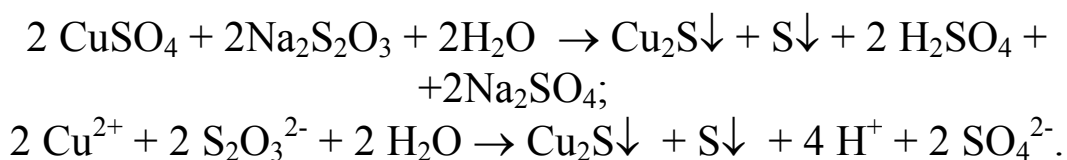
**При взаимодействии с аммония роданидом  $\text{NH}_4\text{CNS}$**  катионы меди (II) образуют черный осадок, который постепенно бледнеет вследствие его разложения:



Предельная открываемая концентрация катионов меди этой реакцией меньше 1 мг/л. Другие катионы VI группы не мешают открытию  $\text{Cu}^{2+}$  этой реакцией.

#### Опыт 5

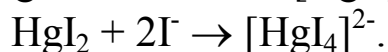
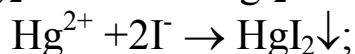
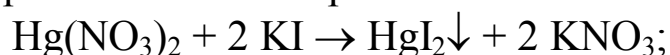
**При взаимодействии с натрия тиосульфатом** выпадает бурый осадок  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Реакция протекает в кислой среде при нагревании.



## Реакции обнаружения катионов ртути (II) ( $\text{Hg}^{2+}$ )

### Опыт 6

Реагентом на  $\text{Hg}^{2+}$  является **KI**, образующий ярко-красный осадок  $\text{HgI}_2$ , растворимый в избытке реагента:



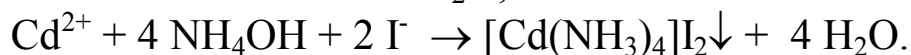
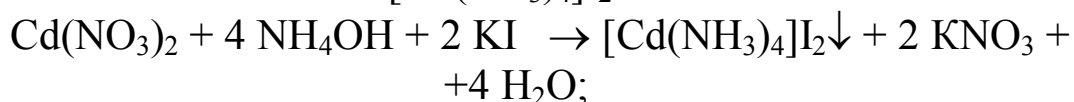
бесцветный раствор

Применяя микроспособы, можно использовать эту реакцию для открытия  $\text{Hg}^{2+}$  в присутствии всех катионов любых аналитических групп. Один из таких способов заключается в том, что в раствор осторожно погружают кончик стеклянной палочки, смоченной раствором KI, при этом вокруг палочки образуется яркое оранжево-красное кольцо  $\text{HgI}_2$ , которое очень быстро исчезает.

## Реакции обнаружения катионов кадмия ( $\text{Cd}^{2+}$ )

### Опыт 7

Катионы кадмия с *избытком KI и  $\text{NH}_4\text{OH}$*  образуют белый осадок комплексной соли  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$ :

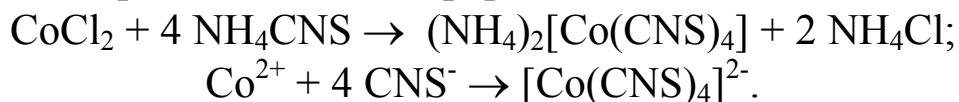


Открытию  $\text{Cd}^{2+}$  этой реакцией не мешают ни один из других катионов. Открываемая концентрация составляет не менее 50-100 мг/л.

## Реакции обнаружения катионов кобальта ( $\text{Co}^{2+}$ )

### Опыт 8

К раствору, содержащему ионы  $\text{Co}^{2+}$ , приливают *избыток концентрированного раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$*  и около 0,5 мл амилового спирта и этилового эфира:



После отстаивания раствора на его поверхность всплывает темно-синий спирто-эфирный слой, окраска которого обусловлена наличием недиссоциированных молекул  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ .

Обнаружению катионов  $\text{Co}^{2+}$  этой реакцией мешают катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ . Однако этого можно избежать, если выполнить реакцию капельным методом.

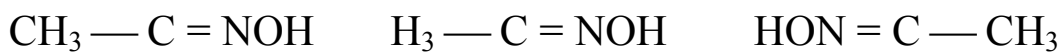
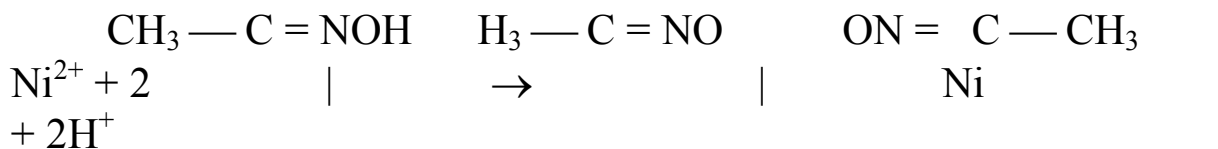
Выполнение опыта: на фильтровальную бумагу наносят 1 каплю раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , 1 каплю исследуемого раствора и снова 1 каплю  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Обработывают смесь парами аммиака и высушивают. При наличии в растворе кобальта высушенное пятно приобретает интенсивно-синюю окраску по периферии.

## Реакции обнаружения катионов никеля ( $\text{Ni}^{2+}$ )

### Опыт 9

Специфическим реактивом на катион  $\text{Ni}^{2+}$  является *диметилглиоксим (реактив Л. А. Чугаева)*.

В результате этой реакции образуется внутриккомплексная соль диметилглиоксимины никеля, обладающая характерной ало-красной окраской:

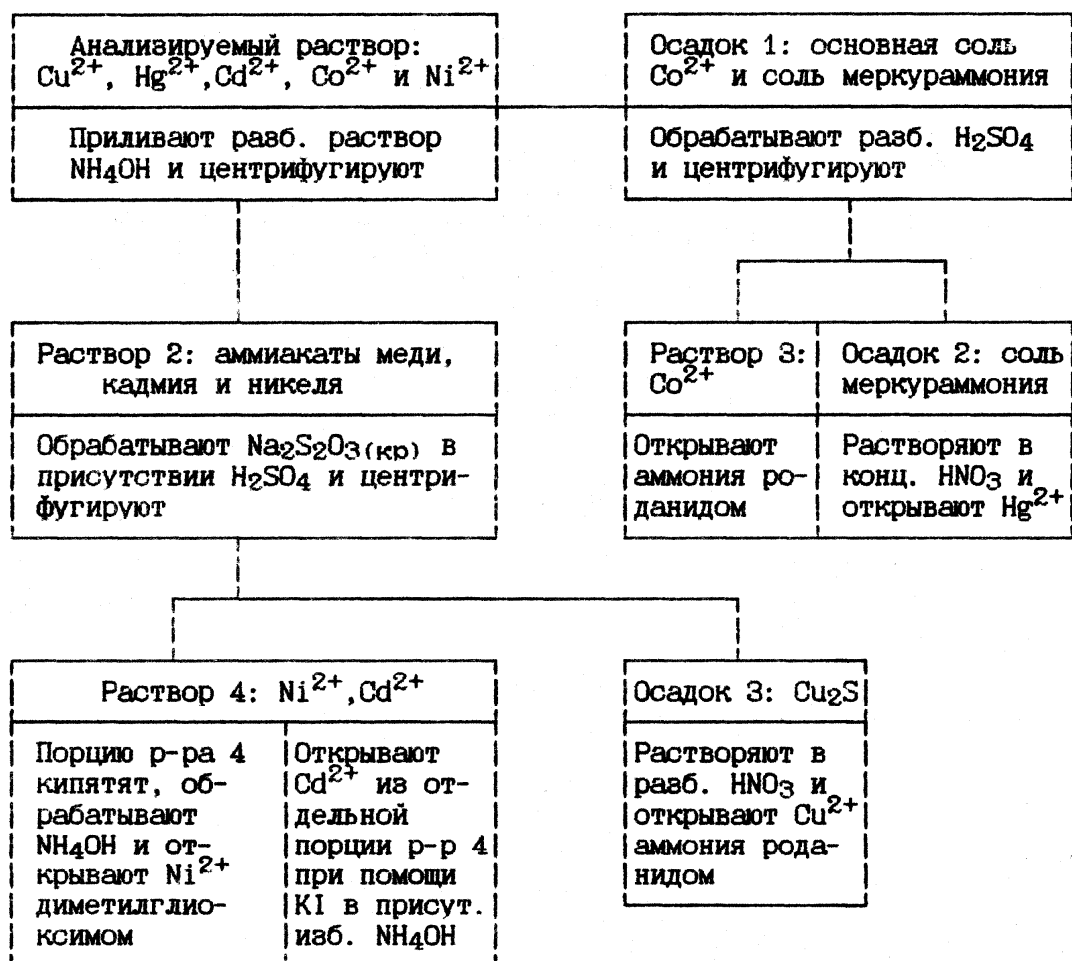


Эта реакция легко протекает в аммиачной среде, когда никель предварительно переведен в комплексный аммиакат.

При добавлении диметилглиоксима к аммиачному раствору соли никеля выпадает ало-красный осадок комплексной соли.

Обнаружению катиона  $\text{Ni}^{2+}$  этой реакцией мешают только катионы  $\text{Fe}^{2+}$ , которые легко перевести в  $\text{Fe}^{3+}$  окислением водорода пероксидом. Предельная открываемая концентрация  $\text{Ni}^{2+}$  диметилглиоксимом равна 4 мг/л.

### Систематический ход анализа смеси катионов VI аналитической группы



## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А–1 Константы ионизации кислот и оснований (константы кислотности и основности)

Название кислоты	Формула	$K_{a*b}$
<b>Одноосновные (однокислотные)</b>		
Азотистая	$\text{HNO}_2$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
Фтористоводородная	$\text{HF}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$
Цианистоводородная	$\text{HCN}$	$6,5 \cdot 10^{-10}$
Муравьиная	$\text{HCOOH}$	$1,80 \cdot 10^{-4}$
Уксусная	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$
Аммиак	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$
<b>Двухосновные (двухкислотные)</b>		
Сернистая $K_1$ $K_2$	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$1,7 \cdot 10^{-2}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная $K_1$ $K_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$ $1,3 \cdot 10^{-13}$
Кремневая $K_1$ $K_2$	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	$1 \cdot 10^{-10}$ $2 \cdot 10^{-12}$
Свинца гидроксид $K_1$ $K_2$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$8,71 \cdot 10^{-4}$ $1,51 \cdot 10^{-8}$
<b>Трехосновные</b>		
Борная $K_1$	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$5,75 \cdot 10^{-10}$
Фосфорная $K_1$ $K_2$ $K_3$	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$7,08 \cdot 10^{-3}$ $6,17 \cdot 10^{-8}$ $4,68 \cdot 10^{-13}$



Таблица А–2 Коэффициенты активности ионов  $f_a$

Ионная сила раствора	Ионы			
	однозарядные	двухзарядные	трёхзарядные	четырёхзарядные
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,89	0,63	0,39	0,19
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,78	0,33	0,08	0,01

Таблица А–3 Произведения растворимости важнейших малорастворимых веществ

Формула вещества	ПР	pПР = -lgПР
AgAsO <sub>4</sub>	$1,0 \cdot 10^{-22}$	22,0
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75
BaCO <sub>3</sub>	$5,1 \cdot 10^{-9}$	8,29
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
CaCO <sub>3</sub>	$4,8 \cdot 10^{-9}$	8,32
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,6 \cdot 10^{-9}$	8,64
Cr(OH) <sub>3</sub> (Cr <sup>3+</sup> , 3OH <sup>-</sup> )	$6,3 \cdot 10^{-31}$	30,20
SrCO <sub>3</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
Zn(OH) <sub>2</sub> (Zn <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> )	$7,1 \cdot 10^{-18}$	17,15

Примечание –  $ПР_k * A_n = a_k^m \cdot a_{An}^n$ ,  
 где  $a_k$  – активность катиона;  $a_{An}$  — активность аниона.  
 Показатель произведения растворимости pПР – логарифм произведения растворимости, взятый с обратным знаком.

Таблица А–4 Стандартные потенциалы окислительно-

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ ПО ОТНОШЕНИЮ К НОРМАЛЬНОМУ  
ВОДОРОДНОМУ ЭЛЕКТРОДУ

Окисленная форма	$+ne$	Восстановленная форма	$E^0$ , В
$F_2$	$+2e$	$2F^-$	+2,87
$H_2O_2 + 2H^+$	$+2e$	$2H_2O$	+ 1,77
$MnO_4^- + 8H^+$	$+5e$	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51
$Cl_2$	$+2e$	$2Cl^-$	+ 1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	$+6e$	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33
$Br_2$	$+2e$	$2Br^-$	+ 1,06
$NO_3^- + 3H^+$	$+2e$	$HNO_2 + H_2O$	+0,94
$O_2 + 4H^+$ (pH 7)	$+4e$	$2H_2O$	+0,82
$Fe^{3+}$	$+e$	$Fe^{2+}$	+0,77
$O_2 + 2H^+$	$+2e$	$H_2O_2$	+0,69
$MnO_4^- + 2H_2O$	$+3e$	$MnO_2 + 4OH^-$	+0,59
$MnO_4^-$	$+e$	$MnO_4^{2-}$	+0,57
$I_2$	$+2e$	$2I^-$	+0,54
$H_2SO_3 + 4H^+$	$+4e$	$S + 3H_2O$	+0,45
$SO_4^{2-} + 8H^+$	$+6e$	$S + 4H_2O$	+0,36
$Cu^{2+}$	$+2e$	$Cu^0$	+0,34
$SO_4^{2-} + 4H^+$	$+2e$	$H_2SO_3 + H_2O$	+0,20
$S_4O_6^{2-}$	$+2e$	$2S_2O_3^{2-}$	+0,08
$2H^+$	$+2e$	$H_2$	0,00
$O_2 + 2H_2O$	$+2e$	$H_2O_2 + 2OH^-$	-0,076
$CrO_4^{2-} + 4H_2O$	$+3e$	$Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0,13
$2H^+$ (pH 7)	$+2e$	$H_2$	-0,414
$S$	$+2e$	$S^{2-}$	-0,508
$Zn^{2+}$	$+2e$	$Zn^0$	-0,76
$Al^{3+}$	$+3e$	$Al^0$	-1,67

Таблица А-5 Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексный ион и схема его диссоциации	Константа нестойкости
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$5,75 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{AgS}_2\text{O}_3]^- \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,51 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,75 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$7,76 \cdot 10^{-18}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$9,33 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	$6,2 \cdot 10^{-36}$
$[\text{HgI}_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$5,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
$[\text{HgBr}_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$2,2 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-42}$

Таблица А– 6 Аналитические группы катионов по кислотно – щелочной систематике

Характеристики	Аналитические группы					
	I $K^+, Na^+, NH_4^+$	II $Ag^+, Pb^{2+}, [Hg_2]^{2+}$	III $Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$	IV $Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, As^{+5}, As^{+3}$	V $Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{+5}$	VI $Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$
Характеристика групп	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде	Хлориды не растворимы в воде и в разбавленных кислотах	Сульфаты растворимы в воде и в кислотах	Гидроксиды амфотерны; растворимы в избытке щёлочи	Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи	Гидроксиды образуют растворимые аммиакаты
Групповой реагент	Не имеет	2н. раствор HCl	2н. раствор $H_2SO_4$	Избыток 4н. раствора NaOH, KOH	Избыток 25 % раствора $NH_4OH$	Избыток 25 % раствора $NH_4OH$
Характер получаемых соединений	Раствор $K^+, Na^+, NH_4^+$	Осадок $AgCl, PbCl_2, Hg_2Cl_2$	Осадок $BaSO_4, SrSO_4, CaSO_4$	Раствор $AlO_2^-, CrO_2^-, ZnO_2^{2-}, SnO_3^{2-}, AsO_3^{3-}$	Осадок $Mg(OH)_2, Mn(OH)_2, Fe(OH)_2, Fe(OH)_3, Bi(OH)_3, HSbO_2, HSbO_3$	Раствор аммиакатов типа $[Me(NH_3)_n]^{2+}$

## Литература

- 1 Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии: в 2 т. Т.2 / Ю. А. Золотов. – Мн.: Высшая школа, 1999.
- 2 Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии: в 2 т. Т.2 / Ю. А. Золотов. – Мн.: Высшая школа, 1996.
- 3 Васильев, В. П. Аналитическая химия: в 2 т. Т.2 / В. П. Васильев. – Мн.: Высшая школа, 1989.
- 4 Пилипенко, А. Т. Аналитическая химия: в 2 т. Т.2 / А. Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий – Мн.: Высшая школа, 1990.
- 5 Мечковский, С. А. Аналитическая химия / С. А. Мечковский. – Мн.: Университетское, 1991. – 333 с.
- 6 Кунце, У. Основы качественного и количественного анализа / У. Кунце, Г. Шведт. – М.: Мир, 1997. - 424 с.
- 7 Введение в химию биогенных элементов и химический анализ / Е. В. Барковский [и др.]; под общ. ред. Е. В. Барковского. – Мн.: Высшая школа, 1997. – 176 с.
- 8 Аналитическая химия: учеб. – метод. комплекс / В. Г. Свириденко [и др.]; – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2004. – 278с.

Учебное издание

**Свириденко Валентина Григорьевна,  
Дроздова Наталья Ивановна,  
Хаданович Альбина Викторовна**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**ПРАКТИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ**

**по разделу «Качественный анализ»**

**для студентов специальностей**

**I – 31 01 01 02 «Биология (научно-педагогическая  
деятельность)», I – 51 01 01 «Геология и разведка  
месторождений полезных ископаемых»**

Редактор В. И. Шкредова  
Корректор В. В. Калугина

Лицензия № 02330/0133208 от 30.04.04.

Подписано в печать . Формат 60x84 1/16.

Бумага писчая №1. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л.

Уч.- изд. л. . Тираж экз. Заказ № .

Отпечатано с оригинала-макета на ризографе  
учреждения образования

«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»

Лицензия № 02330/0056611 от 16.02.04.

246019, г. Гомель, ул. Советская, 10