

Харитонов Ю.Я.

Аналитическая ХИМИЯ.

<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970429341.html>

ИздательствоГЭОТАР-Медиа

ISBN 978-5-9704-2934-1.

Год издания2014

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ	9
I. ВВЕДЕНИЕ	10
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (АНАЛИТИКА) И ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ..	11
1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (АНАЛИТИКИ)	11
1.2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ ВЕЩЕСТВ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ..	16
1.3. ТИПЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ	20
1.4. ХАРАКТЕРИСТИКА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ...	22
1.5. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦА К АНАЛИЗУ	24
1.6. ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ К главе 1	28
ГЛАВА 2. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК РАЗВИТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (АНАЛИТИКИ)	32
2.2. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	34
2.3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	36
2.4. ОРГАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ	38
2.5. ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ (ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА	39
2.5.1. Оптические методы анализа	39
2.5.2. Хроматографические методы анализа	42
II. ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (АНАЛИТИКИ)	48
ГЛАВА 3. НЕКОТОРЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (АНАЛИТИКЕ)	49
3.1. НЕКОТОРЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (В АНАЛИТИКЕ)	49
3.1.1. Сильные и слабые электролиты	49
3.1.2. Общая концентрация и активность ионов в растворе	51
3.1.3. Ионная сила (ионная крепость) раствора	54
3.1.4. Влияние ионной силы раствора на коэффициенты активности ионов	56
3.1.5. Характеристика pH водных растворов электролитов	59
3.2. ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	60
3.2.1. Химическое равновесие	60
3.2.2. Константа химического равновесия	62
3.2.3. Условная константа равновесия	67

3.3. ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ К главе 3	70
3.3.1. Примеры	70
3.3.2. Задачи	74
ГЛАВА 4. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ОСАДКОВ - НАСЫЩЕННЫЙ РАСТВОР МАЛОРАСТВОРИМОГО ЭЛЕКТРОЛИТА И ИХ РОЛЬ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (В АНАЛИТИКЕ)	75
4.1. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (В АНАЛИТИКЕ)	75
4.2. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	76
4.3. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМОГО СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	76
4.4. УСЛОВИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКОВ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	82
4.4.1. Условие образования осадков.....	82
4.4.2. Дробное осаждение и дробное растворение осадков.....	82
4.4.3. Перевод одних малорастворимых электролитов в другие	83
4.5. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПОСТОРОННИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СИЛЬНЫХ.....	85
4.5.1. Влияние добавок электролита с одноименным ионом	85
4.5.2. Влияние добавок постороннего (индифферентного).....	86
электролита	86
4.6. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПОЛНОТУ ОСАЖДЕНИЯ ОСАДКОВ И ИХ РАСТВОРЕНИЕ	88
4.7. ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ К главе 4	89
4.7.1. Примеры	89
4.7.2. Задачи	96
ГЛАВА 5. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ИХ РОЛЬ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (В АНАЛИТИКЕ)	97
5.1. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ. ПОНЯТИЕ О ПРОТОЛИТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ	97
5.2. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДЕ	101
5.3. ХАРАКТЕРИСТИКА СИЛЫ СЛАБЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ. КОНСТАНТЫ КИСЛОТНОСТИ, ОСНОВНОСТИ И ИХ ПОКАЗАТЕЛИ	104
5.3.1. Константа кислотности и pH растворов слабых кислот	105
5.3.2. Константа основности и pH растворов слабых оснований.....	109

5.4. ГИДРОЛИЗ. КОНСТАНТА И СТЕПЕНЬ ГИДРОЛИЗА. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ pH РАСТВОРОВ СОЛЕЙ, ПОДВЕРГАЮЩИХСЯ ГИДРОЛИЗУ	115
5.4.2. Гидролиз катиона слабого основания	121
5.4.3. Гидролиз соли, содержащей катион слабого основания и анион слабой кислоты	124
5.5. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ (РАСТВОРЫ). ЗНАЧЕНИЯ pH БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ	126
5.5.1. Буферная система, содержащая слабую кислоту и ее соль	127
5.5.2. Буферная система, содержащая слабое основание и его соль	129
5.5.3. Буферная емкость. Использование буферных систем в анализе	130
5.6. ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ К главе 5	
5.6.1. Примеры	131
5.6.2. Задачи	136
ГЛАВА 6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ИХ РОЛЬ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (В АНАЛИТИКЕ).....	137
6.1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ.....	137
6.2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ РЕДОКС-ПАР (РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛЫ, ЭЛЕКТРОДНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ)	138
6.3. ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ (ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА РЕАКЦИИ). НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ.....	145
6.3.1. Потенциал (электродвижущая сила) реакции	145
6.3.2. Направление протекания окислительно-восстановительной реакции.....	152
6.4. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЗНАЧЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ И НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ	154
6.6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ	158
6.6.1. Окислительно-восстановительные реакции в качественном анализе	158
6.6.2. Окислительно-восстановительные реакции в количественном анализе.....	161
6.7. ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ К главе 6	162
6.7.1. Примеры	162
6.7.2. Задачи	165
ГЛАВА 7. РАВНОВЕСИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И ИХ РОЛЬ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (В АНАЛИТИКЕ).....	167
7.1. ВВЕДЕНИЕ.....	167

7.2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСНЫХ (КООРДИНАЦИОННЫХ) СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ	168
7.3. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ И НЕСТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСОВ	178
7.4. УСЛОВНЫЕ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ	182
7.5. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ.....	187
7.6. ТИПЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АНАЛИТИКЕ ..	188
7.7. ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ .	194
7.8. ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ К главе 7	200
7.8.1. Примеры	200
7.9. НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	212
ГЛАВА 8. ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (В АНАЛИТИКЕ)	215
8.1. ВВЕДЕНИЕ.....	215
8.2. РЕАКЦИИ, ОСНОВАННЫЕ НА ОБРАЗОВАНИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ	215
8.3. РЕАКЦИИ БЕЗ УЧАСТИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ	220
8.3.1. Образование окрашенных соединений с открываемыми веществами.....	220
8.3.2. Образование органических соединений, обладающих специфическими свойствами	222
8.3.3. Использование органических соединений в качестве индикаторов в титриметрических методах количественного анализа	223
ГЛАВА 9. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (В АНАЛИТИКЕ).....	223
9.1. НЕКОТОРЫЕ ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ.....	223
9.2. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ	224
9.3. ОСАЖДЕНИЕ И СООСАЖДЕНИЕ	226
9.4. ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (В АНАЛИТИКЕ)	228
9.4.1. Принцип метода жидкостной экстракции	229
9.4.2. Некоторые основные понятия жидкостной экстракции	230
9.4.3. Экстракционное равновесие	231
9.4.4. Влияние различных факторов на процессы экстракции.....	239
9.4.5. Классификация экстракционных систем.....	245
9.4.6. Использование процессов экстракции в фармацевтическом анализе	246

9.5. ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ К главе 9	247
9.5.1. Примеры	247
9.5.2. Задачи	250
ГЛАВА 10. НЕКОТОРЫЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	251
10.1. ХРОМАТОГРАФИЯ, СУЩНОСТЬ МЕТОДА	251
10.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА	252
10.3. АДсорбционная ХРОМАТОГРАФИЯ. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	256
10.4. РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ. БУМАЖНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ (ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ)	264
10.5. ОСАДОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	266
10.6. ПОНЯТИЕ О СИТОВОЙ (ЭКСКЛЮЗИОННОЙ) ХРОМАТОГРАФИИ. ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЯ	268
10.7. ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ К главе 10	270
10.7.1. Примеры	270
10.7.2. Задачи	271
III. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ И АНИОНОВ. ГЛАВА 11. АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ ПО ГРУППАМ. СЕРОВОДОРОДНЫЙ (СУЛЬФИДНЫЙ) АНАЛИЗ КАТИОНОВ	272
11.1. ВВЕДЕНИЕ	272
11.2. РАЗЛИЧНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ КЛАССИФИКАЦИИ КАТИОНОВ ПО ГРУППАМ	273
11.3. СЕРОВОДОРОДНАЯ (СУЛЬФИДНАЯ) КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ ПО ГРУППАМ. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПО СЕРОВОДОРОДНОМУ (СУЛЬФИДНОМУ) МЕТОДУ	276
11.3.1. Сероводородная (сульфидная) классификация катионов по группам	276
ГЛАВА 12. АММИАЧНО-ФОСФАТНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ ПО ГРУППАМ. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПО АММИАЧНО-ФОСФАТНОМУ МЕТОДУ	282
12.1. АММИАЧНО-ФОСФАТНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ ПО ГРУППАМ	282
12.2. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПО АММИАЧНО-ФОСФАТНОМУ МЕТОДУ	283
12.2.1. Анализ смеси катионов первой аналитической группы:	283
12.2.3. Анализ смеси катионов третьей аналитической группы:	288
12.2.5. Анализ смеси катионов пятой аналитической группы:	292
12.2.6. Анализ смеси катионов всех пяти аналитических групп	293

ГЛАВА 13. КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ ПО ГРУППАМ. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПО КИСЛОТНО-ОСНОВНОМУ МЕТОДУ	295
13.1. КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ ПО ГРУППАМ ..	295
13.2. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПО КИСЛОТНО-ОСНОВНОМУ МЕТОДУ.....	298
13.2.1. Анализ смеси катионов первой аналитической группы:	299
13.2.2. Анализ смеси катионов второй аналитической группы:	300
13.2.4. Анализ смеси катионов четвертой аналитической группы:	302
13.2.5. Анализ смеси катионов пятой аналитической группы:	305
13.2.6. Анализ смеси катионов шестой аналитической группы:.....	307
13.2.7. Анализ смеси катионов всех шести аналитических групп	307
ГЛАВА 14. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ,ВТОРОЙ И ТРЕТЬЕЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП	313
14.1. ВВЕДЕНИЕ.....	313
14.2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ ПО КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КЛАССИФИКАЦИИ: Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ ..	314
ГЛАВА 15. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ЧЕТВЕРТОЙ, ПЯТОЙ И ШЕСТОЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП.....	333
15.1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ЧЕТВЕРТОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ ПО КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КЛАССИФИКАЦИИ: Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Cr^{3+}	333
15.3. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ШЕСТОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ ПО КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КЛАССИФИКАЦИИ: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	358
ГЛАВА 16. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АНИОНОВ. АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ ПО ГРУППАМ. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ ПЕРВОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ	373
16.1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ	373
ПО ГРУППАМ.....	373
16.2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ ПЕРВОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, (BO_2^-) , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^-	377
ГЛАВА 17. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АНИОНОВ. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ ВТОРОЙ, ТРЕТЬЕЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП И НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ	402
17.1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ ВТОРОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ: Cl^- , Br^- , I^- , BrO_3^- , CN^- , SCN^- , S^{2-}	402

17.2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ ТРЕТЬЕЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ: NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^-	414
17.3. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ: ТАРТРАТ-, ЦИТРАТ-, БЕНЗОАТ- И САЛИЦИЛАТ-ИОНОВ	422
ГЛАВА 18. МЕТОДЫ АНАЛИЗА СМЕСЕЙ АНИОНОВ РАЗЛИЧНЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП	427
18.1 ВВЕДЕНИЕ	427
18.2. АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ ДРОБНЫМ МЕТОДОМ	427
18.2.1. Предварительные испытания	428
18.2.2. Дробное обнаружение анионов	429
18.3. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ	441
ГЛАВА 19. АНАЛИЗ СМЕСЕЙ КАТИОНОВ И АНИОНОВ (КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА)	443
19.1. ВВЕДЕНИЕ	443
19.2. ПОДГОТОВКА ВЕЩЕСТВА К КАЧЕСТВЕННОМУ ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ	444
19.3. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ И ИСПЫТАНИЯ	445
19.4. ПЕРЕВОД АНАЛИЗИРУЕМОГО ОБРАЗЦА В РАСТВОР	449
(РАСТВОРЕНИЕ)	449
19.5. ОТКРЫТИЕ КАТИОНОВ	453
19.6. ОТКРЫТИЕ АНИОНОВ	453
ГЛАВА 20. ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ	454
20.1. ВВЕДЕНИЕ	455
20.2. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	455
20.2.1. Эмиссионный спектральный анализ	457
20.2.2. Пламенная фотометрия (фотометрия пламени)	459
20.2.4. Инфракрасная спектроскопия	467
20.2.5. Другие оптические методы	524
20.3. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	530
20.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	530
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	531

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Светлой памяти Валерии Косвиной, безвременно ушедшей из жизни, посвящается

Учебник охватывает общие теоретические основы аналитической химии, предусмотренные программой, и качественный анализ. Этим обусловлены последовательность и объем материала, расположение глав и их название. Такое внутреннее ограничение помогло преодолеть главную, по-видимому, трудность при написании учебника - естественное стремление разносторонне, подробно и в деталях охарактеризовать рассматриваемый предмет.

Обращаем внимание на некоторые особенности издания.

Краткий исторический очерк развития аналитической химии (гл. 2) составлен шире по сравнению с его традиционным описанием в известных курсах аналитической химии. По словам А.С. Пушкина, «Уважение к минувшему - вот черта, отделяющая образованность от дикости». Между тем замечательный труд Ф. Сабадвари и А. Робинсона «История аналитической химии» (М.: Мир, 1984) стал уже малодоступным для студентов и преподавателей вузов. С учетом этого обстоятельства составлена указанная глава, в которой, насколько оказалось возможным, учитывалась и основная канва подхода Ф. Сабадвари и А. Робинсона. Правда, пришлось внести ряд уточнений, изменений и добавлений, например, при изложении истории оптических и хроматографических методов анализа и во многих других случаях.

Большое внимание уделено качественному химическому анализу, включая конкретные методики, поскольку частные химические реакции на многие катионы и анионы применяются постоянно, можно сказать - повседневно, в фармацевтическом анализе вообще и в фармакопейном анализе, в частности, для контроля подлинности лекарственных субстанций («активных ингредиентов» по международной терминологии) и компонентов лекарственных форм. Наверное, в настоящее время качественный анализ используется в фармации гораздо чаще, чем в любой иной сфере человеческой деятельности, поэтому представители данной специальности должны основательно владеть им.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

В главе, посвященной применению физических и физикохимических методов в качественном анализе, характеризующие мето-

ды рассматриваются кратко, за исключением раздела «Инфракрасная спектроскопия». Последнее обстоятельство обусловлено следующими причинами. Во-первых, методы ИК-спектроскопии включены в Фармакопеи всех стран в качестве официальных. С их помощью подтверждают подлинность многих лекарственных препаратов, особенно субстанций. Во-вторых, во всех известных курсах обычно излагаются принципы метода и групповые характеристические частоты, но отсутствует систематизированное описание открытия катионов, анионов и представляющих интерес нейтральных веществ по ИК-спектрам. Такое положение сродни ситуации, когда, например, в курсе качественного химического анализа говорилось бы о том, что те или иные катионы и анионы можно открывать с помощью химических реакций, но сами реакции не описывались бы и не изучались. В какой-то мере указанный пробел, по-видимому, устранен. В-третьих, в практике метода нередко допускаются приемы, которые могут привести к неточным результатам, что совершенно неприемлемо в анализе лекарственных препаратов. Например, методику прессования образцов с бромидом калия иногда распространяют на хлоргидраты органических оснований, что недопустимо (следует прессовать их не с бромидом, а с хлоридом калия). Наконец, полнота представленного материала по

применению ИК-спектроскопии в качественном анализе позволяет принять его за основу для соответствующего электива.

Термины «аналитическая химия» и «аналитика» в данной книге принимаются эквивалентными, что специально и неоднократно подчеркивается в названиях глав и в тексте, несмотря на понятную дискуссионность такого подхода. Повторение обоих названий, кажущееся, быть может, даже навязчивым, представляет собой преднамеренный прием, направленный на утверждение в сознании читателя (главным образом студента) привычности, обыденности их равноправного использования, а также того, что слово «аналитика» не есть банальная аббревиатура студенческого лексикона (подобно «органике», «сопромату», «матанализу», «физре» и пр.), а является вполне серьезным термином. Впрочем, возможные терминологические споры на этот счет, как кажется, не стоят того, чтобы затрачивать на них усилия, поскольку они не рожают ничего нового по сути, если и без того ясно, о чем идет речь.

По возможности откорректированы также неточности, встречающиеся иногда в части аналитической литературы при использовании

представлений физической и координационной химии, например при описании выбора стандартного состояния, активности и коэффициентов активности, констант равновесия, электродных потенциалов, в номенклатуре комплексных соединений и т.д.

Список литературы ограничен небольшим числом источников. Указания на другую литературу можно найти в библиографии цитируемых изданий. Начальные главы сопровождаются примерами и задачами, которые прошли многолетнюю «обкатку» при работе со студентами.

Автор выражает благодарность Международной Соросовской образовательной программе в области точных наук за предоставление гранта Соросовского профессора (73-Р), что позволило сосредоточить усилия на первом этапе создания учебника.

Выражаю искреннюю признательность рецензентам за оценку данного труда.

Автор

I. ВВЕДЕНИЕ

«...химия решает за нас секреты терапии, физиологии и патологии; без химии мы бы с трудом брели впотьмах».

«Цель химии состоит не в изготовлении золота и серебра, а в изготовлении лекарств».

Парацельс (1493-1541) - немецкий врач и естествоиспытатель (Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм)

«Химия есть первое и лучшее средство к совершенству врачебной науки».

«Императорский Московский Университет во известие». Августа 10 дня 1758 года

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (АНАЛИТИКА) И ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (АНАЛИТИКИ)

Аналитическая химия, или аналитика, - это раздел химической науки, разрабатывающий на основе фундаментальных законов химии и физики принципиальные методы и приемы качественного и количественного анализа атомного, молекулярного и фазового состава вещества.

Приведенное определение аналитической химии (аналитики) в целом отражает ее содержание, однако среди специалистов существуют и другие, приблизительно эквивалентные дефиниции, стремящиеся уточнить современное понятие рассматриваемого предмета. Так, по определению выдающегося аналитика академика Ю.А. Золотова,

«Аналитическая химия - наука о принципах, методах и средствах определения состава веществ и в известной мере - их химической структуры». Приемлемым представляется и определение аналитической химии, предложенное в 1993 г. на VIII Европейской конференции по аналитической химии (Эдинбург, сентябрь 1993 г.): «Аналитическая химия - это научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, средства и общую методологию получения информации о составе и природе вещества (в пространстве и времени)».

Встречаются и иные интересные определения аналитической химии. Несмотря на порой оживленную дискуссию вокруг словесной характеристики предмета, серьезные недоразумения при этом, как правило, не возникают, поскольку ясно, о чем идет речь. Участники подобных дискуссий стараются найти наиболее корректную и полную формулировку, однако эта цель пока не достигнута, во всяком случае, в той мере, в которой она удовлетворяла бы все заинтересованные стороны. Развивается научная дисциплина, постоянно расширяются сфера ее приложения и используемые средства решения задач - неизбежно изменяются и будут изменяться трактовки самой дисциплины, поэтому дискуссия, по-видимому, будет продолжаться. Да и традиционный термин «аналитическая химия» представляется уже недостаточно полным, так как в настоящее время часто применяют, например, чисто физические или биологические способы и методики. В связи с этим термин «аналитика», не ограничивающий природу используемых методов (математические, физические, химические, биологические), кажется более универсальным.

Касаясь обсуждаемой темы, Ю.А. Золотов отмечает в первой главе книги «Основы аналитической химии» (изданной под его редакцией в 1996 г.): «Как четко определить предмет этой науки, какое место занимает она в системе научного знания, фундаментальная это наука или прикладная, что стимулирует ее развитие - эти и подобные вопросы были предметом многих дискуссий».

В дальнейшем названия «аналитическая химия» и «аналитика» будем условно считать равносильными, несмотря на то, что такая трактовка не представляется бесспорной; однако на чем-то все же целесообразно остановиться, по крайней мере, в учебном курсе.

Под *анализом вещества* подразумевают получение опытным путем данных о химическом составе вещества любыми методами - физическими, химическими, физико-химическими. В формулировке Ю.А. Золотова это определение выглядит следующим образом:

«Под химическим анализом мы понимаем совокупность действий, которые имеют своей целью получение информации о химическом составе объекта».

Следует различать *метод и методику* анализа. *Метод анализа вещества* - это краткое определение принципов, положенных в основу анализа вещества. *Методика анализа* - подробное описание всех условий и операций, которые обеспечивают регламентированные характеристики, в том числе - *правильности и воспроизводимости* результатов анализа. Подробно правильность и воспроизводимость результатов анализа излагаются при описании методов статистической обработки результатов количественного анализа. Здесь же отметим, что правильность анализа характеризует качество анализа, отражающее близость к нулю систематической погрешности результатов анализа, тогда как воспроизводимость анализа показывает степень близости друг к другу результатов отдельных измерений (определений) при анализе пробы того или иного материала.

Современная аналитическая химия (аналитика) включает три раздела: качественный химический анализ, количественный химический анализ и инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа. Выделение инструментальных методов анализа в самостоятельный раздел аналитической химии до некоторой степени условно, поскольку с помощью этих методов решаются задачи как качественного, так и количественного анализа.

Качественный химический анализ - это определение (открытие) химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.

Количественный химический анализ - это определение количественного состава вещества, т.е. установление количества химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе. Можно дать и другое (эквивалентное) определение количественного анализа, отражающее не только его содержание, но и конечный результат, а именно: *количественный анализ вещества* - это экспериментальное определение (измерение) концентрации (количества) химических элементов (соединений) или их форм в анализируемом веществе, выраженное в виде границ *доверительного интервала* или числа с указанием *стандартного отклонения*.

Отметим, что когда речь идет о качественном анализе вещества, то часто предпочитают говорить не «качественное определение», а «открытие» того или иного иона, молекулы, функциональной группы

и др., тогда как при количественном анализе в термине «количественное определение» часто слово «количественное» опускают и говорят не «количественное определение», а просто «определение». В дальнейшем изложении мы также в основном будем придерживаться этой традиции и преимущественно употреблять термины «открытие» и «определение» вместо названий «качественное определение» и «количественное определение» соответственно.

Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа - это методы, основанные на использовании зависимостей между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом.

В аналитической химии (аналитике) проводят элементный (старое название - элементарный), функциональный, молекулярный, фазовый анализ вещества.

Элементный анализ - это качественный и (чаще всего) количественный химический анализ, в результате которого определяют, какие химические элементы и в каких количественных соотношениях входят в состав анализируемого вещества.

Функциональный анализ - это открытие и определение различных функциональных групп, например аминогруппы NH_2 , нитрогруппы NO_2 , карбонильной C=O , карбоксильной COOH , гидроксильной OH , нитрильной CN групп и др.

Молекулярный анализ - открытие молекул и определение молекулярного состава анализируемого вещества, т.е. выяснение того, из каких молекул и в каких количественных соотношениях состоит данный анализируемый объект.

Фазовый анализ - это открытие и определение различных фаз (твердых, жидких, газообразных), входящих в данную анализируемую систему.

Проиллюстрируем сказанное примером. Пусть требуется проанализировать белое мелкокристаллическое вещество, относительно которого можно предположить, что это либо тиоцианат (роданид) аммония NH_4NCS , либо тиокарбамид (тиомочевина) $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, либо смесь обоих соединений. Элементный химический состав этих веществ одинаков и соответствует формуле $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$.

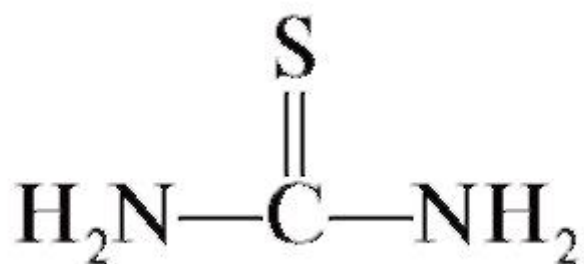
Известно, что в растворах и в расплавах тиокарбамид и тиоцианат аммония способны обратимо переходить друг в друга по схеме:



Например, при плавлении тиокарбамида какая-то его часть превращается в тиоцианат аммония, и, наоборот, при плавлении тиоцианата аммония часть его изомеризуется в тиокарбамид. Именно поэтому обычными способами трудно точно установить температуру плавления чистого тиокарбамида или чистого тиоцианата аммония, так как уже при плавлении осуществляется превращение их друг в друга. Расплав любого из этих веществ всегда содержит примесь другого. Поскольку при длительном хранении обоих соединений даже в кристаллическом состоянии протекание вышеуказанной реакции не исключается (хотя и медленное), то всегда возникает вопрос о наличии примесей в тиокарбамиде или в тиоцианате аммония.

Проведем вначале качественный и количественный элементный анализ рассматриваемого объекта. В результате проведения качественного элементного анализа мы узнаем, что вещество состоит из химических элементов С, Н, N и S, а в результате количественного элементного анализа установим количественное соотношение этих элементов в анализируемой пробе, а именно: состав вещества соответствует формуле $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$. Однако, как уже указывалось выше, такой элементный состав отвечает как тиокарбамиду, так и тиоцианату аммония, либо их смеси. Следовательно, проведение только элементного анализа недостаточно для того, чтобы сделать однозначный вывод о природе анализируемого вещества - это может быть либо тиокарбамид, либо тиоцианат аммония, либо их смесь.

Проведем далее качественный функциональный анализ (например, изучим инфракрасный спектр поглощения анализируемого образца в области от 400 до 4000 см^{-1}). Этот анализ позволит сделать вывод о том, какие функциональные группы содержатся в анализируемом веществе. Если оно представляет собой чистый кристаллический тиокарбамид, структурную формулу которого можно представить в виде



то в результате проведения функционального анализа будет обнаружено наличие в образце групп S=C и NH₂. Если же оно состоит из чистого тиоцианата аммония NH₄NCS, содержащего катион аммония NH₄⁺ и тиоцианат-анион (роданид-анион) NCS⁻, то в результате проведения функционального анализа в веществе будут обнаружены эти ионы. Если же анализируемые кристаллы представляют собой смесь тиокарбамида и тиоцианата аммония, то в результате проведения качественного функционального анализа будут обнаружены все четыре группы: S=C, NH₂, NH₄⁺ и NCS⁻. Однако при этом еще нельзя сказать о том, в каком количественном соотношении содержатся оба соединения в анализируемом объекте.

Проведем тепе Pб какими-либо методами количественный молекулярный анализ данного объекта. В результате установим, каково количественное содержание и тиокарбамида, и тиоцианата аммония в анализируемой пробе, и, таким образом, можем сделать окончательный вывод о химическом составе проанализированного объекта.

На основе методов аналитической химии (аналитики) осуществляется *фармацевтический анализ* - определение качества лекарств и лекарственных средств, изготавливаемых промышленностью и аптеками. Фармацевтический анализ включает: *анализ лекарственных препаратов, лекарственного сырья, контроль производства лекарств, токсикологический анализ (определение содержания токсических веществ) в объектах растительного и животного происхождения, судебно-химический анализ*. Фармацевтический анализ обычно проводится в контрольно-аналитических лабораториях институтов, химико-фармацевтических заводов, фабрик и т.д. Для контроля качества лекарственных средств используют *фармакопейные методы анализа*, т.е. методы, описанные в утвержденных обычно на государственном уровне *Фармакопейных статьях* или включенные в *Государственную фармакопею* - сборник обязательных общегосударственных стандартов и положений, нормирующих качество лекарственных средств. Развитые страны имеют свои собственные Фармакопеи.

Любая *лекарственная субстанция* (исходное фармакологически активное вещество для приготовления лечебных средств) и любая *лекарственная форма* (порошки, таблетки, драже, капсулы, растворы, суппозитории и др.), каждый лекарственный препарат не могут быть допущены для практического использования, если для них не разработаны соответствующие методики качественного (*определение подлинности*) и количественного анализа, причем как для фармакологически активных веществ, содержащихся в лекарственных формах, так и для вспомогательных веществ, наполнителей, растворителей и др. Эти аналитические методики тщательно отрабатываются в каждом конкретном случае, многократно проверяются, включаются в Фармакопейную статью, которая после детальной экспертизы и одобрения (в России - Фармакопейным государственным комитетом, в США - Фармакопейной конвенцией и т.д.) является обязательной для всех учреждений на любом этапе производства, хранения, реализации и практического применения лекарственного средства. Таким образом, фармакопейный анализ - это контроль качества лекарственного сырья, субстанций, лекарственных форм, проводимый в соответствии с требованиями Фармакопеи или отдельных Фармакопейных статей, не включенных в Фармакопеи.

По *величине навески* анализируемой пробы методы анализа подразделяют на *макро-, полумикро-, микро-, ультра- и субмикроанализ*. В табл. 1.1 представлены числовые значения массы и объема навески, отвечающие этим методам.

Таблица 1.1. Характеристика методов анализа по величине навески

Метод анализа	Масса навески,г	Объем, мл
Макроанализ (грамм-метод)	1-10	10-100
Полумикроанализ (сантиграмм-метод)	0,05-0,5	1-10
Микроанализ (миллиграмм-метод)	10 ⁻³ -10 ⁻⁶	10 ⁻¹ -10 ⁻⁴
Ультрамикроанализ (микрограмм-метод)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁹	10 ⁻⁴ -10 ⁻⁶
Субмикроанализ (нанограмм-метод)	10 ⁻⁹ -10 ⁻¹²	10 ⁻⁷ -10 ⁻¹⁰

Данные табл. 1.1 соответствуют рекомендациям секции аналитической химии Международного союза по чистой и прикладной химии (1955). Количественные границы, разделяющие методы анализа в зависимости от величины навески, достаточно условны и различными исследователями определяются неодинаково. Так, например, в «Руководстве по аналитической химии», написанном коллективом немецких авторов (Лейпциг, 1971; русский перевод - М.: Мир, 1975), даются несколько иные величины, а именно: макроанализ - масса вещества больше 0,1 г, полумикроанализ - 10^{-2} - 10^{-1} г, микроанализ - 10^{-3} - 10^{-2} г, ультрамикроанализ - 10^{-6} г, субмикроанализ (нанограммовая навеска) - 10^{-9} г. Однако обычно из-за такой терминологической неопределенности никакие недоразумения не возникают, если ясно, о чем идет речь.

Капельный анализ - анализ, основанный на изучении продуктов реакции, образующихся при смешивании одной капли реагента с одной каплей исследуемого раствора. Капельный анализ проводят на поверхности стеклянной, фарфоровой или пластмассовой пластинки, на бумаге (иногда пропитанной подходящим реагентом, который дает окрашенные продукты с компонентами капли анализируемого раствора, наносимой на эту бумагу), в микрогазовой камере.

Разновидностью капельного анализа является *бесстружковый* метод анализа, при котором каплю реагента наносят непосредственно на поверхность анализируемого образца (например, сплава) и исследуют состав продуктов реакции между компонентами капли раствора и поверхностью образца. При таком подходе не требуется снимать с образца металлическую стружку и подвергать ее анализу.

В дальнейшем в соответствующих главах разделы современной аналитической химии будут рассмотрены с той степенью полноты, которая отвечает поставленным задачам. Здесь же мы ограничимся лишь краткой предварительной характеристикой общего содержания основных разделов аналитической химии.

Качественный химический анализ включает *дробный* и *систематический* анализ. *Дробный анализ* - обнаружение иона или вещества в анализируемой пробе с помощью *специфического* реагента в присутствии всех компонентов пробы. *Систематический анализ* предусматривает разделение смеси анализируемых ионов по аналитическим группам с последующим обнаружением каждого иона. Существуют различные аналитические классификации катионов по группам - *сульфидная (сероводородная), аммиачно-фосфатная, кислотнo-основная*. Каждая классификация основана на химических свойствах катионов, связана с положением соответствующих элементов в периодической системе и их электронным строением.

Также известны и различные аналитические классификации анионов по группам - по способности к образованию малорастворимых соединений, по окислительно-восстановительным свойствам.

Любая аналитическая классификация катионов или анионов ограничена. Не существует такой аналитической классификации, которая включала бы все катионы или все анионы.

Качественный анализ органических веществ также чаще всего проводят с использованием групповых реагентов и реакций на соответствующие функциональные группы.

В современном качественном анализе широко используются неорганические и органические реагенты, методы экстракции, хроматографии, спектроскопии, электрохимии и др.

Количественный химический анализ включает *гравиметрические* (весовые) и *титриметрические* (объемные) методы. Подробно эти методы рассматриваются в курсе количественного химического анализа.

Инструментальные (физико-химические и физические) методы анализа включают *оптические, хроматографические, электрохимические* и некоторые другие (например, радиометрические, термические, масс-спектрометрические, кинетические, ультразвуковые и др.). Этот раздел изучается в курсе инструментальных методов анализа.

1.2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ ВЕЩЕСТВ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

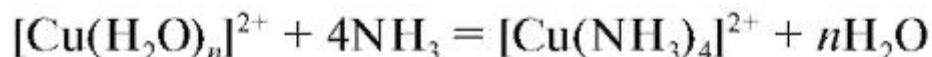
При проведении качественного и количественного анализа используют *аналитические признаки веществ и аналитические реакции*.

Аналитические признаки - такие свойства анализируемого вещества или продуктов его превращения, которые позволяют судить о наличии в нем тех или иных компонентов. *Характерные аналитические признаки* - цвет, запах, угол вращения плоскости поляризации света, радиоактивность, способность к взаимодействию с электромагнитным излучением (например, наличие характеристических полос в ИК-спектрах поглощения или максимумов в спектрах поглощения в видимой и УФ-области спектра) и др.

Аналитическая реакция - химическое превращение анализируемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками. В качестве аналитических реакций чаще всего используют реакции образования окрашенных соединений, выделение или растворение осадков, газов, образование кристаллов характерной формы, окрашивание пламени газовой горелки, образование соединений, люминесцирующих в растворах. На результаты проведения аналитических реакций влияют температура, концентрация растворов, pH среды, присутствие других веществ (мешающих, маскирующих, катализирующих процессы).

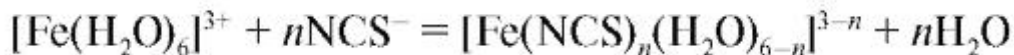
Проиллюстрируем сказанное некоторыми примерами.

Образование окрашенных соединений. Ионы меди Cu^{2+} в водных растворах, в которых они существуют в форме аквакомплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$, при взаимодействии с аммиаком образуют растворимый комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ яркого сине-голубого цвета, окрашивающий раствор в тот же цвет:



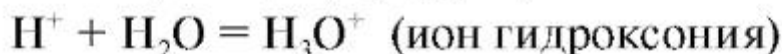
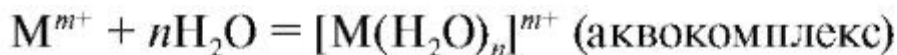
С помощью этой реакции можно идентифицировать ионы меди Cu^{2+} в водных растворах.

Если в водном растворе присутствуют ионы трехвалентного железа Fe^{3+} (также в форме аквакомплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$), то при введении тиоцианат-ионов (роданид-ионов) NCS^- раствор окрашивается в красный цвет вследствие образования комплексов $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$:



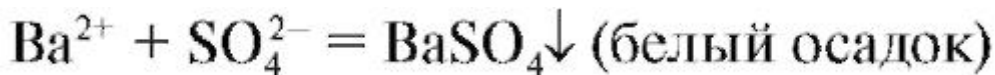
где $n < 6$. При этом, в зависимости от отношения концентраций $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и NCS^- , образуется равновесная смесь комплексов с $n = 1; 2; 3; 4; 5; 6$. Все они окрашены в красный цвет. Эта реакция используется для открытия ионов железа(III).

Заметим, что индивидуальные многозарядные ионы, например Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} и т.д., так же, как и ионы водорода H^+ (т.е. протоны - ядра атома водорода), в водных растворах в обычных условиях существовать не могут, так как они термодинамически неустойчивы и взаимодействуют с молекулами воды или с другими частицами с образованием аквакомплексов (или комплексов иного состава):



В дальнейшем для краткости в химических уравнениях не всегда будем указывать молекулы воды, входящие в состав аквакомплексов, помня, однако, что на самом деле в реакциях в растворах участвуют соответствующие комплексы, а не «голые» катионы металлов или водорода. Так, для простоты будем писать H^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} и т.д. вместо более правильного H_3O^+ , $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ соответственно и т.д.

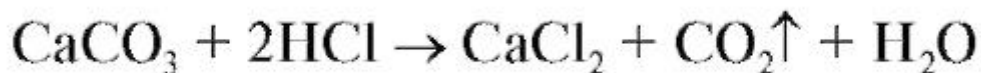
Выделение или растворение осадков. Ионы Ba^{2+} , присутствующие в водном растворе, можно осадить, прибавляя раствор, содержащий сульфат-ионы SO_4^{2-} , в форме малорастворимого белого осадка сульфата бария:



Аналогичная картина наблюдается при осаждении ионов кальция Ca^{2+} растворимыми карбонатами:

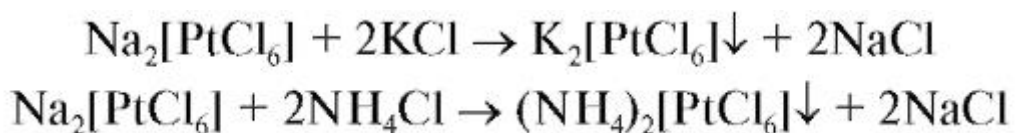


Белый осадок карбоната кальция растворяется при действии кислот, например, по схеме:



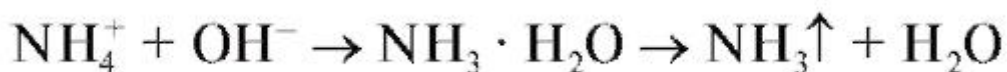
При этом выделяется газообразный диоксид углерода.

Хлороплатинат-ионы $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ образуют осадки желтого цвета при прибавлении раствора, содержащего катионы калия K^+ или аммония NH_4^+ . Если на раствор хлороплатината натрия $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ (эта соль довольно хорошо растворима в воде) подействовать раствором хлорида калия KCl или хлорида аммония NH_4Cl , то выпадают желтые осадки гексахлороплатината калия $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ или аммония $\text{NH}_4[\text{PtCl}_6]$ соответственно (эти соли малорастворимы в воде):



Реакции с выделением газов (газовыделительные реакции). Выше уже приводилась реакция растворения карбоната кальция в кислотах, при которой выделяется газообразный диоксид углерода. Укажем еще на некоторые газовыделительные реакции.

Если к раствору какой-либо соли аммония прибавить щелочь, то выделяется газообразный аммиак, что можно легко определить по запаху или по посинению влажной красной лакмусовой бумаги:



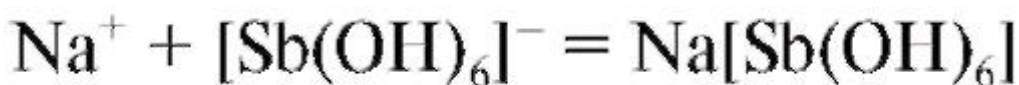
Эта реакция используется как в качественном, так и в количественном анализе.

Сульфиды при действии кислот выделяют газообразный сероводород:



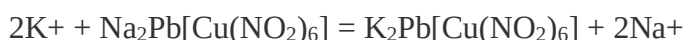
что легко ощущается по специфическому запаху сероводорода.

Образование кристаллов характерной формы (микрористаллоскопические реакции). Ионы натрия Na^+ в капле раствора при взаимодействии с гексагидроксостибат(V)-ионами $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ образуют белые кристаллы гексагидроксостибата(V) натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ характерной формы:



Форма кристаллов хорошо видна при рассмотрении их под микроскопом. Эта реакция используется в качественном анализе для открытия катионов натрия.

Ионы калия K^+ при реакции в нейтральных или уксуснокислых растворах с растворимым гексанитрокупратом(II) натрия и свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ образуют черные (или коричневые) кристаллы гексанитрокупрата(II) калия и свинца $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ характерной кубической формы, которые также можно увидеть при рассмотрении под микроскопом. Реакция протекает по схеме:



Она применяется в качественном анализе для открытия катионов калия.

Микрористаллоскопический анализ впервые ввел в аналитическую практику в 1794-1798 гг. член Петербургской Академии наук Т.Е. Ловиц.

Окрашивание пламени газовой горелки. При внесении соединений некоторых металлов в пламя газовой горелки наблюдается окрашивание пламени в тот или иной цвет в зависимости от природы металла. Так, соли лития окрашивают пламя в карминово-красный цвет, соли натрия - в желтый, соли калия - в фиолетовый, соли кальция - в кирпично-красный, соли бария - в желто-зеленый и т.д. Это явление можно объяснить следующим образом. При введении в пламя газовой горелки соединения данного металла (например, его соли) это соединение разлагается. Атомы металла, образующиеся при термическом разложении соединения, при высокой температуре пламени газовой горелки термически возбуждаются, т.е., поглощая определенную порцию тепловой энергии, переходят в какое-то возбужденное электронное состояние, обладающее большей энергией по сравнению с невозбужденным (основным) состоянием. Время жизни

возбужденных электронных состояний атомов ничтожно мало (очень малые доли секунды), так что атомы практически мгновенно возвращаются в невозбужденное (основное) состояние, испуская поглощенную энергию в виде светового излучения с той или иной длиной волны, зависящей от разности энергии между возбужденным и основным энергетическими уровнями атома. Для атомов разных металлов эта разность энергий неодинакова и соответствует световому излучению определенной длины волны. Если это излучение лежит в видимой области спектра (в красной, желтой, зеленой или какой-то другой ее части), то человеческий глаз фиксирует ту или иную окраску пламени горелки. Окрашивание пламени происходит кратковременно, так как атомы металла уносятся с газообразными продуктами горения.

Окрашивание пламени газовой горелки соединениями металлов используется в качественном анализе для открытия катионов металлов, дающих излучение в видимой области спектра.

В табл. 1.2 приведены примеры окрашивания пламени горелки некоторыми элементами.

Образование соединений, люминесцирующих в растворах. Иногда в качественном или количественном анализе проводят аналитические реакции, продукты которых обладают свойством люминесценции в растворах, т.е. при облучении их светом в ультрафиолетовой или видимой области спектра (возбуждающее облучение) они испускают световое излучение в видимой области спектра с несколько большей длиной волны по сравнению с возбуждающим облучением. Визуально это наблюдается как окрашенное свечение раствора, в котором проведена люминесцентная аналитическая реакция.

Таблица 1.2. Окрашивание пламени соединениями некоторых элементов

Элемент	Цвет пламени
Литий	Карминово-красный
Натрий	Желтый
Калий	Фиолетовый
Рубидий	Розово-фиолетовый
Цезий	Розово-фиолетовый
Кальций	Кирпично-красный
Стронций	Карминово-красный
Барий	Желто-зеленый
Бор	Зеленый
Индий	Сине-фиолетовый
Таллий	Изумрудно-зеленый
Свинец	Бледно-синий

Мышьяк	Бледно-синий
Сурма	Бледно-синий
Селен	Бледно-синий
Теллур	Изумрудно-зеленый
Медь	Зеленый, голубой
Молибден	Желто-зеленый

Так, при взаимодействии катиона лития Li^+ с 8-оксихинолином или уранилацетатом цинка образуются продукты реакции, обладающие соответственно голубой и зеленой люминесценцией. При реакции катионов натрия Na^+ с уранилацетатом цинка в уксуснокислой среде развивается желто-зеленая люминесценция. Подобных реакций известно много.

Различные вещества люминесцируют в той или иной части видимой области спектра, т.е. их излучение люминесценции селективно - окрашено по-разному. По характеру окраски (желтая, зеленая и т.д.) судят о присутствии в растворе соответствующего соединения, а по интенсивности излучения люминесценции делают вывод о количественном содержании этого соединения в растворе.

В некоторых случаях, напротив, используют гашение люминесценции. Например, люминесцентное свечение ацетата уранила исчезает (гасится) в присутствии хлорид-, бромидили иодид-анионов (Cl^- , Br^- , I^-), что можно использовать для открытия этих анионов.

Люминесценция может активироваться и вследствие протекания определенных химических процессов. В этих случаях ее называют *хемилюминесценцией*. Так, люминол (3-аминофталгидразид) в щелочных растворах в присутствии пероксида водорода H_2O_2 генерирует яркую хемилюминесценцию, усиливающуюся под воздействием катализаторов (соли меди, марганца, железа, кобальта и др.). Хемилюминесцентные реакции также используются в химическом анализе.

1.3. ТИПЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ

Аналитические реакции и аналитические реагенты часто подразделяют на *специфические* (специфичные, характерные), *селективные* (избирательные), *групповые*.

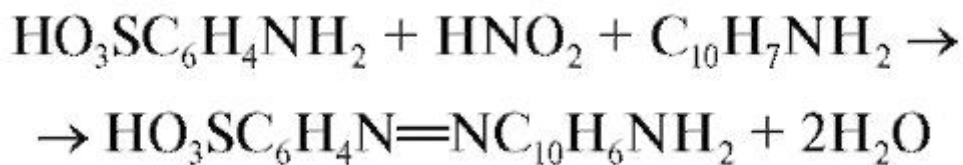
Специфические реагенты и реакции позволяют обнаруживать данное вещество или данный ион в присутствии других веществ или ионов.

Так, например, если в растворе присутствует молекулярный иод I_2 (точнее - трийодид-ион I_3^-), то при прибавлении свежеприготовленного водного раствора крахмала исходный раствор окрашивается в синий цвет. Процесс обратимый; при исчезновении в растворе молекулярного иода (например, при его окислении до иодид-ионов I^-) синяя окраска также исчезает, и раствор обесцвечивается. Эта реакция широко используется в качественном и количественном химическом анализе. Впервые ее описал в 1815 г. немецкий химик Ф. Штрёмейер.

Синее окрашивание раствора крахмала в присутствии иода (трийодид-ионов; чистый молекулярный иод I_2 при отсутствии иодионов I^- не окрашивает крахмал) объясняют

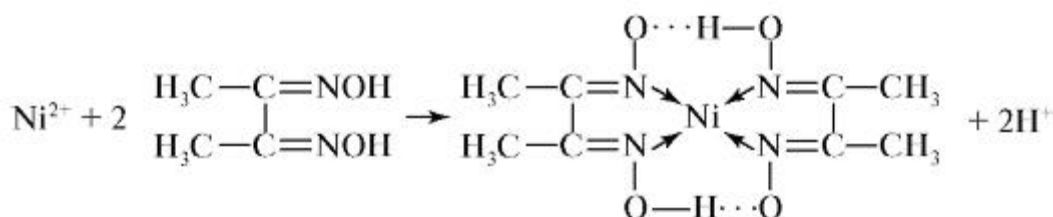
образованием адсорбционного комплекса между коллоидными макромолекулами крахмала (фракциями неразветвленной амилозы) и триодид-ионами.

Специфическим реагентом на нитрит-ионы NO_2^- является реактив Грисса-Илошвая (смесь а-нафтиламина $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ и сульфаниловой кислоты $\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$), с которым нитрит-ион (обычно в присутствии уксусной кислоты) образует азокраситель $\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2$ красного цвета:



Смесь а-нафтиламина с сульфаниловой кислотой в качестве специфического реагента на нитриты была впервые предложена в 1879 г. немецким химиком П. Гриссом. Позднее эта реакция изучалась венгерским химиком Л. Илошваем. В современной аналитической химии указанную смесь обычно называют «реагент (реагент) Грисса- Илошвая» или просто «реагент Грисса», а соответствующую реакцию - «реакцией Грисса-Илошвая» или «реакцией Грисса». Вместо а-нафтиламина применяют также нафтолы.

В качестве специфического реагента на ионы никеля Ni^{2+} используют реактив Чугаева - диметилглиоксим, который в присутствии катионов Ni^{2+} в аммиачной среде образует малорастворимый в воде комплекс красного цвета - бисдиметилглиоксимат никеля(II), который традиционно называют никельдиметилглиоксимом:



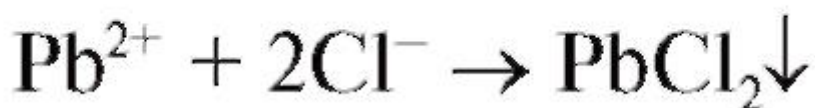
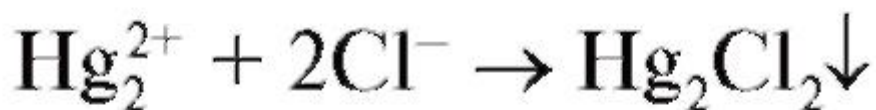
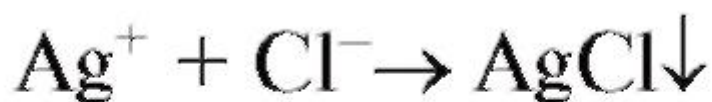
Диметилглиоксим как специфический и очень чувствительный реагент на ионы никеля Ni^{2+} был впервые предложен русским химиком Л.А. Чугаевым в 1905 г. и назван впоследствии его именем («реагент Чугаева»).

Специфических аналитических реагентов и реакций известно мало.

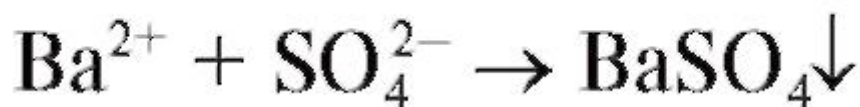
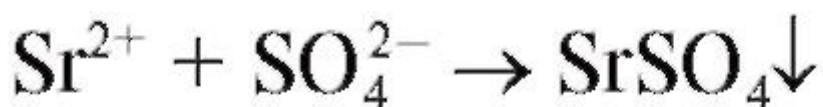
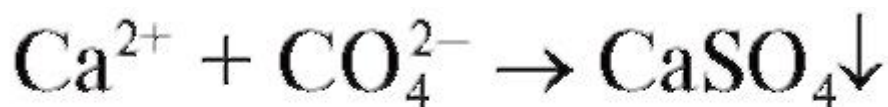
Селективные реагенты и реакции позволяют обнаруживать несколько веществ или ионов. Таких реагентов и реакций известно значительно больше, чем специфических.

Групповые реагенты и реакции (частный случай селективных) позволяют обнаруживать ионы определенной аналитической группы.

Так, например, хлороводородная кислота HCl и растворимые в воде хлориды (NaCl , KCl , NH_4Cl и т.д.) являются групповыми реагентами на группу катионов, состоящую из ионов одновалентного серебра Ag^+ , «одновалентной» ртути Hg_2^{2+} и двухвалентного свинца Pb^{2+} . Точнее говоря, в роли группового реагента здесь выступают хлорид-ионы Cl^- , образующие с указанными катионами металлов малорастворимые в воде белые осадки хлоридов этих катионов:



Аналогично серная кислота H_2SO_4 и растворимые сульфаты (Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и т.д.) являются групповыми реагентами на группу двухвалентных катионов кальция Ca^{2+} , стронция Sr^{2+} и бария Ba^{2+} . С указанными катионами сульфат-анион SO_4^{2-} (собственно групповой реагент) дает малорастворимые в воде сульфаты, выпадающие в виде белых осадков:



Существуют групповые реагенты и для других групп катионов и анионов.

1.4. ХАРАКТЕРИСТИКА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

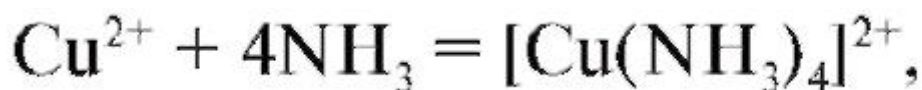
Аналитические реагенты и аналитические реакции позволяют обнаруживать определяемое вещество в анализируемом растворе только тогда, когда это вещество содержится в растворе при достаточной концентрации, превышающей некоторый минимальный предел.

Если концентрация определяемого вещества ниже этого предела, то и концентрация продуктов аналитической реакции окажется настолько незначительной, что их невозможно будет определить аналитическими методами. Указанный минимальный концентрационный предел неодинаков для разных аналитических реакций, что обуславливает их чувствительность.

Чувствительность аналитических реакций определяет возможность обнаружения вещества (ионов, молекул) в растворе. Она характеризуется *предельным разбавлением* V_{lim} , *предельной концентрацией* c_{lim} (или c_{min}), *минимальным объемом предельно разбавленного раствора* V_{min} , *пределом обнаружения (открываемым минимумом)* t , *показателем чувствительности* pc_{lim} .

Предельное разбавление V_{lim} - максимальный объем раствора, в котором может быть однозначно (больше чем в 50 опытах из 100) обнаружен 1 г данного вещества с помощью данной аналитической реакции. Предельное разбавление выражается в мл/г.

Так, например, при реакции ионов меди Cu^{2+} с аммиаком в водном растворе



при которой образуется окрашенный ярко-синий аммиачный комплекс меди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, предельное разбавление иона равно 250 000 мл/г, ($V_{\text{lim}} = 2,5 \cdot 10^5$ мл/г), т.е. ионы Cu^{2+} можно открыть с помощью этой реакции в растворе, содержащем 1 г меди(II) в 250 000 мл воды. В растворе, в котором содержится менее 1 г меди(II) в 250 000 мл воды, обнаружить эти катионы приведенной выше аналитической реакцией невозможно.

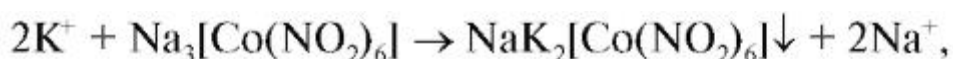
Предельная концентрация c_{lim} (C_{min}) - наименьшая концентрация, при которой определяемое вещество может быть обнаружено в растворе данной аналитической реакцией. Предельная концентрация выражается в г/мл.

Предельная концентрация и предельное разбавление связаны соотношением

$$c_{\text{lim}} = 1/V_{\text{lim}}.$$

Иногда (особенно в старой литературе) предельную концентрацию называют *чувствительностью реакции* и выражают в мкг/мл.

Так, например, ионы калия K^+ в водном растворе открывают аналитической реакцией с гексанитрокобальтатом(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$



при которой выделяется малорастворимый в воде кристаллический желтый осадок комплекса $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Предельная концентрация ионов калия K^+ при этой аналитической реакции равна $c_{\text{lim}} = 10^{-5}$ г/мл, т.е. ион калия нельзя открыть указанной реакцией, если его содержание составляет меньше 10^{-5} г в 1 мл анализируемого раствора.

Минимальный объем предельно разбавленного раствора V_{min} - наименьший объем анализируемого раствора, необходимый для обнаружения открываемого вещества данной аналитической реакцией. Выражается в миллилитрах (мл).

Так, минимальный объем предельно разбавленного раствора при открытии ионов меди(II) в виде аммиачного комплекса (см. реакцию, приведенную выше) равен $V_{\text{min}} = 0,05$ мл при $c_{\text{lim}} = 4 \cdot 10^{-6}$ г/мл. Это означает, что в объеме предельно разбавленного раствора, меньшем 0,05 мл, нельзя открыть ионы Cu^{2+} реакцией с аммиаком.

Предел обнаружения (открываемый минимум) m (в мкг) - наименьшая масса определяемого вещества, однозначно открываемого данной аналитической реакцией в минимальном объеме предельно разбавленного раствора. Выражается в мкг ($1 \text{ мкг} = 10^{-6}$ г), иногда обозначаемых греческой буквой γ (гамма): $1 \text{ мкг} = 1\gamma$.

Нетрудно видеть, что

$$m = c_{\text{lim}} V_{\text{min}} \cdot 10^6 = V_{\text{min}} \cdot 10^6 / V_{\text{lim}}.$$

Так, предел обнаружения (открываемый минимум) ионов меди(II) в виде аммиачного комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ при предельной концентрации ионов Cu $c_{\text{lim}} = 4 \cdot 10^{-6}$ г/мл и минимальном объеме предельно разбавленного раствора $V_{\text{min}} = 0,05$ мл равен:

$$m = c_{\text{lim}} V_{\text{min}} \cdot 10^6 = 4 \cdot 10^{-6} \cdot 0,05 \cdot 10^6 = 0,2 \text{ мкг} = 0,2\gamma.$$

Это означает, что если масса ионов меди(II), содержащаяся в 0,05 мл предельно разбавленного раствора при концентрации $4 \cdot 10^{-6}$ г/мл, меньше 0,2 мкг, то невозможно открыть эти ионы указанной аналитической реакцией.

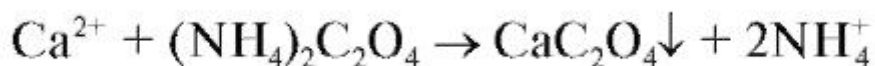
Показатель чувствительности аналитической реакции определяется как

$$pc_{lim} = -lgc_{lim} = -lg(1/V_{lim}) = lgV_{lim}.$$

Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше ее открываемый минимум, минимальный объем предельно разбавленного раствора и чем больше предельное разбавление.

Чувствительность аналитической реакции зависит от природы открываемого вещества и аналитического реагента, температуры, pH среды, присутствия других (особенно мешающих) веществ.

Заметим, что в отечественной Государственной Фармакопее чувствительность фармакопейных аналитических реакций обычно характеризуют, указывая *предельную чувствительность реакции* (в мг или мкг) в 1 мл раствора, т.е. приводя, в сущности, значение c_{lim} в мг/мл или в мкг/мл. Так, например, чувствительность открытия катионов кальция Ca^{2+} реакцией с оксалатом аммония



характеризуется фразой: «Предельная чувствительность реакции 0,0035 мг (3,5 мкг) кальций-иона в 1 мл раствора». Это означает, что $c_{lim} = 3,5$ мкг/мл = $3,5 \cdot 10^{-6}$ г/мл, $V_{lim} = 1/c_{lim} = 1/(3,5 \cdot 10^{-6}) = 2,9 \cdot 10^5$ мл/г.

1.5. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦА К АНАЛИЗУ

1.5.1. Отбор средней пробы

Объекты качественного и количественного анализа могут представлять собой как однородные (однофазные) газообразные, жидкие или твердые вещества, так и гетерогенные смеси, например, несколько твердых фаз, твердых и жидких (суспензии, мази, пасты и т.д.), жидких (эмульсии). Для проведения анализа отбирают определенное количество анализируемого материала - *пробу*.

Проба - часть анализируемого материала, представительно отражающая его химический состав. В отдельных случаях в качестве пробы используют весь анализируемый материал. В зависимости от решаемой задачи проба должна представительно отражать средний состав всего анализируемого материала или определенной его части (фазы, слоя и т.д.).

Для однородных объектов анализа, состоящих из одной фазы, при отборе пробы можно ограничиться взятием некоторого количества материала, необходимого для проведения анализа, из любой части анализируемого объекта.

При анализе неоднородных гетерогенных смесей необходимо отбирать *среднюю пробу*, из которой затем берут *аналитическую пробу* меньшей массы (объема). Из аналитической пробы для проведения

анализа отбирают *аналитическую навеску* - определенную часть пробы, используемую при выполнении единичного определения. В отдельных случаях в качестве аналитической навески используют всю пробу.

Средняя проба - это небольшая представительная часть вещества, состав и свойства которой идентичны составу и свойствам всей массы анализируемого вещества.

Способ отбора средней пробы зависит от природы анализируемого вещества, его агрегатного состояния, однородности. Не существует такой методики отбора пробы, которая была бы универсальной и пригодной для всех анализируемых материалов.

Во многих случаях способы отбора пробы для анализа регламентируются соответствующей нормативной документацией (НД). Так, для проведения анализа субстанций лекарственных веществ, лекарственного сырья, различных лекарственных форм (капли глазные, гранулы, инъекционные лекарственные формы, капсулы, мази, настои и отвары, настойки, порошки, сиропы, суспензии, таблетки, экстракты, эмульсии и др.) разработаны специальные приемы и методики подготовки образца к анализу и отбору проб, регламентируемые требованиями общих и частных Фармакопейных статей и другой НД.

Например, для определения содержания лекарственных веществ в таблетках в общем случае отбирают не менее 20 таблеток, совместно растирают их и полученный порошок подвергают анализу.

При анализе сухого растительного лекарственного сырья (листья, травы, цветки, плоды, семена, кора, корни, корневища и др.) первоначально отбирают три пробы (точечные пробы), примерно одинаковые по массе: сверху, снизу и из середины массы сырья. Эти три точечные пробы осторожно перемешивают и получают объединенную пробу, из которой затем отбирают среднюю пробу с использованием обычно метода квартования (см. ниже). Масса средней пробы для сухого растительного лекарственного сырья может колебаться, в зависимости от его природы, от нескольких десятков до нескольких сотен или даже тысяч граммов. Из средней пробы отбирают меньшую по массе аналитическую пробу (обычно методом квартования), части которой и подвергают анализу. Так, для определения содержания аскорбиновой кислоты (витамин С) в сухих плодах шиповника аналитическую пробу (отобранные сухие плоды шиповника) грубо измельчают, отбирают 20 г полу-

ченной массы, растирают в фарфоровой ступке вместе с 5 г стеклянного порошка и подвергают дальнейшему анализу.

При подготовке к анализу образцов одной из разновидностей лекарственного сырья - высушенных цветков василька синего - аналитическую пробу измельчают до размеров частиц, проходящих через сито с отверстиями диаметром 1 мм. Из полученного порошка отбирают около 0,3 г вещества и подвергают дальнейшему анализу.

Помимо специфических приемов и методик отбора средней пробы используют и некоторые общие подходы к отбору проб, для чего часто применяют различные пробоотборники, дозаторы и т.д.

Отбор пробы жидкости. Перед отбором пробы жидкость тщательно перемешивают, после чего отбирают часть ее, необходимую для проведения анализа.

Отбор пробы твердого вещества. Перед отбором пробы твердого вещества проводят предварительное визуальное исследование анализируемого материала для определения его цвета, степени однородности, вероятного числа составляющих компонентов, формы и величины частиц и т.д. При этом используют лупу, микроскоп и другие приборы и инструменты.

Отбор пробы однородного твердого вещества. Твердое вещество *однородно*, если оно состоит из частиц, одинаковых по размеру и химическому составу. В этом случае

отбирают часть анализируемого вещества, измельчают его (в ступке или на шаровой мельнице), растирая в однородный порошок, и подвергают анализу.

Отбор пробы неоднородного твердого вещества. Твердое вещество неоднородно, если оно состоит из частиц, различных по размерам и химическому составу. В этом случае отбор пробы включает три последовательные операции: измельчение анализируемого материала, просеивание измельченных частиц через сита с определенными размерами отверстий и деление полученного порошка на части, из которых отбирается масса вещества, необходимая для проведения анализа.

Измельчение исходного материала проводят в ступках или в специальных шаровых мельницах.

Просеивание измельченных частиц проводят с использованием сит (например, шелковых или капроновых), различающихся размерами отверстий (круглых, квадратных, многоугольных), через которые просеиваются измельченные частицы. В фармацевтическом анализе по степени измельченности частиц порошки подразделяют

на крупные, среднекрупные, среднемелкие, мелкие, мельчайшие, наимельчайшие. Если степень измельченности частиц (порошков) не указана, то подразумевается, что размеры частиц не превышают в поперечнике 0,150 мм.

В табл. 1.3 охарактеризованы (в соответствии с требованиями Государственной фармакопеи) материалы, из которых готовятся сита, с указанием размеров отверстий сит и их формы для просеивания порошков различной степени измельченности.

Таблица 1.3. Классификация измельченных порошков и характеристика сит (согласно Государственной Фармакопее СССР, XI издание, выпуск 2, 1990 г.)

Степень измельченности	Материал, из которого изготовлено сито	Номинальный размер отверстий, мм	Форма отверстий
Крупный	Полотна решетные	$2,0 \pm 0,070$ $1,0 \pm 0,070$ $0,5 \pm 0,050$	Круглые Круглые Круглые
	Сетка тканая	$1,898 \pm 0,171$ $0,990 \pm 0,089$ $0,472 \pm 0,043$	Квадратные Квадратные Квадратные
Среднекрупный	Шелк	$0,310 \pm 0,040$ $0,300 \pm 0,040$ $0,250 \pm 0,035$	Многоугольные Многоугольные Многоугольные
	Капрон	$0,329 \pm 0,032$ $0,294 \pm 0,031$	Квадратные Квадратные
Среднемелкий	Шелк	$0,200 \pm 0,030$	Многоугольные
	Капрон	$0,219 \pm 0,022$ $0,195 \pm 0,021$	Квадратные Квадратные
Мелкий	Шелк	$0,160 \pm 0,025$ $0,150 \pm 0,025$	Многоугольные Многоугольные

	Капрон	$0,156 \pm 0,016$ $0,143 \pm 0,015$	Квадратные Квадратные
Мельчайший	Шелк	$0,120 \pm 0,020$	Многоугольные
	Капрон	$0,122 \pm 0,013$	Квадратные
Наимельчайший	Шелк	$0,090 \pm 0,015$ $0,065 \pm 0,015$	Многоугольные Многоугольные
	Капрон	$0,093 \pm 0,009$	Квадратные

Частицы крупных порошков должны полностью просеиваться через сита с размером отверстий 2 мм; не более 40% частиц должны просеиваться через сита с размером отверстий 0,310 мм. Частицы порошков с остальными степенями измельченности должны полностью просеиваться через сита с размерами отверстий, указанных в табл. 1.3 для соответствующих порошков.

Если после просеивания через сито на нем остаются частицы, то их снова измельчают и затем просеивают через то же сито. Операцию повторяют до тех пор, пока все частицы будут просеяны через сито.

Деление на части порошков, полученных после просеивания, проводят методом *квартования* (традиционный способ) или с использованием механического делителя. Цель данной стадии подготовки образца к анализу состоит в том, чтобы получить однородный по составу порошок пробы.

Деление квартованием проводят следующим образом. Отбирают полученный после просеивания порошок, высыпают его «горкой» на плоскую горизонтальную поверхность и выравнивают слой порошка в форме круга или квадрата. Затем этот слой разделяют на четыре равные части (на четыре сектора или - диагоналями квадрата - на четыре треугольника), отбирают две *противоположные* части, смешивают их и при необходимости повторяют квартование. Деление продолжают до получения требуемой массы вещества, которую и подвергают анализу.

Полагают, что метод квартования позволяет получить среднюю пробу, наиболее вероятную по однородности частиц анализируемого материала по сравнению с другими способами отбора пробы.

Масса пробы или аналитической навески определяется природой анализируемого материала и выбранным методом анализа.

1.5.2. Растворение пробы

Для проведения анализа твердую пробу обычно растворяют в подходящем растворителе: в воде, в водных растворах кислот, в органических растворителях, в растворах, содержащих комплексообразующие компоненты, и т.д.

Вначале проверяют растворимость пробы в дистиллированной воде при комнатной температуре, затем - при нагревании. При этом выясняют, растворяется ли проба в воде полностью или частично.

Если проба не растворяется в воде, то испытывают ее растворимость в водных растворах разбавленных и концентрированных

кислот: в уксусной CH_3COOH , хлороводородной HCl , азотной HNO_3 , серной H_2SO_4 и т.д. Если вещество не растворяется ни в разбавленных, ни в концентрированных кислотах,

то испытывают его растворимость в царской водке - смеси концентрированных азотной и хлороводородной кислот (1 часть HNO_3 и 3,6 части HCl по объему).

При необходимости проверяют растворимость пробы в подходящих органических растворителях или в растворах, содержащих различные реагенты.

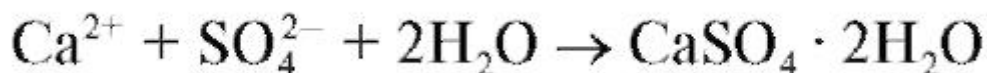
Если твердая проба не растворяется ни в одном из использованных растворителей, то в ряде случаев ее переводят в растворимое состояние обработкой при нагревании (обычно повторной) насыщенными растворами соды Na_2CO_3 , поташа K_2CO_3 или же сплавлением части пробы с этими солями, гидросульфатами щелочных металлов (NaHSO_4), пиросульфатом калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, с щелочами и другими веществами. При такой обработке, например, некоторые катионы переходят в растворимые в водных кислотах карбонаты, основные соли, гидроксиды, оксиды.

После перевода пробы в раствор последний подвергают анализу.

1.6. ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ К главе 1

1.6.1. Примеры

1. При открытии катионов кальция Ca^{2+} реакцией с сульфат-ионами SO_4^{2-} в водном растворе по образованию белого малорастворимого мелкокристаллического осадка сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



предел обнаружения (открываемый минимум) равен $m = 0,04 \text{ мкг} = 0,04 \gamma$, а предельное разбавление $V_{\text{lim}} = 1,25 \cdot 10^6 \text{ мл/г}$.

Рассчитайте предельную концентрацию $c_{\text{lim}} = c_{\text{min}}$ и минимальный объем V_{min} предельно разбавленного раствора.

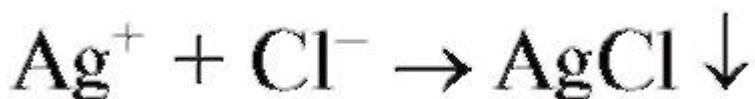
Решение. Найдем предельную концентрацию c_{lim} :

$$c_{\text{lim}} = 1/V_{\text{lim}} = 1/(1,25 \cdot 10^6) = 8 \cdot 10^{-7} \text{ г/мл.}$$

Рассчитаем минимальный объем предельно разбавленного раствора:

$$V_{\text{min}} = m/(c_{\text{lim}} \cdot 10^6) = 0,04/8 \cdot 10^{-7} \cdot 10^6 = 0,05 \text{ мл.}$$

2. При открытии катионов серебра Ag^+ реакцией с хлорид-ионами Cl^- в водном растворе по образованию белого осадка хлорида серебра AgCl



предел обнаружения катионов серебра равен $m = 0,1 \text{ мкг} = 0,1 \gamma$, предельное разбавление $V_{\text{lim}} = 1 \cdot 10^4 \text{ мл/г}$. Определите предельную концентрацию c_{lim} и минимальный объем V_{min} предельно разбавленного раствора.

Решение. Как и в предыдущем примере,

$$c_{\text{lim}} = 1/V_{\text{lim}} = 1/(1 \cdot 10^4) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл,}$$

$$V_{\text{min}} = m/(c_{\text{lim}} \cdot 10^6) = 0,1/(1 \cdot 10^{-4} \cdot 10^6) = 0,001 \text{ мл.}$$

3. Катионы меди Cu^{2+} в водном растворе можно открыть с помощью микрокристаллоскопической реакции образования комплекса - гексанитрокупрата(II) калия и свинца $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ при открываемом минимуме $t = 0,03 \text{ мкг} = 0,03 \gamma$ ионов Cu^{2+} и минимальном объеме предельно разбавленного раствора $V_{\min} = 0,001 \text{ мл}$. Рассчитайте предельную концентрацию $c_{\lim}$ и предельное разбавление $V_{\lim}$

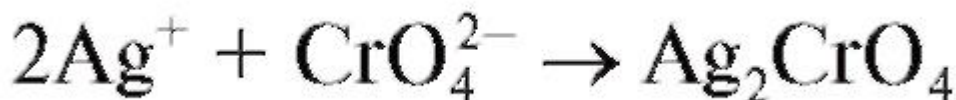
Решение. Рассчитаем $c_{\lim}$:

$$c_{\lim} = m/(V_{\min} \cdot 10^6) = 0,03/(0,001 \cdot 10^6) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл.}$$

Рассчитаем

$$V_{\lim} : V_{\lim} = 1/(3 \cdot 10^{-5}) = 3,3 \cdot 10^4 \text{ мл/г.}$$

4. Катионы серебра Ag^+ можно открыть реакцией с хромат-ионами CrO_4^{2-} по образованию красного осадка хромата серебра Ag_2CrO_4



при $V_{\min} = 0,02 \text{ мл}$ в водном растворе нитрата серебра AgNO_3 с молярной концентрацией $c(\text{AgNO}_3) = 0,0004 \text{ моль/л}$. Определите предел обнаружения t и предельное разбавление $V_{\lim}$ для катиона Ag^+ .

Решение. Найдем вначале предельную концентрацию катионов серебра, учитывая, что в условии задачи дана концентрация нитрата серебра, выраженная в моль/л:

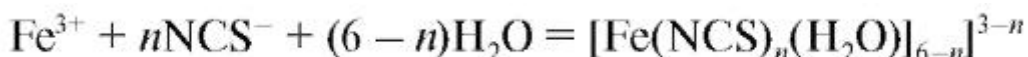
$$c_{\lim} = c(\text{AgNO}_3)M(\text{Ag}^+)/10^3 = 0,0004 \cdot 107,868/10^3 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл,}$$

где $M(\text{Ag}^+)$ - атомная масса серебра. Зная $c_{\lim}$ можно рассчитать t , $V_{\lim}$:

$$m = c_{\lim} V_{\min} \cdot 10^6 = 4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,02 \cdot 10^6 = 0,8 \text{ мкг} = 0,8 \gamma,$$

$$V_{\lim} = 1/c_{\lim} = 1/(4 \cdot 10^{-5}) = 2,5 \cdot 10^4 \text{ мл/г.}$$

5. Катионы железа(III) Fe^{3+} можно открыть реакцией с тиоцианат-ионами NCS^- по образованию тиоцианатных комплексов железа(III), окрашивающих водный раствор в красный цвет:



(где $n = 1, 2, 6$) в 2 мл водного раствора, полученного разбавлением в 1000 раз 0,1% водного раствора железа(III). Плотность раствора после разбавления считать равной 1 г/мл. Определите предельное разбавление $V_{\lim}$ и предел обнаружения t ионов Fe^{3+} .

Решение. Вначале рассчитаем предельную концентрацию $c_{\lim}$ ионов Fe^{3+} (в г/мл), учитывая, что массовая доля исходного раствора равна $10^{-4}\%$ по железу(III) (при разбавлении $0,1\% \cdot 10^{-3} = 10^{-4}\%$), т.е. в 100 мл раствора (или в 100 г раствора, поскольку плотность раствора равна 1 г/мл) содержится 10^{-4} г ионов Fe^{3+} :

$$c_{\lim} = 10^{-4} \text{ г/100 мл} = 10^{-6} \text{ г/мл.}$$

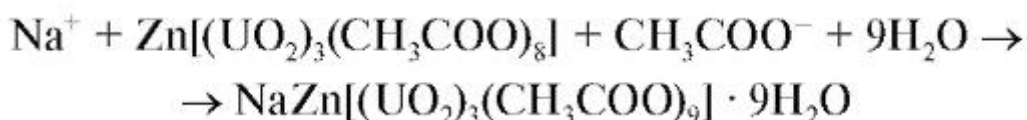
Зная $c_{\lim}$, рассчитаем $V_{\lim}$ и t :

$$V_{\text{lim}} = 1/c_{\text{lim}} = 1/10^{-6} = 10^6 \text{ мл/г},$$

$$m = c_{\text{lim}} V_{\text{min}} \cdot 10^6 = 10^{-6} \cdot 2 \cdot 10^6 = 2 \text{ мкг} = 2\gamma.$$

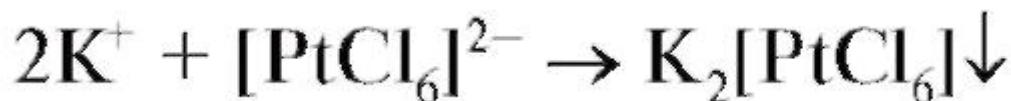
1.6.2. Задачи

1. Предел обнаружения катионов натрия в водном растворе микрокристаллоскопической реакцией с комплексным октаацетатотриуранилатом цинка $\text{Zn}[(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8]$ - цинкуранилацетатом



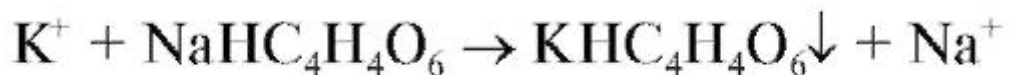
равен $t = 0,125 \text{ мкг} = 0,125\gamma$ при $V_{\text{min}} = 0,05 \text{ мл}$. Определите предельное разбавление V_{lim} для данной реакции. Ответ: $4 \cdot 10^5 \text{ мл/г}$.

2. Предельное разбавление для реакции обнаружения катионов калия K^+ с помощью гексахлороплатинат-ионов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ по образованию желтого осадка гексахлороплатината калия $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$



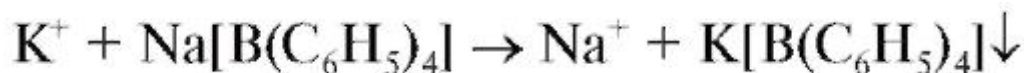
равно $1 \cdot 10^4 \text{ мл/г}$. Определите предел обнаружения t катионов калия, если минимальный объем предельно разбавленного раствора равен $V_{\text{min}} = 0,05 \text{ мл}$. Ответ: $5 \text{ мкг} = 5\gamma$.

3. Предельная концентрация катионов калия K^+ при открытии их реакцией с гидротартратом натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ по образованию белого кристаллического осадка гидротартрата калия $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$



равна $c_{\text{lim}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$. Определите наименьшую молярную концентрацию водного раствора хлорида калия, в котором катионы калия могут быть обнаружены данной реакцией. Ответ: $0,031 \text{ моль/л}$.

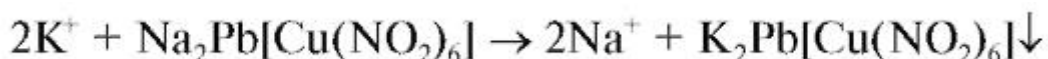
4. Для реакции обнаружения катионов калия K^+ с тетрафенилборатом натрия $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$



найдено: предел обнаружения катионов калия $m = 1 \text{ мкг}$, предельное разбавление $V_{\text{lim}} = 5 \cdot 10^4 \text{ мл/г}$. Определите предельную концентрацию c_{lim} катионов калия и минимальный объем V_{min} . Ответ: $2 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл}$;

$0,05 \text{ мл}$.

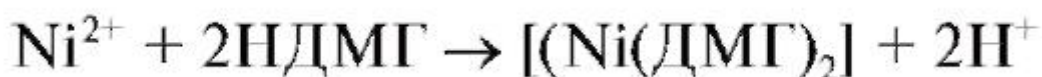
5. В реакции открытия катионов калия с гексанитрокупратом(II) натрия и свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$



минимальный объем $V_{\min} = 10^{-3}$ мл, предельное разбавление $V_{\lim} = 6,6 \cdot 10^3$ мл/г. Определите предел обнаружения m катионов калия и их минимальную концентрацию $c_{\lim}$. *Ответ:* 0,15 мкг = 0,15γ; $1,5 \cdot 10^{-4}$ г/мл.

6. Предельная концентрация катионов меди Cu^{2+} при реакции их обнаружения с органическим реагентом - купроном (α-бензоиноксимом) составляет $c_{\lim} = 2,0 \cdot 10^{-6}$ г/мл, а минимальный объем предельно разбавленного раствора равен 0,05 мл. Определите предел обнаружения m катионов меди(II) и их молярную концентрацию в данном растворе. *Ответ:* 0,1 мкг = 0,1γ; $3,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

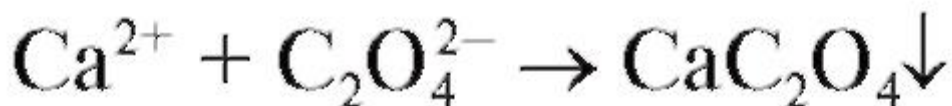
7. Катионы никеля Ni^{2+} в водном растворе можно открыть реакцией с органическим реагентом диметилглиоксимом (реактивом Чугаева) по окрашиванию раствора в красный цвет и образованию осадка комплекса - никельдиметилглиоксима красного цвета (более точное название комплекса - бисдиметилглиоксиматоникель(II)):



где символ НДМГ обозначает (для краткости) молекулу диметилглиоксима $(\text{CH}_3\text{CNOH})_2$, а символ ДМГ - однократно депротонированную

молекулу диметилглиоксима (однозарядный анион). Предел обнаружения катионов никеля(II) при этом составляет: $m = 0,16$ мкг = 0,16γ, предельное разбавление $V_{\lim} = 3 \cdot 10^5$ мл/г. Определите минимальный объем $V_{\min}$ предельно разбавленного раствора. *Ответ:* 0,05 мл.

8. Вычислите предел обнаружения m и предельное разбавление $V_{\lim}$ для реакции обнаружения в водном растворе катионов кальция с оксалат-ионами по образованию белого осадка оксалата кальция CaC_2O_4

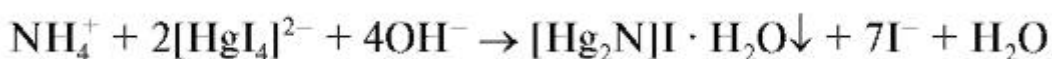


если минимальный объем предельно разбавленного раствора хлорида кальция CaCl_2 равен $V_{\min} = 0,01$ мл, а молярная концентрация этого раствора $c(\text{CaCl}_2) = 0,0001$ моль/л. *Ответ:* 0,04 мкг = 0,04γ; $2,5 \cdot 10^4$ мл/г.

9. Катион висмута(III) можно открыть реакцией с органическим реагентом - р-нафтиламином. Предел обнаружения висмута(III) по этой реакции $m = 1$ мкг = 1γ, минимальный объем предельно разбавленного раствора $V_{\min} = 0,001$ мл. Определите предельную концентрацию $c_{\lim}$ висмута(III) и предельное разбавление $V_{\lim}$.

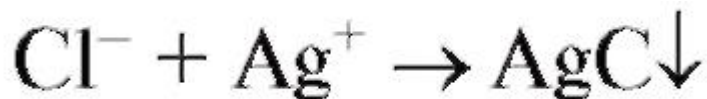
Ответ: 0,001 г/мл; 1000 мл/г.

10. Катион аммония NH_4^+ можно открыть с помощью реактива Несслера (смесь комплекса $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и гидроксида калия KOH в водном растворе) по образованию осадка состава $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ краснобурого цвета:



Предел обнаружения ионов аммония по этой реакции равен $m = 0,05$ мкг = 0,05γ, минимальный объем предельно разбавленного раствора $V_{\min} = 0,05$ мл. Рассчитайте предельную концентрацию $c_{\lim}$ и предельное разбавление. *Ответ:* $1 \cdot 10^{-6}$ г/мл; $1 \cdot 10^6$ мл/г.

11. Хлорид-ионы Cl^- можно открывать в водном растворе реакцией с катионами серебра(I) Ag^+ по образованию белого осадка хлорида серебра AgCl (см. выше пример 2 - открытие катионов серебра с помощью той же реакции):



При этом предельное разбавление $V_{\text{lim}} = 10^6$ мл/г, минимальный объем предельно разбавленного раствора $V_{\text{min}} = 0,03$ мл. Рассчитайте предел обнаружения m хлорид-ионов для этой реакции. *Ответ:* $0,03 \text{ мкг} = 0,03 \gamma$.

12. Анионы SCN^- (тиоцианат-ионы, роданид-ионы) можно открыть в водном растворе с помощью органического реагента - нитрона $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$. При этой реакции предельная концентрация тиоцианат-ионов в растворе равна $c_{\text{lim}} = 10^{-3}$ г/мл, а минимальный объем раствора $V_{\text{min}} = 10^{-3}$ мл. Определите предел обнаружения m анионов SCN^- данной реакцией. *Ответ:* $1 \text{ мкг} = 1 \gamma$.

13. При определении микропримесей ионов алюминия Al^{3+} в водных растворах высокочувствительным экстракционно-фотометрическим методом с использованием реакции ионов Al^{3+} с органическим реагентом - купфером минимальная концентрация ионов алюминия составляет $0,4 \text{ мкг/мл}$. Рассчитайте c_{lim} и V_{lim} для ионов алюминия. *Ответ:* $4 \cdot 10^{-7} \text{ г/мл}$; $2,5 \cdot 10^6 \text{ мл/г}$.

14. При определении микропримесей ионов никеля Ni^{2+} в водных растворах экстракционно-фотометрическим методом с применением реакции ионов Ni^{2+} с органическим реагентом - салицилальдоксином предельное разбавление раствора по ионам Ni^{2+} равно $V_{\text{lim}} = 6,25 \cdot 10^6 \text{ мл/г}$. Определите c_{lim} и молярную концентрацию $c(\text{Ni}^{2+})$ предельно разбавленного раствора. *Ответ:* $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ г/мл}$; $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$.

15. Микроколичества катионов серебра Ag^+ в водных растворах можно определить высокочувствительным экстракционно-атомно-абсорбционным методом с использованием реакции катионов Ag^+ с органическим реагентом - салициловой кислотой. При этом минимальная молярная концентрация ионов Ag^+ составляет $c(\text{Ag}^+) = 9,3 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$. Вычислите c_{lim} и V_{lim} . *Ответ:* $1 \cdot 10^{-8} \text{ г/мл}$; $1 \cdot 10^8 \text{ мл/г}$.

ГЛАВА 2. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК РАЗВИТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (АНАЛИТИКИ)

Если мы не будем знать нашу историю, мы не будем знать источники наших успехов и станем повторять наши ошибки; если мы не будем знать, где мы находимся, мы не будем знать, куда мы идем...

Жером А. Гальперин - исполнительный директор Фармакопеи США (Из предисловия к книге «The Spirit of Voluntarism. A Legacy of Commitment and Contribution. The United States Pharmacopoeia 1820-1995». By Lee Anderson and Gregory J. Higby. USPC. 1995)

2.1. ВВЕДЕНИЕ

История развития аналитической химии (аналитики) переплетается с историей развития химии в целом. Различные практические способы определения состава натуральных объектов, материалов, пищевых продуктов и содержащихся в них примесей были известны еще в глубокой древности; они накапливались, осмысливались и обобщались столетиями и тысячелетиями. Систематическое научное обоснование аналитических приемов и методов стало разрабатываться со второй половины XVII в. и продолжается в наше время. К началу XIX в. были открыты многие реакции, лежащие в

основе качественного химического анализа. К середине XIX в. разработаны основы количественного химического анализа. Со второй половины XIX в. начали складываться инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа, бурное развитие которых наблюдалось в течение всего XX столетия.

Теоретические основы аналитической химии развивались по мере того, как создавался теоретический фундамент физики, общей и неорганической, органической, координационной, физической химии.

Что касается России, то, по словам Ю.А. Золотова, «До Ломоносова в России были и химические лаборатории (аналитического, технологического и фармацевтического профиля), однако он создал первую исследовательскую химическую лабораторию».

Термин «химический анализ» был введен англичанином Р. Бойлем (1627-1691) в 1654 г., хотя приемы химического анализа использовались на практике уже многие столетия. По-видимому, лишь в результате работ шведского ученого Т.У. Бергмана (1735-1784), который, разрабатывая методы анализа, привел в определенную систему как накопленные до него сведения, так и результаты собственных аналитических исследований, химический анализ превращается в науку - аналитическую химию.

Первые работы обобщающего характера, специально посвященные аналитической химии, появились значительно позже. В 1790 г. опубликована первая книга по аналитической химии - «Полная химическая пробирная палата», написанная немецким химиком И.Ф.А. Геттлингом (1753-1809). Несколько позже в России появились работы В.М. Севергина (1765-1826): в 1796 г. «Руководство к испытанию минеральных вод», в 1800 г. - «Способы испытывать чистоту и неподложность химических произведений лекарственных», в 1801 г. - «Пробирное искусство или руководство к химическому испытанию металлических руд и других ископаемых тел».

В 1801 г. издан труд немецкого исследователя В.А. Лампадиуса «Руководство по химическому анализу минеральных веществ». В 1821 г. в Германии опубликовано полное по тем временам руководство по аналитической химии - книга К. Пфаффа (1773-1852) «Руководство по аналитической химии для химиков, государственных врачей, аптекарей, сельских хозяев и рудознатцев». С тех пор общие руководства по аналитической химии стали публиковаться систематически, особенно в Германии. Это - получившие большую известность книги «Руководство по аналитической химии» (1829) Г. Розе (1795-1864), «Руководство по качественному химическому анализу» (1841) и «Введение в количественный анализ» (1846) К.Р. Фрезениуса (1818-1897), первое руководство по титриметрическому анализу К.Г. Шварца (1824-1890) - «О количественном анализе» (1850), «Учебник химико-аналитических методов титрования» (ч. 1, 1855 г.; ч. 2, 1856 г.) Ф. Мора (1806-1879), «Научные основы аналитической химии» (1894) В. Оствальда

(1853-1932) и др.

В России после В.М. Севергина первый учебник по аналитической химии - «Аналитическая химия» - издал в 1871 г. Н.А. Меншуткин (1842-1907). Книга, включавшая разделы «Качественный анализ» и «Количественный анализ», выдержала 16 изданий (последнее, 16-е издание опубликовано в 1931 г.). Позднее на русском языке были написаны и изданы многочисленные замечательные учебники и учебные пособия по аналитической химии. Современным фундаментальным изданием в России по аналитической химии является труд «Основы аналитической химии», вышедший в 1996 г. в двух книгах под редакцией Ю.А. Золотова (книга первая: «Общие вопросы. Методы разделения»; книга вторая: «Методы химического анализа»).

Первый научный журнал по аналитической химии - «Журнал аналитической химии» («Zeitschrift für Analytische Chemie») - основан в 1862 г. в Германии К.Р. Фрезениусом и издается по настоящее время. С 1875 г. в Англии начал выходить журнал «Аналитик»

(«The Analyst»). Позже научные журналы по аналитической химии стали издаваться и в других странах. Периодические издания по аналитической химии публикуются на русском языке - «Журнал аналитической химии» (издается с 1946 г.), «Заводская лаборатория» (издается с 1932 г.). Многие вопросы химического фармацевтического анализа рассматриваются в «Химико-фармацевтическом журнале», издаваемом с 1967 г., и в журнале «Фармация», основанном в 1952 г.

Способы и методики качественного и количественного анализа фармацевтических препаратов, лекарственного сырья подробно описаны в фундаментальных руководствах - Фармакопеях, издаваемых в наиболее развитых странах. В России первое издание Фармакопеи выпущено в 1866 г. До 1968 г. вышли еще девять изданий. Две части 11-го издания Государственной Фармакопеи на русском языке опубликованы соответственно в 1987 г. (выпуск 1) и в 1990 г. (выпуск 2).

С середины XX столетия крупный вклад в развитие различных областей теоретической и прикладной аналитической химии, фармацевтического анализа, в создание учебников и руководств внесли отечественные ученые - В.Н. Алексеев, И.П. Алимарин, А.П. Арзамасцев, А.К. Бабко, Н.И. Блок, А.И. Бусев, В.П. Васильев, Ю.А. Золотов и его школа, В.М. Иванов, И.М. Коренман, А.П. Крешков, В.И. Кузнецов, Н.М. Кузьмин, Л.Л. Кунин, Ю.Ю. Лурье, Ю.С. Ляликов, О.М. Петрухин, А.Е. Пилипенко, И.В. Пятницкий, С.Б. Саввин, Н.А. Тананаев, И.В. Тананаев, З.М. Туровцева, Ф.М. Шемякин и др.

2.2. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Исторически классический качественный химический анализ развивался как анализ неорганических катионов и анионов (и лишь самых простейших органических анионов, таких, например, как ацетат-ион CH_3COO^- и оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Качественный анализ органических соединений, основанный преимущественно на открытии этих веществ по реакциям на функциональные группы, развивался параллельно со становлением органической химии и нашел особенно широкое применение в фармацевтическом анализе, поскольку очень многие лекарственные препараты включают органические вещества.

Уже к началу XIX в. было известно большое число разрозненных химических реакций на неорганические катионы и анионы. Правда, сами понятия «катион» и «анион» тогда еще не существовали; для этих составных частей химических соединений использовались другая терминология и другие понятия.

После исследований самого крупного аналитика XVIII в. Т. Бергмана, разрабатывавшего методы качественного и количественного анализа, французский химик Л.Ж. Тенар (1777-1857) применил систематический качественный анализ некоторых катионов (в современном понимании), основанный на свойствах сульфидов металлов.

Успешная попытка систематизировать многочисленные аналитические реакции с участием соединений металлов по определенной логической схеме была осуществлена немецким химиком Генрихом Розе (1795-1864) и описана в 1829 г. в его книге «Руководство по аналитической химии». Разработанная им общая схема систематического качественного анализа металлов (катионов металлов - на современном языке) основана на определенной последовательности действия химических реагентов (хлороводородная кислота, сероводород, азотная кислота, раствор аммиака и др.) на анализируемый раствор и продукты реакций компонентов этого раствора с прибавляемыми реагентами. При этом исходный анализируемый раствор в схеме Г. Розе содержал соединения многих известных к тому времени металлов: серебро, ртуть, свинец; золото, Cu , олово, мышьяк; кадмий, висмут; медь, железо, никель, кобальт, цинк, марганец, алюминий; барий, стронций,

кальций, магний. Здесь химические элементы перечислены в последовательности их разделения или открытия по схеме Г. Розе.

В 1841 г. знаменитый немецкий химик К.Р. Фрезениус в книге «Руководство по качественному химическому анализу» предложил более совершенную схему систематического качественного химического анализа многих элементов. Для построения своей схемы он выбрал систему, содержащую наиболее важные, по его мнению, металлы или их соединения, которые он разбил на шесть групп: *первая группа* - калий, натрий, аммоний; *вторая группа* - барит, стронцианит, известь, магнезия; *третья группа* - глинозем и оксид хрома; *четвертая группа* - оксиды цинка, марганца, никеля, кобальта и железа; *пятая группа* - оксиды серебра, ртути, свинца, висмута, меди, кадмия; *шестая группа* - оксиды золота, платины, суРьмы, олова, мышьяковая и мышьяковистая кислоты.

Для этой системы была разработана подробная схема систематического качественного анализа, позволяющая в конце концов открыть каждый из присутствующих в системе металлов.

В схеме К.Р. Фрезениуса используется меньшее число реагентов, чем в схеме Г. Розе. Сама же схема отработана весьма тщательно. В сущности, она лежит в основе современной схемы систематического качественного химического анализа катионов.

Разработанная Г. Розе и К.Р. Фрезениусом схема систематического анализа катионов базировалась на эмпирическом сопоставлении большого экспериментального материала, который позволял отметить определенное сходство и различие в химических свойствах разных металлов, хотя природа этих сходств и различий была неясной. Только после открытия в 1869 г. периодического закона Д.И. Менделеевым (1834-1907) оказалось возможным дать более глубокое научное обоснование принадлежности металлов к той или иной аналитической группе, а позднее (уже в XX в.) - интерпретировать сходства и различия свойств металлов на основе представлений об изменении электронного строения их атомов.

В XIX столетии в химический анализ стали вводить органические реагенты. Еще в 1815 г. немецкий химик Ф. Штрмейер (1776-1835) описал реакцию иода с крахмалом, в результате которой развивается синяя окраска. И в настоящее время свежеприготовленный раствор крахмала широко используется в качестве специфического органического реагента на свободный иод.

В 1879 г. немецкий химик П. Гресс (1829-1888) предложил специфический органический реагент на нитриты - смесь а-нафтиламина с сульфаниловой кислотой, окрашивающей в красный цвет раствор,

в котором присутствуют нитриты. Эта реакция позднее (1889) была детально изучена венгерским химиком Л. Илошваем (1851-1936). Смесь а-нафтиламина с сульфаниловой кислотой, названная реактивом Гресса-Илошвая, и поныне используется в качественном химическом анализе как специфический органический реагент на нитриты.

Первые работы (помимо микрокристаллоскопических реакций) по применению в анализе малых количеств раствора (одной капли)

были проведены в 1834 г. немецким химиком Ф.Ф. Рунге (1795-1867) с использованием фильтровальной бумаги, на которую и наносилась капля испытуемого раствора, и положили начало *капельному анализу* (анализ в капле раствора). Укажем, что в связи с этим Ф.Ф. Рунге иногда считают основоположником метода бумажной хроматографии (хроматографии на бумаге) применительно к решению задач качественного химического анализа. Правда, сам Ф.Ф. Рунге еще не знал аналитического

термина «хроматография». Последний был введен в науку намного позже - в 1903 г. М.С. Цветом (1872-1919), который предложил хроматографию как метод исследования.

Позднее более детально капельный анализ изучил австрийский химик Ф. Файгль, опубликовавший, начиная с 1918 г., серию работ в этой области. Он систематизировал известные ранее реакции применительно к капельному анализу, разработал новые реакции, изучил их чувствительность. Капельный анализ развивался также с 1920 г. отечественным ученым Н.А. Тананаевым (1878-1959), обобщившим исследования в этой области в ряде руководств, в том числе в книге «Капельный метод. Качественный анализ неорганических соединений капельным методом» (1954). Он же ввел в аналитическую химию понятие «дробный анализ» и охарактеризовал его в своей книге «Дробный анализ» (1950).

Методы качественного химического анализа с использованием навески с еще меньшей массой, чем даже в капельном анализе, получившие название «ультрамикроданализ», начали развиваться с 30-х годов XX столетия в трудах А. Бенедетти-Пихлер, отечественного химика-аналитика И.П. Алимарина (1903-1989) и других ученых. Эти исследования нашли отражение в книге И.П. Алимарина и М.Н. Петриковой «Неорганический ультрамикроданализ», опубликованной в 1960 г.

В современном качественном анализе широко используются как химические, так и различные физические и физико-химические методы.

2.3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В основе количественного химического анализа лежит закон *сохранения массы*, сущность которого состоит в том, что *масса всех веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе всех продуктов реакции*. Этот закон был сформулирован русским ученым М.В. Ломоносовым

(1711-1765) в 1748 г. и экспериментально подтвержден им же в 1756 г. Позже в 1789 г. этот закон сформулировал также знаменитый французский ученый А.Л. Лавуазье (1743-1794).

Количественный химический анализ развивался в двух направлениях - гравиметрический (весовой) анализ и титриметрический (объемный) анализ, причем долгое время предметом количественного химического анализа были, как и в качественном химическом анализе, неорганические вещества.

Основы гравиметрического анализа - исторически первого метода количественного химического анализа - сложились к середине XIX в. благодаря работам многих ученых, особенно англичанина Р. Бойля, шведов Т.У Бергмана (1735-1784) и Й.Я. Берцелиуса (1779-1848), немцев М.Г. Клапрота (1743-1817), Г. Розе, К.Р. Фрезениуса. В уже упоминавшейся книге К.Р. Фрезениуса «Введение в количественный анализ» (1846) были охарактеризованы не только основные принципы, но и практические приемы гравиметрического метода, включая важнейший из них - операцию взвешивания на аналитических весах, которые применял еще Р. Бойль в середине XVII в. Ко времени К.Р. Фрезениуса погрешность взвешивания на аналитических весах (до $\pm 0,0001$ г) была уже практически та же, что и ошибка взвешивания на современных аналитических весах повседневного использования

($\pm 0,0002$ г).

В 1878 г. американский химик П.Т. Остин нашел способ получения практически беззольной фильтровальной бумаги, что позволило уже с 1898 г. применять для сбора и прокаливания осадков фильтры, дающие после прокаливания массу золы всего около $0,0001$ г, т.е. лежащую в пределах погрешности взвешивания на аналитических весах.

В 1878 г. американский исследователь Ф. Гуч (1852-1929) предложил использовать в анализе стеклянные фильтрующие тигли, предназначенные для многократного применения. Широкое употребление таких тиглей (фильтров Гуча) стало возможным, начиная с 20-х годов XX столетия, после организации их промышленного производства фирмой Шотта в Германии.

Значительный вклад в усовершенствование принципов и техники гравиметрического анализа, позволивший повысить его точность, внес венгерский химик-аналитик Л. Винклер (1863-1939).

Начиная с работ японского ученого К. Хонда (1890-1954), который в 1915 г. сконструировал первые термовесы, в аналитическую химию стал внедряться термогравиметрический анализ, основанный

на определении изменения массы анализируемого образца при его непрерывном нагревании от комнатной температуры до заданной. Дальнейшее развитие этот метод получил в работах французского исследователя Ш. Дюваля, русского физико-химика Н.С. Курнакова (1860-1941), венгерских ученых.

В настоящее время гравиметрический анализ широко используется при исследовании неорганических и органических соединений, а также природных веществ животного и растительного происхождения.

Считается, что *титриметрические (объемные)* методы количественного химического анализа стали систематически использоваться в аналитической практике примерно с 1860 г. В их развитие наибольший вклад внесли французские ученые. Особенно много в этом отношении сделал Ж.Л. Гей-Люссак (1778-1850), который в 1828 г. впервые ввел сам термин «титровать». Иногда Ж.Л. Гей-Люссака считают даже основоположником титриметрического анализа, однако такое утверждение не вполне точно. Многие из основ этих методов постепенно закладывались предшественниками Ж.Л. Гей-Люссака.

К.Ж. Жоффруа (1685-1752), по-видимому, первым применил в 1726 г. метод нейтрализации. Более основательно кислотно-основное титрование было охарактеризовано значительно позже - в 1806 г. Ф.А. Декруазвилем (1751-1825), который ввел также в практику титрования бюретки, пипетки, мерные колбы.

Р. Венель (1723-1775) в 1750 г. использовал стандартные растворы и индикатор растительного происхождения (экстракт фиалки). Однако обычно считается, что впервые описал индикаторы англичанин Р. Бойль в 1663 г. и широко их использовал. Но и до Р. Бойля были известны и описаны индикаторные свойства растительных веществ. В 1767 г. англичанин У. Льюис (1708-1781), видимо, первым применил лакмус в качестве индикатора в кислотно-основном титровании.

Некоторые из методов осадительного и окислительно-восстановительного титрования также были известны еще до Ж.Л. Гей-Люссака, например, осадительное определение сульфатов в пигментах и красителях, осаждение карбонатов нитратом кальция, окислительно-восстановительное титрование при анализе хлорной воды и гипохлоритов и др. Однако только после работ Ж.Л. Гей-Люссака титриметрический анализ приобрел полные очертания, основы которых сохранились до настоящего времени. Им усовершенствованы методы кислотно-основного, окислительно-восстановительного титрования, впервые введены окислительно-

восстановительные индикаторы. Он разработал метод осадительного титрования серебра без применения индикаторов, названный его именем (метод Гей-Люссака). Большое внимание он уделял повышению точности титриметрических методов.

Много для развития титриметрии сделал немецкий химик и фармацевт Ф. Мор, который ввел в объемный анализ различные технические новинки (весы Мора, зажим

Мора, бюретка Мора, пипетка Мора и др.), предложил или усовершенствовал целый ряд титриметрических методик (например, известный метод Мора в аргентометрии) и дал им теоретическое обоснование, синтезировал и ввел в практику анализа двойной сульфат аммония и железа(II) - соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, написал первое систематизированное руководство по титриметрии - «Учебник химико-аналитических методов титрования».

В XIX в. и в первой половине XX столетия были разработаны различные титриметрические методы, применяющиеся в наши дни: *окислительно-восстановительные* - иодометрия (французский ботаник Ж.Ж. Гутон де ла Бийардьер (1755-1834) в 1826 г., А. дю Пакье в 1840 г., немецкий фармацевт А.Ф. Дюфло (1802-1889) в 1845 г., знаменитый немецкий химик Р.В. Бунзен (1811-1899) в 1853 г. и др.), перманганометрия (метод введен в 1846 г. французом Ф. Маргериттом), дихроматометрия (Й. Шабус в 1851 г. и одновременно с ним шотландский химик и врач Ф. Пенни (1816-1869)), иодатометрия (А. Берте в 1846 г.), броматометрия (Й. Дьерн в 1893 г., венгерский химик Э. Шулек (1893-1964) в 1934 г.), периметрия (Т. Ланге в 1861 г.); *осадительные* - аргентометрия (А.Ф. Дюфло в 1837 г.), тиоцианатометрия (О. Шарпантье в 1870 г.); *комплексиметрическое титрование* - меркуриметрия (чехословацкий химик Э. Воточек, 1872-1950), комплексонометрия (швейцарский химик Г. Шварценбах (1904-1978) в 1946 г.); *титрование в неводных средах* (впервые провел немецкий химик Д. Форлендер (1867-1941) в 1903 г.). Во второй половине XX в. методы неводного титрования разрабатывал американский химик-аналитик И.М. Кольтгоф.

В 1935 г. немецкий химик Карл Фишер предложил определять воду в анализируемых веществах путем титрования их растворов метанольным раствором иода, диоксида серы и пиридина. Этот реактив получил название «реактив Фишера», а сам метод определения воды титрованием реактивом Фишера называется *такваметрией*. Метод широко применяется в наши дни, особенно в фармацевтическом анализе.

2.4. ОРГАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Этот раздел химического анализа не всегда включается в курсы классической аналитической химии, чаще он рассматривается в курсах органической химии.

Первым, кто попытался определить состав органических соединений, был А.Л. Лавуазье, который исследовал продукты сгорания различных масел. Хотя полученные им результаты и не были очень точными, но принципы оказались правильными. Все дальнейшее развитие органического элементного анализа основывается на подходе, предложенном А.Л. Лавуазье, - на сжигании навески органического вещества в тех или иных условиях с последующим точным определением продуктов сгорания. Метод совершенствовали И.Я. Берцелиус (применил прямое взвешивание образующейся воды), Ж.Л. Гей-Люссак и Л.Ж. Тенар, сконструировавшие около 1810 г. оригинальный прибор для сжигания навески анализируемого вещества, и др.

Известный немецкий химик Ю. Либих (1803-1873) в 30-х годах

XIX в. предложил основные принципы определения углерода и водорода, использующиеся в современном органическом элементном анализе.

Методы определения содержания азота разработали французский химик Ж.Б. Дюма (1800-1884) и датский химик И.Г. Кьельдаль (1849-1900). В современном анализе эти методы определения азота называются именами их создателей - метод Дюма и метод Кьельдаля.

Основателем количественного органического микроанализа считается австрийский химик Ф. Прегль (1869-1930), разработавший микрометоды определения углерода, водорода и азота. Ф. Прегль в 1923 г. был удостоен Нобелевской премии - первой такой премии за достижения в аналитической химии.

В дальнейшем были разработаны микрометоды определения фосфора (немецкий химик А. Фридрих около 1933 г.), серы (К. Бюргер в 1941 г. модифицировал метод Цейзе-Фогеля качественного обнаружения серы для целей микроанализа), галогенов (австрийский химик Ф. Эмих (1860-1940) и немецкий химик Ю. Донау - в начале XX в.).

В современном органическом элементном анализе широко применяются автоматические анализаторы.

2.5. ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ (ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В качественном и количественном анализе эти методы нашли применение к середине XIX в., однако их особенно интенсивное развитие приходится на XX столетие.

2.5.1. Оптические методы анализа

В основе этих методов лежит использование процессов взаимодействия электромагнитных волн в инфракрасной, видимой, ультрафиолетовой, рентгеновской областях спектра с веществом.

Инфракрасные (ИК) лучи впервые описал в 1800 г. английский астроном У. Гершель (1738-1822), который открыл их с помощью очень простых, но впечатляющих опытов.

Еще в 1666 г. великий английский ученый И. Ньютон (1643-1727) установил способность призмы разлагать солнечный луч в спектр. У. Гершель, разложив с помощью призмы солнечный луч в спектр и поместив термометр в разные участки спектра, обнаружил, что максимальную температуру показывает термометр тогда, когда он находится за красным участком видимого спектра, - там, где человеческий глаз не улавливал никаких лучей. Это означало, что за красным участком спектра, очевидно, простирается область каких-то невидимых человеческим глазом лучей, оказывающих большее тепловое воздействие на вещество, чем видимый спектр, за что открытые лучи и получили название «тепловых лучей». Название «инфракрасные» лучи было введено впервые, видимо, французским ученым Э. Беккерелем в 1869 г. вслед за тем, как английский физик и математик Д.Г. Стоке (1819-1903) ввел около 1852 г. термин «ультрафиолетовые» лучи для обозначения более коротковолнового излучения, также невидимого человеческим глазом и лежащего за фиолетовой областью видимых лучей (в сторону меньших длин волн), открытого в 1801 г. немецким физиком И.В. Риттером (1776-1810) по их фотохимическому действию на соли серебра.

В 1802 г. английский ученый У.Г. Волластон впервые открыл в солнечном спектре черные линии, которые затем в 1814 г. заново обнаружил и изучил немецкий физик Й. Фраунгофер (1787-1826). В результате дальнейших исследований к середине XIX в. было установлено, что такие линии принадлежат определенным химическим элементам, которые можно открывать по этим линиям в спектре.

В 1859 г. немецкие ученые химик Р.В. Бунзен (1811-1899) и физик Г. Кирхгоф (1824-1887) опубликовали результаты исследований спектров с помощью впервые примененного ими спектроскопа, что положило начало применению спектрального анализа как аналитического метода. Хотя Р.В. Бунзен и Г. Кирхгоф и не являются первооткрывателями спектров, а их исследования базировались на результатах, полученных их предшественниками, только после работ (1859-1861) этих ученых спектральный анализ сформировался как аналитический метод, который в последующие годы развивался многими учеными и нашел широкое применение в современной аналитике. Вначале он использовался в качественном анализе и лишь после исследований английского химика У.Н. Хартли (1846-1913), который считается основоположником

количественного спектрального анализа, стал применяться для количественных определений.

Работами Хаддинга в 1923 г., Д. Хевеши (1885-1966) и Александера в 1932 г. было положено начало рентгенофлуоресцентному анализу.

Пламенную фотометрию в анализе впервые применил Янсен в 1870 г.

В 50-е годы XX в. разрабатывается атомно-абсорбционная спектроскопия как метод анализа, начиная с работ А. Уолша, а также К. Алкемаде и Дж. Милаца, опубликованных в 1955 г. Примерно десятилетие спустя этому методу была уже посвящена монография У. Элвелла и Дж. Гидли «Атомно-абсорбционная спектрофотометрия».

Начало развития колориметрии можно, по-видимому, отсчитывать от работ русского ученого В.М. Севергина, который в 1795 г. впервые использовал метод сравнения интенсивности окраски исследуемых растворов. Лампадиус в 1838 г. использовал простейшую колориметрическую методику для определения содержания железа и никеля в растворе, основанную на визуальном сравнении интенсивности окраски этого раствора с окраской эталонных растворов с известной концентрацией. В дальнейшем метод развивали немецкий химик

К.Ю. Гейне в 1845 г., француз В.А. Жакелен (1802-1885) в 1846 г.,

немецкие исследователи В.Б. Герапат (1820-1868) в 1852 г., А. Мюллер

(1828-1906) в 1853 г., французский оптик Ж. Дюбоск (1817-1886),

создавший колориметр погружения (уравнивания), немецкий врач К. Фирордт (1818-1884), которого в связи с этим принято считать основателем фотометрии, и другие ученые.

Первые спектрофотометры появились только в XX в. и получили распространение со второй четверти этого века.

Заметим, что традиционно, в зависимости от способа регистрации спектра, спектральные приборы принято называть: *спектроскоп* - прибор с визуальной регистрацией спектра, *спектрограф* - прибор с регистрацией спектра на фотопластинку, *спектрометр* - прибор с регистрацией спектра в виде кривой (которую можно построить и по точкам), *спектрофотометр* - прибор с регистрацией спектра в виде кривой (которая может строиться и по точкам) с одновременным измерением интенсивности.

Большинство количественных фотометрических методов (колориметрия, фотоэлектроколориметрия, спектрофотометрия и др.) основано на использовании так называемого объединенного закона светопоглощения Бугера-Ламберта-Беера, который связывает оптическую плотность раствора с его концентрацией и толщиной поглощающего слоя. Обычно считают, что этот закон объединяет два основных закона светопоглощения - закон Бугера-Ламберта (связывающий светопоглощение с толщиной поглощающего слоя) и закон Беера-Бернара (связывающий светопоглощение с концентрацией). В действительности, однако, основной закон светопоглощения, отражающий зависимость поглощения света как от толщины поглощающего слоя, так и от концентрации, открыл французский ученый П. Бугер (1698-1758) в 1729 г. Немецкий исследователь И.Г. Ламберт (1728-1777) в 1760 г. подтвердил приоритет П. Бугера и дал закону математическое обоснование.

Немецкий врач А. Беер (1825-1863) около 1852 г. также исследовал количественно зависимость светопоглощения растворов от концентрации. Ту же закономерность почти одновременно с А. Беером и независимо от него изучил француз Ф. Бернар в 1852 г.

Как отметил известный аналитик А.Т. Пилипенко, ни И.Г. Ламберт, ни А. Беер никогда не претендовали на то, чтобы закон, открытый П. Бугером, называли их именем. По мнению А.Т. Пилипенко, исследовавшего историю открытия основного закона светопоглощения, этот закон правильнее называть «закон Бугера».

В современном качественном и количественном анализе широко используются методы ИК-спектроскопии, хотя с момента открытия ИК-лучей (1800 г.) и практически до самого конца XIX в. они не находили применения в анализе.

Первое приложение ИК-лучей в анализе связано с исследованиями Абнея и Фестинга, которые на основании изучения (с помощью доступной в то время техники спектральных исследований) спектров поглощения и отражения ряда соединений в ближней ИК-области

спектра в 1881 г. высказали следующую гипотезу: «Различные функциональные группировки, неорганические или органические, характеризуются инфракрасными полосами поглощения (или отражения) с такой четкостью, которая позволяет утверждать, что появление определенных полос обязательно соответствует наличию той или иной группы атомов в молекуле».

По существу, эта гипотеза предвосхитила концепцию характеристических частот, развитую несколькими десятилетиями позже и лежащую в основе применения колебательной спектроскопии для открытия отдельных функциональных групп, ионов или молекул неорганических и органических соединений.

Несколько позже Абнея и Фестинга (около 1906 г.) более основательные исследования ИК-спектров многих веществ провел американский ученый В.В. Коблентц.

Широкое применение методов ИК-спектроскопии в анализе началось примерно с 30-х годов XX в. и особенно после Второй мировой войны.

В 1951 г. двумя американскими исследовательницами М.М. Стимсон и Н. О'Доннелл и почти одновременно с ними У. Шайдтом и Х. Рейнвайном в Германии была впервые предложена методика прессования веществ с бромидом калия, что позволило анализировать спектры твердых фаз. Первое сообщение об этой методике содержится в тезисах М.М. Стимсон на симпозиуме по молекулярной структуре и спектроскопии в университете американского штата Огайо в 1951 г. (Abstracts of Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy. Ohio State University, 1951, P. 59).

Первой работой, посвященной аналитическому применению ИК-спектров поглощения неорганических веществ, было исследование Ф.А. Миллера и К.Х. Уилкинса, опубликованное в 1952 г. в журнале «Аналитическая химия» (Analytical Chemistry).

Начиная с 50-х годов XX в. большой вклад в изучение ИК-спектров поглощения внесли ученые японо-американской школы (С. Мидзусима, К. Накамото, К. Наканиси, Ф.А. Миллер, К. Уилкинс и др.), немецкие исследователи (А. Симон, Г. Зиберт, В. Бек и др.), ученые других стран. ИК-спектры поглощения сотен неорганических и координационных соединений подробно изучены в 60-80-е годы XX в. в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова в Москве. В результате всех этих исследований ученых различных стран было выяснено, что ИК-спектр каждого индивидуального

соединения специфичен и неповторим, подобно отпечаткам пальцев индивидуального человека, установлены интервалы групповых характеристических частот, созданы многочисленные атласы ИК-спектров поглощения различных соединений, разработаны методики количественных спектрофотометрических измерений в ИК-области спектра.

В 1960 г. опубликована монография чешского ученого И. Кесслера «Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе» - первая книга, специально посвященная аналитическим приложениям ИК-спектроскопии.

Вплоть до середины 1960-х годов изучение ИК-спектров *поглощения* доминировало в ИК-спектральных методах анализа, поскольку получение ИК-спектров *испускания* или *отражения* методически оказывалось более сложным, особенно при анализе спектров водных растворов. Ситуация несколько изменилась к лучшему после того, как в 1960 г. Фаренфорт и Н. Харрик независимо друг от друга развили методы получения спектров нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), что значительно расширило возможности ИК-спектральных методов анализа.

С начала 30-х годов XX в. для открытия и определения многих химических соединений (особенно органических веществ) стал применяться метод комбинационного рассеяния (КР) света - так называемый раман-эффект. Эффект комбинационного рассеяния света открыли в 1928 г. независимо друг от друга Ч.В. Раман (совместно с К.С. Кришнаном и Венкатесвараном) в Индии при изучении спектра рассеяния жидкого бензола и отечественные ученые Г.С. Ландсберг и Л.И. Мандельштам - при исследовании спектров рассеяния кристаллов. Заметим, что эффект КР света был предсказан теоретиками и обоснован еще до его экспериментального открытия. Так, Е. Ломмель в 1871-1878 гг. развил математическую теорию рассеяния света ангармоническим осциллятором, из которой следовало, что в спектре его рассеяния могут проявляться собственные частоты ангармонического осциллятора. Позже А. Смекал в 1923 г. в рамках старой квантовой теории, по существу, предсказал возможность КР света. Затем теория вопроса была более или менее подробно рассмотрена в работах крупнейших физиков XX столетия - Х.К Крамерса и В. Гайзенберга в 1925 г., Е. Шредингера в 1926 г., П.А.М. Дирака в 1927 г.

Отметим, что в большинстве работ, публикуемых на русском языке, принято говорить «эффект комбинационного рассеяния света»

(хотя и не всегда), тогда как во всех остальных странах обычно говорят «раман-эффект» (в «старой» немецкой литературе часто писали «Смекал-Раман-эффект»).

В первые годы после открытия раман-эффекта спектры КР изучались очень интенсивно, однако к концу 40-50-х годов XX столетия число работ стало уменьшаться, так как существовавшие к тому времени экспериментальные методики, основанные преимущественно на применении излучения ртутной лампы в качестве источника возбуждения спектров КР, позволяли анализировать бесцветные жидкости. Анализ окрашенных жидкостей, твердых фаз и газов встречал большие экспериментальные трудности. Картина резко изменилась после того, как в начале 60-х годов было предложено применять лазерное излучение в качестве источника возбуждения спектров КР, что позволило анализировать не только бесцветные, но и окрашенные жидкости, твердые фазы и газы.

В современном анализе методы колебательной спектроскопии (ИК, КР, НПВО, МНПВО) используются как для открытия, так и для определения различных соединений.

В фармацевтическом анализе ИК-спектры поглощения широко применяются для доказательства подлинности фармакологически активных веществ. Соответствующие тесты включены во все современные Фармакопеи.

2.5.2. Хроматографические методы анализа

Основоположителем хроматографии как метода анализа и исследования обычно считают русского ботаника М.С. Цвета (1872-1919), хотя и до его работ были известны исследования, в которых развивались некоторые элементы этого метода. (Михаил Семенович Цвет родился в Италии. Его мать - итальянка, отец - русский. Образование получил в Швейцарии. С 1896 г. и до конца жизни работал в России.)

М.С. Цвет в работе, опубликованной в 1903 г., описал на примере разделения природных пигментов метод адсорбционного хроматографического анализа, основы которого он заложил еще в своей магистерской диссертации в 1901 г. Им же введен и термин «хроматография». Некоторые исследователи полагают, что название «хроматография», предложенное М.С. Цветом, связано не только с тем, что метод позволяет разделять окрашенные (а также и бесцветные) вещества, но и с фамилией М.С. Цвета (греческое «хроматос» означает «цвет»; «хро-

матография» переводится на русский язык как «цветопись»). Несмотря на многочисленные попытки заменить этот термин на другие, именно он общепринят для обозначения совокупности методов анализа, основанных на различной сорбционной способности веществ.

Заметим, что слово «хроматография» было известно и ранее, но оно обозначало «науку о цвете». Старым термином «хроматограф» довольно долго называли устройство, используемое для получения различных цветов путем вращения частично окрашенного диска. М.С. Цвет вложил в термин «хроматография» совсем другой смысл.

Характеризуя хроматографический метод, М.С. Цвет писал в 1906 г.: «Если хлорофилл, растворенный в петролейном эфире, фильтруют через адсорбент, помещенный в колонку (я использую главным образом суспензию карбоната кальция, которой плотно заполняю стеклянную трубку), пигменты распределяются по колонке сверху вниз в соответствии с их адсорбционной способностью, образуя различным образом окрашенные зоны. Сильно адсорбирующиеся вещества вытесняют слабее адсорбирующиеся все дальше и дальше, в низ колонки. Разделение будет почти полным, если вслед за пигментом через колонку пропустить растворитель. Как солнечный луч, проходя через призму, разделяется на составляющие его лучи, так и смеси пигментов разделяются на отдельные компоненты, проходя через колонку, заполненную карбонатом кальция, вследствие чего их можно определять качественно и количественно. Полученная картина называется хроматограммой, а сам метод - хроматографией. Необходимо отметить, что метод пригоден не только для исследования смесей пигментов, поскольку можно ожидать, что все окрашенные и неокрашенные химические соединения распределяются в такой же последовательности».

В последующие годы М.С. Цвет продолжал разработку и совершенствование хроматографического метода, обобщив результаты исследований в книге «Адсорбционный анализ и хроматографический метод», изданной в 1906 г.

Кратко отметим работы некоторых предшественников М.С. Цвета в рассматриваемой области. Выше уже говорилось об исследованиях немецкого химика Ф.Ф. Рунге, который в 1834 г. в опытах по капиллярному анализу наносил на фильтровальную бумагу (или ткань) каплю раствора, содержащего смесь веществ, и наблюдал расслаивание окрашенных компонентов на бумаге. В связи с этим некоторые исследователи считают Ф.Ф. Рунге основоположником метода

хроматографии на бумаге. Однако другие полагают, что капиллярный анализ является лишь предшественником метода бумажной хроматографии.

Капиллярным анализом много занимались швейцарские химики Х.Ф. Шенбайн (1799-1868) и Ф. Гоппельсрелер (1837-1919), причем последний в результате многолетних исследований издал на эту тему специальную монографию.

В 1900 г. американский нефтехимик Т. Дей предложил разделять нефть на отдельные фракции, пропуская образцы нефти через колонку, заполненную известняком или глиной. Аналогичные результаты получил бакинский нефтяник С.К. Квитка также в 1900 г., пропуская черную нефть через пористые материалы.

Не умаляя значимости этих работ (и некоторых других предшественников М.С. Цвета), можно говорить о том, что хроматография как метод исследования и анализа утвердилась в науке только в результате исследований М.С. Цвета, который объяснил наблюдаемые явления на основе учета неодинаковой сорбционной способности разделяемых веществ.

«Ему дано открыть хроматографию - разделяющую молекулы - объединяющую людей» - такова эпитафия на памятнике М.С. Цвету, похороненному в воронежской земле в России.

Вплоть до начала 30-х годов XX в. хроматография почти не применялась в анализе и снова возродилась лишь в 1931 г. после работ Р. Куна, А. Винтерштайнера, Е. Ледерера, которые широко использовали хроматографический метод при исследовании растительных и животных пигментов.

Впервые метод тонкослойной хроматографии был описан Н.А. Измайловым и М. Шрайбер в статье «Капельно-хроматографический метод анализа и его применение в фармацевтике», опубликованной в журнале «Фармация» в 1938 г. Авторы статьи исследовали возможность разделения ряда алкалоидов, содержащихся в растительных экстрактах, в тонком незакрепленном слое оксида алюминия. В 1949 г. Мейнгард и Холл опубликовали работу, в которой для разделения смеси неорганических ионов применили радиальную тонкослойную хроматографию на закрепленном (крахмалом) тонком слое оксида алюминия. Большой вклад в развитие метода внес, начиная с 1958 г., немецкий ученый Э. Шталь.

В 1941 г. англичане А. Дж. Мартин и Р.Л. Синг предложили распределительную хроматографию. За разработку этого метода они были

удостоены Нобелевской премии в 1952 г. Они же предсказали и возможность осуществления газожидкостной хроматографии.

В 1944 г. Р. Консден, А. Гордон и А. Дж. Мартин разработали *распределительный вариант хроматографии на бумаге* для разделения смеси аминокислот.

В 1948 г. Т.Б. Гапон и Е.Н. Гапон в СССР впервые применили метод *осадочной хроматографии*, в котором используется различная растворимость осадков малорастворимых веществ, образующихся при реакции хроматографируемых ионов с осадителем в фазе твердого носителя.

В 1952 г. А. Джеймс и А. Дж. Мартин предложили *газовую хроматографию*, хотя можно заметить, что еще в 1949 г. в СССР была опубликована работа Н.М. Туркельтауба по хроматографическому анализу газов.

Вплоть до начала 30-х годов XX в. хроматография почти не применялась в анализе и снова возродилась лишь в 1931 г. после работ Р. Куна, А. Винтерштайнера, Е. Ледерера, которые широко использовали хроматографический метод при исследовании растительных и животных пигментов.

Впервые метод тонкослойной хроматографии был описан Н.А. Измайловым и М. Шрайбер в статье «Капельно-хроматографический метод анализа и его применение в фармацевтике», опубликованной в журнале «Фармация» в 1938 г. Авторы статьи исследовали возможность разделения ряда алкалоидов, содержащихся в растительных экстрактах, в тонком незакрепленном слое оксида алюминия. В 1949 г. Мейнгард и Холл опубликовали работу, в которой для разделения смеси неорганических ионов применили радиальную тонкослойную хроматографию на закрепленном (крахмалом) тонком слое оксида алюминия. Большой вклад в развитие метода внес, начиная с 1958 г., немецкий ученый Э. Шталь.

В 1941 г. англичане А. Дж. Мартин и Р.Л. Синг предложили распределительную хроматографию. За разработку этого метода они были

удостоены Нобелевской премии в 1952 г. Они же предсказали и возможность осуществления газожидкостной хроматографии.

В 1944 г. Р. Консден, А. Гордон и А. Дж. Мартин разработали *распределительный вариант хроматографии на бумаге* для разделения смеси аминокислот.

В 1948 г. Т.Б. Гапон и Е.Н. Гапон в СССР впервые применили метод *осадочной хроматографии*, в котором используется различная растворимость осадков малорастворимых веществ, образующихся при реакции хроматографируемых ионов с осадителем в фазе твердого носителя.

В 1952 г. А. Джеймс и А. Дж. Мартин предложили *газовую хроматографию*, хотя можно заметить, что еще в 1949 г. в СССР была опубликована работа Н.М. Туркельтауба по хроматографическому анализу газов.

Методы *ионообменной хроматографии* развивались американскими химиками в годы Второй мировой войны при разделении продуктов ядерных реакций. Сами же ионообменники (в том числе и синтетические ионообменные смолы) были известны еще раньше, так же, как и ряд работ по ионообменным процессам. В 1947 г. отечественные ученые Т.Б. Гапон, Е.Н. Гапон и Ф.М. Шемякин применили ионный обмен для разделения смеси ионов в растворе с помощью сорбентов.

Современная хроматография широко применяется в качественном и количественном анализе. Такие хроматографические методы, как тонкослойная, газожидкостная, высокоэффективная жидкостная, ионообменная хроматография, являются фармакопейными и включены в Фармакопеи всех стран.

2.5.3. Электрохимические методы анализа

Одним из первых электрохимических методов, который стал применяться в анализе, является *электрогравиметрия* - метод, основанный на взвешивании вещества (обычно какого-нибудь металла), осажденного на электроде в процессе электролиза.

Английский ученый У. Круйкшанк (1745-1810) в 1800 г. предложил использовать электроосаждение металлов в качественном анализе (на примере меди). В дальнейшем работы по применению электролиза в качественном анализе развивались немецким химиком Н.В. Фишером (1782-1850) и другими исследователями.

Электролитическое восстановление металлов (медь, никель) для количественного анализа впервые применил, по-видимому, в 1864 г. американский химик и минералог У. Гиббс (1822-1908).

В 1938 г. венгры Л. Себелледи и З. Шомодьи ввели в анализ метод *кулонометрии* для стандартизации растворов кислот, тиоцианатов, гидроксида натрия, гидразина, гидроксиламина.

Потенциометрическое титрование впервые провел в 1893 г. немецкий химик Р. Беренд (1856-1926). Затем исследования в этом направлении развивались многими учеными. Первая монография «Электрометрический количественный анализ», посвященная методу потенциометрического титрования, была опубликована Э. Мюллером (1843-1928) в 1923 г.

В 1903 г. немецкие химики Ф. Кюстер (1861-1917) и М. Грютерс предложили использовать в анализе *кондуктометрию* - метод, основанный на изучении электропроводности растворов, а уже в 1923 г. известный американский химик-аналитик И.М. Кольтгоф, обобщая результаты проведенных к тому времени кондуктометрических

исследований, опубликовал монографию «Кондуктометрический анализ» - первую книгу, специально посвященную кондуктометрическому методу.

Высокочастотное кондуктометрическое титрование было введено в аналитическую практику в 1946 г. Дж. Форманом, Д. Криспом, Ф. Йенсенем, А. Парраком.

Одним из наиболее распространенных электрохимических методов анализа является *полярографический анализ (полярография)*, относящийся к вольтамперометрическим методам. Он основан на использовании поляризационных (вольт-амперных) кривых - полярограмм, получающихся при восстановлении или окислении веществ в электрохимической ячейке, где одним электродом является жидкая ртуть, падающая каплями из тонкого капиллярного отверстия стеклянной трубки. Метод предложил в 1922 г. чешский физикохимик Ярослав Гейровский (1890-1967). В 1925 г. он совместно с японским химиком М. Шиката сконструировал первый прибор с автоматической регистрацией поляризационных кривых - полярограф; позднее разработал основы осциллополярографии. За создание полярографического метода Я. Гейровскому в 1959 г. присуждена Нобелевская премия.

Можно отметить, что, как это происходило и при развитии других методов анализа, у Я. Гейровского были предшественники. Еще в 1873 г. французский физик Г. Липпман (1845-1921) впервые исполь-

зовал ртуть в капиллярном электрометре, с помощью которого он измерял поверхностное натяжение жидкой поляризованной ртути. В 1903 г. чешский физик Б. Кучера применил ртутный капающий электрод также для определения поверхностного натяжения ртути. На кривых, отражающих зависимость массы капли ртути от напряжения поляризации, он обнаружил появление максимумов. Развивая эти исследования, Я. Гейровский в 1918 г. объяснил природу максимумов на электрокапиллярных кривых и предложил использовать вольт-амперные кривые (поляризационные кривые) - зависимость тока от приложенного потенциала.

В последующие годы были проведены и опубликованы сотни работ по применению полярографии в качественном и количественном анализе, а сам метод был значительно усовершенствован. Большой вклад в развитие полярографического анализа внес И.М. Кольтоф.

Идея другого вольтамперометрического метода (помимо полярографии) - *амперометрического титрования* также была выдвинута Я. Гейровским в 1927 г. Сам этот метод разработан чехословацким физикохимиком В. Майером в 1936 г.

Электрохимические методы анализа широко применяются в современной аналитике, большинство из них - фармакопейные, включены в Государственные фармакопеи и используются для анализа самых различных лекарственных препаратов.

* * *

Выше проведен лишь очень краткий обзор исторического развития аналитической химии (аналитики), оставивший за пределами рассмотрения многие интересные моменты ее истории, особенно - достижения последнего времени. Как заметил почти две тысячи лет назад древнеримский историк Корнелий Тацит, «превознося старину, мы недостаточно любопытны к недавнему прошлому» (*Корнелий Тацит. Анналы. Книга вторая. Глава 88*). Однако и краткое обращение к прошлому позволяет сделать определенные заключения.

Во-первых, очевидно, что *аналитическая химия (аналитика) создавалась трудами ученых многих стран*. В течение XVII в. и почти до конца XVIII в. это были преимущественно исследователи европейских стран - Англии, Франции, Германии, Швеции, России. Начиная примерно с конца XVIII столетия и особенно с начала XIX в. к

ним присоединяются химики других европейских стран - Венгрии, Дании, Чехии, Швейцарии, Голландии, а со второй половины XIX в. - США.

С начала XX столетия география развития аналитической химии значительно расширяется за счет замечательных работ ученых Австрии, Индии, Японии. В этом столетии очень большой вклад в развитие аналитики внесли американские исследователи (наряду с аналитиками других стран). Современное здание аналитики строится трудами международного содружества ученых различных стран. *Аналитическая химия (аналитика) - интернациональная наука.*

Во-вторых, нельзя не заметить того, что аналитическая химия создавалась не только учеными-химиками, но и физиками, биологами, ботаниками, врачами, фармацевтами. Особенно большой вклад в развитие аналитики внесли врачи и фармацевты. Это и неудивительно, если учесть, что химия, медицина и фармация на начальном этапе своего развития составляли единую науку. Известные химики начинали свою деятельность учениками фармацевта.

Приведем лишь некоторые примеры. Немецкий врач А. Беер исследовал закон светопоглощения, лежащий в основе фотометрических измерений, а другой немецкий врач К. Фирордт считается основателем фотометрии. Шотландский химик и врач Ф. Пенни развивал титриметрический метод дихроматометрии.

Один из основоположников химического анализа немецкий ученый К.Р.Ф. Фрезениус начинал свою работу учеником фармацевта. Фармацевт Т.Е. Ловиц одним из первых применил микрокристаллоскопический анализ. Фармацевт А.Ф. Дюфло разрабатывал иодометрический и аргентометрический методы титриметрического анализа. Число таких примеров можно увеличить.

Обсуждаемая особенность объясняется еще и тем, что *аналитическая химия - наука многогранная, универсальная.*

В-третьих, открытие и становление нового аналитического метода, как правило, являлось результатом труда не одного ученого, который вносил, быть может, решающий вклад в разработку этого метода, но и его предшественников и современников.

Так, например, одним из творцов титриметрии, безусловно, является Ж.Л. Гей-Люссак, но еще до него над титриметрическим методом работали К.Ж. Жоффруа, Ф.А. Декрузавиль, Ф. Венель, У. Льюис.

Спектральный анализ как метод утвердился после исследований Р.В. Бунзена и Г. Кирхгофа, однако линии в спектре открыли еще раньше У.Г. Волластон и Й. Фраунгофер.

В обоснование основного закона светопоглощения, открытого П. Бугером, большой вклад внесли И.Г. Ламберт, А. Беер, Ф. Бернар,

так что этот закон часто называют законом Бугера-Ламберта-Беера или даже просто законом Беера.

М.С. Цвет справедливо считается основоположником хроматографии как метода исследования и анализа. Вместе с тем его предшественники Т. Дей, С.К. Квитка также применяли аналогичные приемы в своих исследованиях, хотя и не объяснили природу явления.

Индийскому ученому Ч.В. Раману за открытие в 1928 г. раманэффекта была в 1930 г. присуждена Нобелевская премия. Одновременно с ним тот же эффект открыли Г.С. Ландсберг и Л.И. Мандельштам, а сам эффект был предсказан и обоснован теоретически гораздо раньше другими исследователями.

Полярографию как метод анализа предложил в 1922 г. Я. Гейровский. В 1959 г. за разработку этого метода ему была присуждена Нобелевская премия. Введение же капаящего ртутного электрода, использованного Я. Гейровским для получения полярограмм, базируется на более ранних работах Г. Липпмана и Б. Кучеры.

Часто считается, что развитие концепции групповых характеристических колебательных частот, применяемой в ИК-спектральных методах анализа, начинается с работ В.В. Коблентца в 1906 г. Как мы видели, однако, еще в 1881 г. аналогичные идеи были высказаны Абнеем и Фестингом на основе их собственных экспериментальных исследований.

При анализе ИК-спектров поглощения твердых фаз во всем мире широко используется метод прессования исследуемых образцов с кристаллическим бромидом калия. Этот метод был предложен в 1951 г. одновременно и независимо друг от друга М. Стимсон и Н. О'Доннел в США и У. Шайдтом, Х. Рейнвайном в Германии.

Можно продолжить и дальше цепочку подобных примеров, однако ни один из них ни в коей мере не умаляет значимость достижений тех выдающихся ученых, работы которых позволили сформировать тот или иной метод. Их вклад базируется на генерированных ими оригинальных научных идеях, проведенных экспериментальных и теоретических исследованиях, на полученных научных доказательствах понимания того или иного явления или обоснования метода, нередко при активном недоверии и критическом отношении весьма авторитетных коллег. Признание метода почти всегда требовало времени и приведения убедительных доказательств. Здесь, быть может, уместно привести слова, сказанные известным профессором Московской медицинской академии им. И.М. Сеченова В.Г. Зиловым

в заключение его доклада на шестых Анохинских¹ чтениях (26 января 1995 г.): «Богу мы верим. Все остальные должны приводить доказательства».

Аналитика не стоит на месте. Академик Ю.А. Золотов следующими словами характеризует ее современное состояние в первой главе уже упоминавшегося фундаментального труда «Основы аналитической химии»:

«Сегодняшний день аналитической химии характеризуется многими изменениями: расширяется арсенал методов анализа, особенно в сторону физических и биологических; автоматизация и математизация анализа; создание приемов и средств локального, неразрушающего, дистанционного, непрерывного анализа; подход к решению задач о формах существования компонентов в анализируемых пробах; появление новых возможностей для повышения чувствительности, точности и экспрессности анализа; дальнейшее расширение круга аналитических объектов».

¹ Петр Кузьмич Анохин (1896-1974) - выдающийся русский физиолог, основатель учения о функциональных системах.

II. ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (АНАЛИТИКИ)

Никакая теория не может считаться абсолютно верной.

Сванте Август Аррениус

Нет ничего практичнее хорошей теории.

Академик А.П. Александров

ГЛАВА 3. НЕКОТОРЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (АНАЛИТИКЕ)

3.1. НЕКОТОРЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (В АНАЛИТИКЕ)

3.1.1. Сильные и слабые электролиты

Проводники, прохождение через которые электрического тока вызывает перемещение вещества в виде ионов (ионная проводимость) и химические превращения (электрохимические реакции), называются *электролитами* (термин «ион» впервые ввел английский физик М. Фарадей (1791-1867)). Это могут быть индивидуальные вещества или растворы.

Упрощенная формулировка: электролиты - это вещества, способные распадаться на ионы в растворах. Правда, такая формулировка является менее общей и не охватывает твердые электролиты и расплавы электролитов.

Раствор - это однородная смесь двух или нескольких веществ, способная непрерывно изменять свои свойства. Растворы бывают жидкие и твердые. В аналитике используют в основном жидкие растворы.

В соответствии с теорией электролитической диссоциации (1883-1887) шведского ученого Сванте Августа Аррениуса (1859-1927), удостоенного в 1902 г. Нобелевской премии за создание этой теории, электролиты в растворах распадаются (диссоциируют) на ионы вследствие взаимодействия с молекулами растворителя.

Количественно ионизация (диссоциация на ионы) электролита в растворе характеризуется степенью диссоциации (ионизации) α , равной отношению числа продиссоциировавших молекул $n_{\text{дисс}}$ к исходному числу молекул $n_{\text{исх}}$:

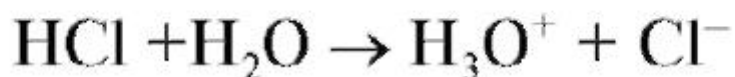
$$\alpha = n_{\text{дисс}} / n_{\text{исх}}.$$

Степень диссоциации (ионизации) α численно выражается либо в долях единицы, либо в процентах. Если $\alpha = 1$ (т.е. 100%), то все исходные частицы в растворе распались на ионы ($n_{\text{дисс}} = n_{\text{исх}}$); если $\alpha < 1$ (т.е. меньше 100%), то не все исходные частицы распались на ионы,

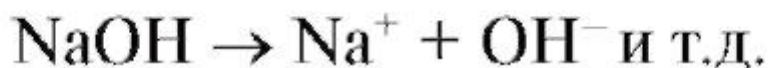
а только часть их ($n_{\text{дисс}} < n_{\text{исх}}$).

По способности к диссоциации электролиты разделяют на сильные (неассоциированные) и слабые (ассоциированные).

Сильные (неассоциированные) электролиты в не слишком концентрированных растворах распадаются на ионы практически полностью: это большинство солей, сильные кислоты, сильные основания. Например, в водных растворах хлорида натрия NaCl, хлороводородной кислоты HCl, гидроксида натрия NaOH диссоциация на ионы осуществляется нацело:



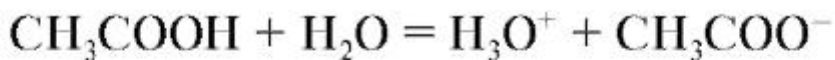
(или упрощенно: $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$)



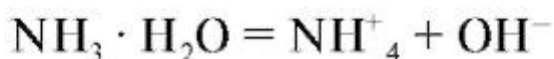
Для сильных электролитов степень их ионизации $\alpha = 1$ (100%).

В концентрированных растворах сильные электролиты частично ассоциированы, хотя обычно в очень небольшой степени.

Слабые (ассоциированные) электролиты в растворах диссоциированы лишь частично: это слабые кислоты, слабые основания, комплексные соединения (их внутренняя сфера), некоторые соли ртути(II), например HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Так, в водных растворах уксусная кислота и аммиак диссоциируют лишь частично:



(или упрощенно: $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$)



Аналогично тетрахлороплатинат(II)-ион диссоциирует также частично:



(или упрощенно: $[\text{PtCl}_4]^{2-} = [\text{PtCl}_3]^- + \text{Cl}^-$)

Обычно степень диссоциации α для слабых электролитов очень мала ($\alpha \ll 1$) и уменьшается с ростом концентрации раствора.

Понятие «*сильные и слабые электролиты*» - условно, поскольку одно и то же вещество в одних растворителях может быть сильным, а в других - слабым электролитом. Например, такие кислоты, как хлорная HClO_4 и хлороводородная HCl , являются сильными электролитами (диссоциируют нацело) в воде и в жидком аммиаке, однако в безводной уксусной кислоте они оказываются слабыми электролитами и распадаются на ионы лишь в незначительной степени. Напротив, уксусная кислота CH_3COOH - слабый электролит в водных растворах, но сильный - в жидком аммиаке.

По Аррениусу сильные электролиты также диссоциированы на ионы неполностью. Строго говоря, теория Аррениуса неприменима к растворам сильных электролитов. До Аррениуса большинство ученых считало, что ионы возникают только под воздействием внешнего электрического поля при электролизе. Правда, прибалтийский ученый К.И.Д. Гротгус (1785-1822) в 1818 г. предположил, что распад молекул на ионы происходит в результате процесса растворения, а не вследствие воздействия внешнего электрического поля. Ту же точку зрения разделяли немецкий физик Р. Клаузиус в 1857 г. и русский химик Н.Н. Каяндер (1851-1896) в 1881 г. Однако только после создания теории электролитической диссоциации Аррениуса общепринятым стало представление о том,

что электролиты распадаются на ионы уже при растворении при отсутствии внешнего электрического поля.

Простейшее (но далеко не исчерпывающее) объяснение причин электролитической диссоциации заключается в следующем.

В вакууме силам притяжения между катионом и анионом не мешают никакие посторонние частицы. В любой другой среде энергия взаимодействия между электрическими зарядами уменьшается, что характеризуется диэлектрической проницаемостью ϵ (ϵ - число, показывающее, во сколько раз уменьшается энергия взаимодействия между электрическими зарядами в данной среде по сравнению с вакуумом).

Пусть некоторый электролит КА, состоящий из катиона K^{z+} и аниона A^{z-} , распадается на ионы:



В соответствии с законом Кулона в вакууме энергия электростатического взаимодействия E точечных электрических зарядов ez^+ и ez^- равна:

$$E = -(z^+)(z^-)e^2/r,$$

где e - единичный электрический заряд; r - расстояние между центрами катиона K^{z+} и аниона A^{z-} . В среде с $\epsilon \neq 1$ энергия взаимодействия между теми же электрическими зарядами ez^+ и ez^- будет другой - в ϵ раз меньше:

$$E = -(z^+)(z^-)e^2/(\epsilon r).$$

Например, для воды при 18 °С диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, т.е. энергия электростатического взаимодействия между электрическими зарядами в водной среде уменьшается в 81 раз по сравнению с вакуумом. Для электролитов в водных растворах это означает увеличение их способности к ионизации. Полагают, что значительную роль при этом играют процессы сольватации: молекулы растворителя, например воды, окружая катион и анион, создают сольватные (гидратные - в случае воды) оболочки вокруг ионов и как бы «растаскивают» их.

3.1.2. Общая концентрация и активность ионов в растворе

Общая концентрация ионов в растворе определяется молярной концентрацией растворенного электролита с учетом его степени диссоциации на ионы и числа ионов, на которые диссоциирует молекула электролита в растворе.

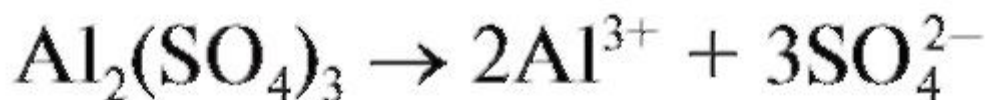
Для сильных электролитов $\alpha = 1$, поэтому общая концентрация ионов определяется молярной концентрацией электролита и числом ионов, на которые распадается молекула сильного электролита в растворе.

Так, в случае диссоциации сильного электролита - хлорида натрия NaCl в водном растворе



при исходной концентрации электролита $c(\text{NaCl}) = 0,1$ моль/л концентрации ионов оказываются равными той же величине: $c(\text{Na}^+) = 0,1$ моль/л и $c(\text{Cl}^-) = 0,1$ моль/л.

Для сильного электролита более сложного состава, например сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, концентрации катиона и аниона также рассчитываются легко, учитывая стехиометрию процесса диссоциации:



Если исходная концентрация сульфата алюминия $c_{\text{исх}} = 0,1$ моль/л, то $c(\text{Al}^{3+}) = 2 \cdot 0,1 = 0,2$ моль/л и $c(\text{SO}_4^{2-}) = 3 \cdot 0,1 = 0,3$ моль/л.

Термин «концентрация» впервые ввел знаменитый голландский физикохимик Якоб Вант-Гофф (1852-1911) - один из основателей теории растворов и первый Нобелевский лауреат по химии (1901).

Частицы в растворах, в том числе и ионы, взаимодействуют друг с другом. Природа и интенсивность таких взаимодействий обусловлены спецификой каждого раствора. Если эти взаимодействия отсутствуют, то растворы считаются идеальными. Строго говоря, идеальные растворы не существуют (частицы всегда в той или иной мере взаимодействуют друг с другом) и представляют собой лишь теоретическую абстракцию. Тем не менее, в ряде случаев свойства реальных растворов не очень сильно отличаются от свойств идеальных растворов. Если концентрация раствора электролита стремится к нулю, то расстояния между растворенными частицами увеличиваются, а энергия их взаимодействия уменьшается (также стремится к нулю). Поэтому свойства бесконечно разбавленных растворов приближаются к свойствам идеальных растворов.

Если в термодинамические уравнения, описывающие свойства идеальных растворов, подставить концентрации реальных растворов, то с помощью этих уравнений получаются соответствующие величины, сильно отличающиеся от реальных. Другими словами, термодинамические уравнения для идеальных растворов, в которых

фигурируют концентрации, непригодны для описания свойств реальных растворов. Необходимы другие уравнения, а они в общем случае неизвестны, так как каждый реальный раствор обладает собственной спецификой и для каждого реального раствора требуется строить отдельную теорию.

Чтобы использовать для реальных растворов общие термодинамические уравнения, справедливые для идеальных систем, американский физикохимик Г.Н. Льюис (1875-1946) предложил в 1907 г. метод активностей. Согласно указанному методу, в эти уравнения вводят некие числа вместо концентраций (отличающиеся по величине от числового значения концентраций) так, чтобы количественные результаты, полученные после решения этих уравнений, совпадали с экспериментально определяемыми величинами. Такие числа называются «активностью».

Активность ионов a в растворе - это величина, подстановка которой вместо общей концентрации в термодинамические уравнения, описывающие свойства идеальных растворов, дает соответствующие опыту значения рассчитываемых величин для реальных растворов.

Иногда вместо слова «активность» используют выражение «*активная концентрация*», хотя такой термин нельзя считать вполне корректным.

Введение понятия «активность» так, как это показано выше, - чисто формальный прием: любое число a можно представить как произведение какого-то заданного числа c на коэффициент f равный отношению a/c . Тем не менее, понятие активности получило широкое распространение в теории растворов.

Активность a связана с общей концентрацией c формальным соотношением

$$a = fc,$$

где f - коэффициент активности. Понятие и термин «коэффициент активности» ввел датский химик Н. Бьеррум (1879-1958) в 1918-1920 гг.

При $c \rightarrow 0$ величина $a \rightarrow c$, так что $f \rightarrow 1$, т.е. для предельно разбавленных растворов активность по числовой величине совпадает с концентрацией, а коэффициент активности равен единице.

Из вышеизложенного следует, что активность a не имеет физического смысла. Тем не менее можно говорить о том, что для не очень концентрированных растворов чем больше активность a отличается от концентрации c (что то же самое по смыслу) чем больше

коэффициент активности f отличается от единицы, тем сильнее свойства реального раствора отличаются от свойств идеального раствора.

Проиллюстрируем введение активности на простом примере - водном растворе сильного электролита хлорида калия KCl с концентрацией, равной $c(\text{KCl})$. Хлорид калия полностью диссоциирует на ионы:



Очевидно, что $c(\text{K}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{KCl})$. Соответствующие активности равны: $a(\text{KCl}) = f(\text{KCl})c(\text{KCl})$, $a(\text{K}^+) = f(\text{K}^+)c(\text{K}^+)$ и $a(\text{Cl}^-) = f(\text{Cl}^-)c(\text{Cl}^-)$.

Аналогичное рассмотрение можно провести для любого сильного электролита.

Активности и коэффициенты активности веществ в растворах определяют, измеряя коллигативные свойства растворов (понижение упругости насыщенного пара над раствором по сравнению с упругостью насыщенного пара чистого растворителя, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем, осмотическое давление раствора), а также электродвижущую силу и электродные потенциалы обратимо работающих гальванических элементов. Можно, например, определить активность хлорида калия в растворе, поскольку можно приготовить такой раствор и измерить его коллигативные свойства. Однако в настоящее время неизвестны методы, с помощью которых можно было бы приготовить заряженные растворы, т.е. содержащие только катионы или только анионы, и измерить их коллигативные свойства, поскольку растворы электронейтральны и содержат эквивалентные количества как катионов, так и анионов. Следовательно, невозможно экспериментально определить активности и коэффициенты активности индивидуальных ионов (катионов или анионов) в растворе.

Вместо активности и коэффициента активности индивидуальных ионов определяют среднеионную (среднюю ионную) активность $a_{\pm}$ и среднеионный (средний ионный) коэффициент активности $f_{\pm}$:

$$a_{\pm} = f_{\pm} c_{\pm},$$

$$c_{\pm} = (c_+^{v_+} c_-^{v_-})^{1/v},$$

где $c_{\pm}$ - среднеионная (средняя ионная) концентрация; c_+ - концентрация катиона; c_- - концентрация аниона; $v = v_+ + v_-$; v_+ и v_- -

стехиометрические коэффициенты в формуле сильного

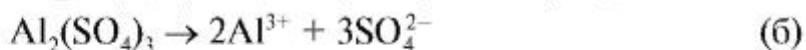
электролита $K_{v_+} A_{v_-}$, диссоциирующего на катионы K^{z+} и анионы A^{z-} по схеме:



Например, для сильных электролитов NaCl и $Al_2(SO_4)_3$ можно написать:



$$v_+ = 1; v_- = 1; c_{\pm} = (c_+ c_-)^{1/2}; c_+ = c(Na^+); c_- = c(Cl^-);$$



$$v_+ = 2; v_- = 3; c_{\pm} = (c_+^2 c_-^3)^{1/5}; c_+ = c(Al^{3+}); c_- = c(SO_4^{2-}).$$

Среднеионные активности и среднеионные коэффициенты активности можно определить экспериментально, поскольку можно измерить коллигативные свойства растворов сильных электролитов, содержащих катионы и анионы.

Коэффициенты активности ионов могут быть больше или меньше единицы либо равны единице, в зависимости от концентрации раствора, зарядов ионов и присутствия других ионов в растворе, поэтому активности ионов могут быть больше или меньше либо равны концентрациям.

3.1.3. Ионная сила (ионная крепость) раствора

В растворах сильных электролитов все ионы взаимодействуют между собой. Это взаимодействие носит довольно сложный характер. Для формального описания суммарного электростатического взаимодействия всех ионов в растворе американские ученые Г.Н. Льюис и М. Рендалл ввели понятие ионной силы (ионной крепости) раствора I_c .

$$I_c = 0,5 \sum m_i z_i^2, \quad (3.1)$$

где m_i - моляльность (моляльная концентрация) раствора по i -му иону; z_i - зарядовое число i -го иона в растворе (для краткости его называют «заряд» иона). Другими словами, ионная сила раствора равна полусумме произведений концентрации каждого иона на квадрат его зарядового числа. Суммирование проводится по всем ионам в растворе.

В аналитической химии для ионной силы водного раствора обычно используют выражение

$$I_c = 0,5 \sum c_i z_i^2, \quad (3.2)$$

где c_i - молярная концентрация (молярность) раствора по i -му иону. Это выражение не является вполне точным, поскольку молярности в формуле (3.1) заменяются на молярную концентрацию в формуле (3.2). Однако, во-первых, для разбавленных водных растворов молярность иона m_i не сильно отличается от молярной концентрации иона c_i , так как молярность - это количество растворенного вещества (число молей), приходящееся на 1000 г растворителя, а молярная концентрация - количество растворенного вещества (число молей), содержащееся в 1 л раствора. Для разбавленных водных растворов - это практически одно и то же. Во-вторых, все справочные аналитические данные составлены на основе уравнения (3.2), так что при сравнительном использовании этих данных соответствующие неточности могут нивелироваться.

Для бинарных (т.е. распадающихся на два иона) сильных электролитов КА, составленных из однозарядных катиона K^+ и аниона A^- (например, NaCl, KBr, NH_4NO_3 и др.) и диссоциирующих на ионы по схеме:



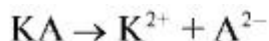
ионная сила раствора равна:

$$I_c = 0,5[c(K^+) \cdot 1^2 + c(A^-) \cdot (-1)^2] = 0,5[c(K^+) + c(A^-)] = 0,5 \cdot 2c = c,$$

где $c(K^+) = c(A^-) = c(KA) = c$; $z_+ = 1$; $z_- = -1$. В данном случае ионная

сила раствора равна его концентрации: $I_c = c$.

Для бинарных электролитов КА, диссоциирующих на двухзарядные катион K^{2+} и анион A^{2-} , ионная сила раствора другая:



$$I_c = 0,5[c(K^{2+}) \cdot 2^2 + c(A^{2-}) \cdot (-2)^2] = 2[c(K^{2+}) + c(A^{2-})] = 4c,$$

где $c = c(K^{2+}) = c(A^{2-}) = c(KA)$.

Для электролитов типа $KA_2 \rightarrow K^{2+} + 2A^-$ и $K_2A \rightarrow 2K^+ + A^{2-}$ ионная сила раствора равна

$$I_c = 0,5(c \cdot 2^2 + 2c \cdot 1^2) = 3c,$$

где c - концентрация KA_2 или K_2A .

Для электролитов типа $K_3A \rightarrow 3K^+ + A^{3-}$ ионная сила равна

$$I_c = 0,5(3c \cdot 1^2 + c \cdot 3^2) = 6c,$$

где c - концентрация K_3A .

Аналогично можно рассчитать ионную силу любого другого раствора, содержащего один или несколько сильных электролитов, если известны концентрации ионов c_i и их зарядовые числа z_i .

Ионная сила I_c - величина размерная. Ее размерность совпадает с размерностью концентрации. Поскольку в аналитических расчетах ионной силы концентрации всегда выражают в единицах измерения моль/л, то и единицы измерения ионной силы оказываются всегда теми же самыми (моль/л) и обычно не указываются. При расчете ионной силы раствора вклад слабых электролитов обычно не учитывается, так как он незначителен. Так, например, ионная сила раствора, в котором присутствуют сульфат натрия Na_2SO_4 , бромид калия KBr и муравьиная кислота HCOOH , рассчитывается с учетом вклада только сильных электролитов Na_2SO_4 и KBr : $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, $\text{KBr} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Br}^-$.

3.1.4. Влияние ионной силы раствора на коэффициенты активности ионов

Теория и опыт показывают, что коэффициенты активности ионов зависят от ионной силы раствора. Г.Н. Льюис и М. Рендалл установили эмпирически так называемое правило ионной силы, носящее их имя. В соответствии с этим правилом ионной силы Льюиса и Рендалла в разбавленном растворе с данной ионной силой все ионы с одинаковым по абсолютной величине зарядом имеют один и тот же коэффициент активности. Это правило справедливо для растворов с невысокой концентрацией, не превышающей 0,01-0,02 моль/л.

Так, например, коэффициенты активности таких различных ионов, как H^+ (H_3O^+), Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+ , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^- , NO_3^- , MnO_4^- , H_2PO_4^- , HSO_3^- и т.д., имеющих одинаковый по абсолютной величине заряд (равный единице), при ионной силе раствора $I_c = 0,0005$ одинаковы и равны $f = 0,975$; при $I_c = 0,001$

они равны $f = 0,964-0,967$; при $I_c = 0,01$ они равны $f = 0,898-0,914$.

При больших значениях ионной силы различия в f становятся более заметными. Например, при $I_c = 0,1$ коэффициенты активности указанных ионов изменяются уже от 0,75 до 0,83. Другими словами, правило ионной силы Льюиса и Рендалла является приближенным.

Теоретическое обоснование правила ионной силы дают различные теории сильных электролитов. Эти теории позволяют рассчитывать

и коэффициенты активности ионов (в том числе и индивидуальных ионов) как функцию ионной силы раствора.

Согласно теории сильных электролитов голландского ученого П. Дебая (1884-1966) и немецкого исследователя Э. Хюккеля (1896-1980), предложенной ими в 1923 г., десятичный логарифм коэффициента активности иона следующим образом зависит от ионной силы раствора:

$$\lg f_i = - A z_i^2 \sqrt{I_c}, \quad (3.3)$$

где f - коэффициент активности индивидуального i -го иона; z_i - заряд этого иона; I_c - ионная сила раствора; A - коэффициент, зависящий от температуры и природы растворителя (диэлектрической проницаемости). Для водных растворов при температуре 25 °С величина $A = 0,5117 \approx 0,512$. С учетом этого значения уравнение (3.3) можно представить в виде:

$$\lg f_i = -0,512 z_i^2 \sqrt{I_c}. \quad (3.4)$$

Уравнения (3.3) и (3.4) соответствуют *первому приближению* теории Дебая и Хюккеля, в котором принят ряд допущений, и справедливо при значениях ионной силы, не превышающих $\sim 10^{-3}$ моль/л.

Во *втором приближении* теории Дебая и Хюккеля, в котором авторы внесли ряд уточнений по сравнению с первым приближением, зависимость коэффициента активности иона от ионной силы водного раствора описывается уравнением

$$\lg f_i = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I_c}}{1 + z_i^2 \sqrt{I_c}} \quad (3.5)$$

При 25 °С величина $A = 0,512$. Это уравнение второго приближения теории Дебая и Хюккеля справедливо при $I_c < 10^{-2}$ моль/л.

При более высоких концентрациях водных растворов для вычисления коэффициента активности используется уравнение

$$\lg f_i = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I_c}}{1 + z_i^2 \sqrt{I_c}} + \text{const } I_c, \quad (3.6)$$

где const - некоторая постоянная, определяемая опытным путем для каждой системы. Соотношение (3.6) применимо в довольно широком интервале концентраций: вплоть до $I_c \approx 3-4$ моль/л.

Уравнения (3.4), (3.5) и (3.6) справедливы для расчета не только коэффициентов активности индивидуальных ионов, но и среднеионных коэффициентов активности, поэтому их можно проверить сравнением с экспериментальными данными.

Уравнение (3.6) иногда называют уравнением *третьего приближения* теории Дебая и Хюккеля, что, однако, нельзя считать правильным, так как эмпирическая постоянная const в уравнении (3.6) теоретически не рассчитывается, а подбирается опытным путем.

$$\lg f_i = f(\sqrt{I_c})$$

Графическая зависимость $\lg f_i$ имеет вид, схематически

представленный на рис. 3.1.

Из рис. 3.1 можно заключить, что, действительно, экспериментальная кривая III совпадает с кривой I первого приближения теории Дебая-Хюккеля только в достаточно узком интервале ($I_c < 10^{-3}$ моль/л). Кривая II второго приближения теории совпадает с экспериментальной кривой в более широком интервале концентраций ($I_c < 10^{-2}$ моль/л). При повышенных концентрациях расхождения между рассчитанными

теоретически по уравнению (3.5) и найденными из экспериментальных данных значениями коэффициента активности иона возрастают.

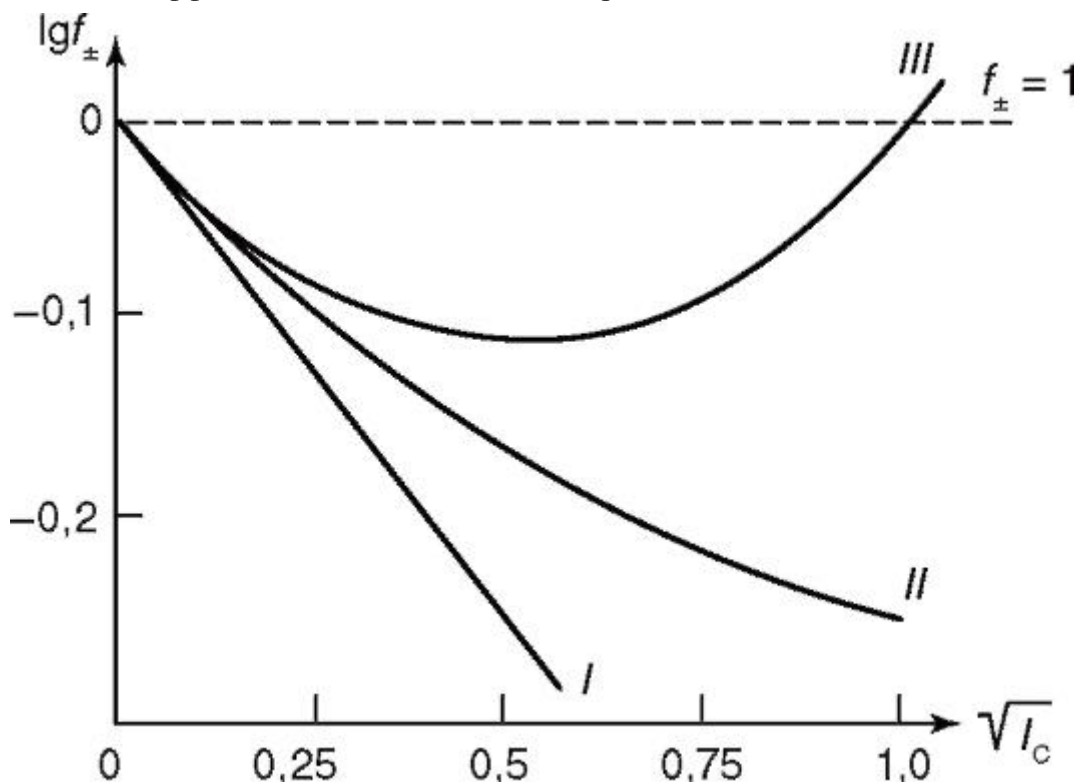


Рис. 3.1. Зависимость логарифма среднеионного коэффициента активности $\lg f_{\pm}$ от

корня квадратного из ионной силы раствора $\sqrt{I_c}$: график функции (3.4) - прямая I; график функции (3.5) - кривая II; кривая III соответствует экспериментальным данным для среднеионного коэффициента активности

Таким образом, можно сделать вывод, что по уравнению (3.5) второго приближения теории Дебая и Хюккеля можно вычислять коэффициенты активности при ионной силе раствора, не сильно превышающей 10^{-2} моль/л. Во многих случаях для аналитических целей такие расчеты оказываются приемлемыми, особенно тогда, когда заряды ионов по абсолютной величине равны единице ($z_i = 1$). Для ионов с зарядом $z_i \geq 2$ расчет коэффициента активности по формуле (3.5) второго приближения теории Дебая и Хюккеля дает более высокие погрешности, чем для ионов с $z_i = 1$.

Из уравнения (3.5) непосредственно следует, что если ионная сила раствора постоянна $I_c = \text{const}$, то для всех ионов, имеющих одинаковый по абсолютной величине заряд z_i , коэффициент активности - один и тот же, т.е. тем самым дается теоретическое обоснование эмпирическому правилу ионной силы Льюиса и Рендалла (см. выше).

Рассмотрение графика зависимости $\lg f$ от $\sqrt{I_c}$ позволяет заключить, что вначале с ростом ионной силы раствора коэффициент активности уменьшается - становится меньше единицы ($\lg f = 0$ при $I_c = 0$, т.е. $f = 1$). Затем после некоторого

значения $\sqrt{I_c}$ (соответствующего минимуму на рис. 3.1) коэффициент активности снова начинает возрастать и при некоторой (довольно высокой) концентрации опять

становится равным единице, после чего уже превышает единицу. Следовательно, коэффициент активности иона может быть равным единице в двух случаях: для бесконечно разбавленного раствора, свойства которого приближаются к свойствам идеального раствора, и для раствора при некоторой весьма высокой концентрации, когда свойства раствора очень сильно отличаются от свойств идеального раствора. В первом случае межйонные электростатические взаимодействия практически отсутствуют. Во втором случае они достаточно велики (т.е. раствор далек от состояния идеальных растворов, однако

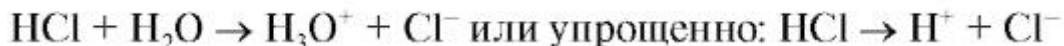
T - абсолютная температура. Относительная активность определяется как число, равное отношению абсолютной активности в заданном состоянии к абсолютной активности в стандартном состоянии при той же температуре.

Кроме молярной активности, применяют *моляльную* и *рациональную активности*. Они рассчитываются так же, как и молярная активность, только концентрации выражаются в моляльностях и мольных долях соответственно. Числовые значения вводимых при этом коэффициентов активности, которые называют *молярным*, *моляльным* и *рациональным* коэффициентом активности, неодинаковы, поскольку различны числовые величины концентраций - молярной, моляльной и рациональной (мольные доли) при одном и том же содержании данного вещества в растворе.

В дальнейшем будем пользоваться только молярной активностью и молярным коэффициентом активности.

3.1.5. Характеристика pH водных растворов электролитов

Рассмотрим диссоциацию какой-либо кислоты в водном растворе, например, хлороводородной кислоты:



При этом в растворе появляются ионы водорода H^+ , существующие в форме ионов гидроксония (синонимы: ионы оксония, гидрония) H_3O^+ или даже в равновесии с формами $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, концентрация которых намного меньше концентрации H_3O^+ . Для выражения активности этих ионов используют величину pH, равную

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+). \quad (3.7)$$

$$a(\text{H}_3\text{O}^+) = f(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{H}_3\text{O}^+),$$

Поскольку
то можно написать:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg f(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{H}_3\text{O}^+).$$

Величина pH зависит от присутствия других посторонних ионов, поскольку от них зависит ионная сила и, следовательно, коэффициент активности. Часто то же самое выражение записывают упрощенно:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg f(\text{H}^+)c(\text{H}^+).$$

Для сильно разбавленных растворов, когда $f(\text{H}_3\text{O}^+) \sim 1$, pH выражается соотношением

$$pH = -\lg c(H_3O^+) \quad (3.8)$$

(или упрощенно: $pH = -\lg c(H^+)$).

Выражение (3.8) - менее строгое, чем соотношение (3.7). Однако в аналитике соотношение (3.8) часто используют вместо (3.7) не только в случае бесконечно разбавленных растворов. Если при этом соотношение (3.8) применяется для расчетов концентрации, а не термодинамических параметров, то никакие ошибки в расчеты не вводятся. Если же вычисляются термодинамические характеристики, то при достаточно высоких концентрациях растворов нужно пользоваться соотношением (3.7).

Оценим на конкретном примере возможную неточность расчетов, возникающую при использовании соотношения (3.8) вместо (3.7).

Рассчитаем значение pH водного раствора хлороводородной кислоты HCl с общей концентрацией $c(HCl) = 0,1$ моль/л.

Поскольку хлороводородная кислота - сильный электролит в водном растворе и диссоциирует на ионы полностью, то $c(H_3O^+) = c(HCl) = 0,1$ моль/л. В соответствии с формулой (3.7) имеем:

$$pH = -\lg a(H_3O^+) = -\lg f(H_3O^+)c(H_3O^+).$$

Так как при $c(HCl) = 0,1$ моль/л коэффициент активности водородных ионов оказывается равным $f(H_3O^+) = 0,83$, то $pH = -\lg(0,83 \cdot 0,1) = 1,09$.

Если же воспользоваться соотношением (3.8), то

$$pH = -\lg c(H_3O^+) = -\lg 0,1 = 1.$$

Разность между обеими величинами pH равна 0,09 единиц pH.

Понятие и обозначение водородного показателя pH (potentio Hydrogenii) впервые ввел датский физикохимик и биохимик П.Л. Сёренсен (1868-1939) в 1909 г. через концентрацию ионов водорода: $pH = -\lg c(H^+)$.

3.2. ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

3.2.1. Химическое равновесие

Опыт показывает, что при протекании любой химической реакции *при определенных внешних условиях* (например, при постоянной температуре и постоянном общем давлении или же при постоянной температуре и постоянном общем объеме) рано или поздно наступает такое состояние, когда соотношение между концентрациями про-

дуктов реакции и исходных веществ становится постоянным, вполне определенным для данной температуры, и сохраняется таким до тех пор, пока не будет изменена температура. Подобное состояние соответствует состоянию устойчивого *химического равновесия*. При этом концентрации (или активности) реагентов (как исходных веществ, так и продуктов реакции) называются *равновесными концентрациями* (или *равновесными активностями*). При химическом равновесии реакции не останавливаются - они продолжают протекать как в прямом, так и в обратном направлении, однако изменение концентрации всех реагентов за счет протекания реакции в прямом направлении

компенсируется изменением их концентраций вследствие протекания реакции в обратном направлении, т.е. химическое равновесие является *динамическим*. Состояние химического равновесия может достигаться различными путями: можно ввести в систему только исходные вещества, или же только продукты реакции, или же произвольную смесь исходных веществ и продуктов реакции - в любом случае через некоторое время в результате протекания реакции в том или ином направлении концентрации реагентов достигнут равновесных значений.

Химическое равновесие характеризуется также *подвижностью*.

Если в систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, ввести дополнительное количество одного или нескольких реагентов, то концентрации всех реагентов будут изменяться за счет самопроизвольного протекания реакции в том или ином направлении до тех пор, пока соотношение между концентрациями продуктов реакции и исходных веществ снова станет постоянным и характерным для данной температуры. При этом говорят о *смещении (или сдвиге)* химического равновесия в сторону образования либо исходных веществ, либо продуктов реакции. При изменении температуры соотношение между равновесными концентрациями реагентов меняется. Однако если первоначальная температура изменена до какой-то другой *постоянной* температуры, то в системе через некоторое время вследствие самопроизвольного протекания реакции в том или ином направлении снова будет достигнуто состояние химического равновесия, но уже при другом соотношении равновесных концентраций.

Таким образом, состояние химического равновесия при любой постоянной температуре характеризуется *определенным постоянным соотношением* равновесных концентраций продуктов реакции и исходных веществ. Существенно, что постоянным сохраняется именно определенное *соотношение* между равновесными концентрациями

реагентов, хотя сами величины равновесных концентраций продуктов реакции и исходных веществ могут быть различными, что зависит от количеств реагентов, введенных в систему.

Для одной и той же реакции при постоянной температуре состояние химического равновесия может достигаться с различной скоростью, в зависимости от соотношения исходных количеств реагентов. Иногда для ускорения достижения состояния химического равновесия в систему вводят кроме реагентов другие вещества - катализаторы, которые, не изменяя постоянства соотношения равновесных концентраций реагентов, изменяют в одинаковое число раз скорости прямой и обратной реакций, что и приводит к изменению времени достижения состояния химического равновесия.

Итак, *состояние химического равновесия характеризуется постоянством соотношения равновесных концентраций всех продуктов реакции и исходных веществ при постоянной температуре, динамичностью, подвижностью, возможностью самопроизвольного достижения равновесия с разных сторон - либо со стороны исходных веществ (когда для проведения реакции берутся только исходные вещества), либо со стороны продуктов реакции (когда в систему вводятся только продукты реакции).*

Указанное соотношение равновесных концентраций выражается через константу равновесия (см. ниже).

Особенности истинного равновесия в *качественной форме* отражаются *принципом смещения подвижного равновесия*, известным как *принцип Ле Шателье-Брауна*. Этот хорошо известный принцип можно сформулировать, например, следующим образом: *если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого химического равновесия, оказывать внешнее воздействие, то в системе начнут самопроизвольно осуществляться процессы в*

таком направлении, которое ослабляет влияние внешнего воздействия, а само равновесие сместится в том же направлении.

Так, например, повышение температуры смещает равновесие в сторону протекания эндотермического процесса, а понижение температуры - в сторону протекания экзотермического процесса. При повышении давления в системе начинают самопроизвольно протекать процессы, сопровождающиеся уменьшением ее объема, а при понижении давления - процессы, сопровождающиеся увеличением объема системы.

Принцип смещения подвижного равновесия впервые сформулировал в 1884 г. французский физикохимик и металлург Анри Луи Ле

Шателье (1850-1936). Несколько позже, в 1887-1888 гг.; его обосновал немецкий ученый Ф. Браун.

Формулировка Ле Шателье: «Любая система, находящаяся в состоянии устойчивого химического равновесия, будучи подвергнута влиянию внешнего воздействия, которое стремится изменить либо температуру, либо конденсированность (давление, концентрацию, число молекул в единице объема) всей системы или некоторых ее частей, может подвергнуться только тем изменениям, которые, если бы они происходили сами по себе, вызвали бы изменение температуры или конденсированности, противоположное по знаку тому изменению, которое вызывается внешним воздействием».

Формулировка Ф. Брауна: «Переход в новое состояние равновесия всегда имеет такой характер, что то произвольно произведенное изменение одной из переменных, которое вызывает переход, при самопроизвольном переходе убывает по абсолютной величине. Изменяющаяся система, находящаяся в устойчивом равновесии, таким образом, одновременно является и самоуспокаивающейся».

Однако принцип смещения подвижного равновесия не позволяет проводить количественные расчеты, которые оказались возможными только после термодинамического обоснования закона действующих масс.

3.2.2. Константа химического равновесия

В 1864-1867 гг. норвежские ученые К.М. Гульдберг (1836-1902) и П. Вааге (1833-1900) установили закон действующих масс¹, который на современном языке можно сформулировать следующим образом: *скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам.*

Так, для протекающей в растворе реакции



скорость прямой реакции $v_1 = k_1 c_A^a c_B^b$, а скорость обратной реак-

ции $v_2 = k_2 c_D^d c_E^e$, где k_1 и k_2 - коэффициенты пропорциональности

1 Под «действующими массами» К.М. Гульдберг и П. Вааге подразумевали концентрации. Термин «концентрация» тогда еще не был известен. Он был введен позднее Вант-Гоффом.

(константы скорости прямой и обратной реакций), постоянные при данной температуре; c_A и c_B - концентрации (в данный момент времени) исходных веществ А и В; c_D и c_E - концентрации (в данный момент времени) продуктов реакции D и E; a, b, d, e - стехиометрические коэффициенты.

В дальнейшем оказалось, что в сформулированной выше форме закон действующих масс справедлив *только для элементарных реакций*, т.е. для таких, которые осуществляются непосредственно в акте столкновения реагирующих частиц. Для реакций, не являющихся элементарными, показатели степеней при концентрациях в выражениях для скоростей химических реакций часто не равны соответствующим стехиометрическим

$$v_1 = k_1 c_A^{v_1} c_B^{v_2}, \quad \text{и} \quad v_2 = k_2 c_D^{v_3} c_E^{v_4}, \quad \text{где } v_1 \neq a, v_2 \neq b, v_3 \neq d, v_4 \neq e.$$

При протекании любой реакции при постоянной температуре рано или поздно наступит состояние химического равновесия, когда скорости прямой и обратной реакций равны. Предположим, что реакция (3.9) - элементарная. Тогда в соответствии с законом

$$v_1 = k_1 c_A^a c_B^b, \quad v_2 = k_2 c_D^d c_E^e. \quad \text{При действующих масс}$$

$$v_1 = v_2, \quad \text{т.е.}$$

$$k_1 c_A^a c_B^b = k_2 c_D^d c_E^e \quad \text{и} \quad k_1/k_2 = c_D^d c_E^e / c_A^a c_B^b,$$

где все концентрации - *равновесные*. Поскольку при постоянной температуре $k_1 = \text{const}$ и $k_2 = \text{const}$, то и их отношение $k_1/k_2 = \text{const}$. Обозначим эту константу через K_c , тогда

$$K_c = \frac{c_D^d c_E^e}{c_A^a c_B^b}. \quad (3.10)$$

Величина K_c , характеризующая при постоянной температуре (и постоянном объеме) постоянство соотношений равновесных концентраций реагентов, была названа Вант-Гоффом *константой химического равновесия* или *константой равновесия*.

Из изложенного очевидно, что рассмотренным способом можно ввести выражение (3.10) для константы равновесия *только в случае элементарных реакций*. Однако практически все аналитические реакции не являются элементарными, а протекают довольно сложно, в несколько стадий. Оказывается, что для любой реакции, в том числе и для аналитических реакций, можно получить выражение константы химического равновесия на основании *строгого термо-*

динамического рассмотрения, которое приводит к следующему соотношению для константы химического равновесия реакции (3.9):

$$K_a = \frac{a_D^d a_E^e}{a_A^a a_B^b}, \quad (3.11)$$

где a_A , a_B , a_D и a_E - *равновесные активности* веществ А, В, D и Е соответственно; K_a - *константа химического равновесия* для реакции (3.9), выраженная через равновесные активности реагентов.

Величина K_a называется *истинной термодинамической константой химического равновесия*; она зависит только от природы реакции (природы реагентов) и температуры и не зависит от концентраций.

Понятие химического равновесия и константы химического равновесия справедливы как для гомогенных, так и для гетерогенных систем.

Как мы видели выше, активность a_i любого i -го вещества в растворе связана с его

концентрацией c_i , соотношением $a_i = f_i c_i$, где f_i - коэффициент активности.

В рассматриваемом случае $a_A = f_A c_A$,

$$a_B = f_B c_B, a_D = f_D c_D, a_E = f_E c_E.$$

подставив эти выражения в формулу (3.11), Тогда, получаем:

$$K_a = \frac{c_D^d c_E^e}{c_A^a c_B^b} \cdot \frac{f_D^d f_E^e}{f_A^a f_B^b},$$

где концентрации всех реагентов - равновесные. Введем обозначения

$$K_c = \frac{c_D^d c_E^e}{c_A^a c_B^b}, \quad K_f = \frac{f_D^d f_E^e}{f_A^a f_B^b}, \quad K_a = K_c K_f$$

и назовем K_c - функцией концентраций, а K_f - функцией коэффициентов активностей. Коэффициенты активности зависят от концентрации, а K_a , как указано выше, - от температуры. Поэтому функция концентраций $K_c = K_a / K_f$ зависит как от температуры, так и от концентраций. Для предельно разбавленных растворов все

$c_i \rightarrow 0, f_i \rightarrow 1, a_i \rightarrow c_i$, т.е. для предельно разбавленных растворов концентрация по численной величине совпадает с активностью. Следовательно,

$$\lim K_c = K_a,$$

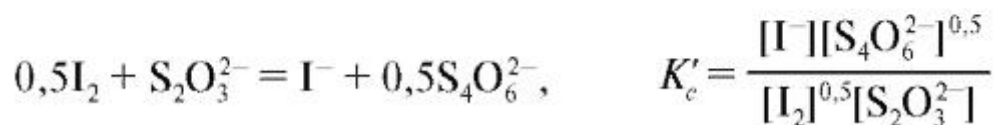
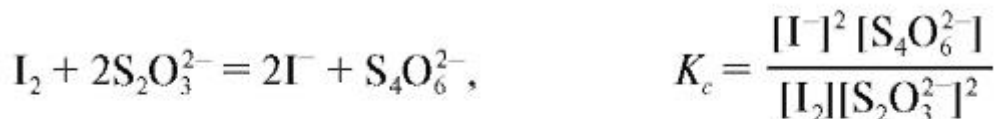
$$c_i \rightarrow 0$$

когда все , т.е. для предельно разбавленных растворов величина (3.10) является *константой химического равновесия*. В этом случае она зависит только от природы химической реакции и температуры.

Однако для реальных растворов, как мы знаем, коэффициенты активности реагентов не равны единице, поэтому для реальных растворов, строго говоря, величина K_c не является константой равновесия и может существенно изменяться не только с температурой, но и с изменением концентраций реагентов (иногда - на несколько порядков). Для каждого постоянного значения ионной силы водного раствора, как следует из правила ионной силы Льюиса и Рендалла и теории растворов сильных электролитов Дебая и Хюккеля, коэффициенты активности ионов с одинаковым по абсолютной величине зарядом одинаковы, но изменяются с изменением ионной силы раствора. Поэтому при различной ионной силе раствора значение K_c будет также различным.

В аналитической химии величину K_c часто используют в качестве константы равновесия. Из изложенного очевидно, что в таких случаях *необходимо указывать не только температуру, но и ионную силу водного раствора*.

В дальнейшем *равновесные концентрации, выраженные в единицах молярности* (моль/л), мы часто будем обозначать символами вещества в квадратных скобках, например: $c_A = [A]$, $c_B = [B]$, $c_D = [D]$, $c_E = [E]$ и т.д. Для одной и той же реакции, записанной разным способом, константа равновесия имеет неодинаковые числовые значения. Так, например, запишем K_c для реакции иода с тиосульфат-ионом:



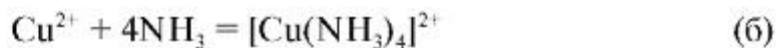
Ясно, что и K_c , и K'_c - константы равновесия одной и той же химической реакции окисления молекулярным иодом тиосульфат-иона до тетрагидрат-иона, однако их числовые значения различны: $(K'_c)^2 = K_c$. Поэтому, *приводя числовое значение константы равновесия какой-нибудь химической реакции, необходимо одновременно записывать и уравнение этой реакции*.

Если величина K_a называется истинной термодинамической константой равновесия (каковой она и является), то величина K_c называется *концентрационной константой равновесия*.

Поскольку K_a и K_c для многих реакций имеют очень высокие или, наоборот, очень низкие значения, то часто приводят не сами эти величины, а их десятичные логарифмы $1gK_a$ и $1gK_c$ или же показатели (десятичные логарифмы со знаком минус) $pK_a = -1gK_a$ и $pK_c = -1gK_c$. Так, например, для реакций диссоциации бензойной кислоты C_6H_5COOH в водном растворе и образования аммиачного комплекса меди(II) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ также в водном растворе при 25 °С можно написать:



$$K_a = \frac{a(\text{H}^+)a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)}{a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})} = 6,3 \cdot 10^{-5}; \quad \text{p}K_a = -\lg(6,3 \cdot 10^{-5}) = 4,20;$$



$$K_a = \frac{a([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})a(\text{NH}_3)^4} = 10^{12,03}; \quad \lg K_a = 12,03.$$

Знание числового значения константы химического равновесия позволяет рассчитать такие важные величины, как степень превращения исходных веществ, равновесный выход продуктов реакции, степень диссоциации исходного вещества.

Под *степенью превращения* исходного вещества в продукты реакции подразумевают отношение количества прореагировавшего вещества (числа молей) к количеству (числу молей) того же вещества, введенного в исходную реакционную смесь.

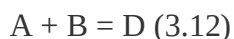
Под *равновесным выходом* продуктов реакции часто понимают выраженное в процентах отношение количества продуктов реакции (числа молей) к общему количеству реагентов (обычно к общему числу молей) в равновесной смеси.

За *степень диссоциации* исходного вещества (не только на ионы) принимают отношение количества продиссоциировавшего вещества к исходному количеству того же вещества.

Для аналитических реакций важна глубина их протекания: чем выше степень превращения исходных веществ в продукты реакции, тем меньше ошибка анализа. Обычно ограничиваются требованием о том, чтобы прореагировало не менее 99,99% исходного вещества.

Это условие позволяет оценить числовое значение константы равновесия аналитической реакции.

Пусть, например, в системе протекает аналитическая реакция



Если исходные концентрации реагентов А и В принять равными единице, то согласно указанному условию после протекания реакции (3.12) равновесные концентрации веществ А и В должны быть равны $[\text{A}] = 10^{-4}$ и $[\text{B}] = 10^{-4}$ (0,01% от единицы). Равновесная концентрация вещества D оказывается равной $[\text{D}] = 1 - 10^{-4} \approx 1$. Тогда

$$K_c = [\text{D}]/[\text{A}][\text{B}] = 1/10^{-4} \cdot 10^{-4} = 10^8.$$

Итак, чтобы реакция типа (3.12) протекала практически до конца, необходимо соблюдение следующего условия: ее концентрационная константа равновесия была бы не менее 10^8 : $K_c > 10^8$.

Аналогично можно оценить числовое значение константы равновесия для реакций других типов, исходя из требования практически полного превращения исходных веществ в продукты реакции (не менее чем на 99,99%).

Как было показано выше, истинная термодинамическая константа равновесия $K_a = K_c K_f$ не зависит от концентраций реагентов или коэффициентов активности. Изменение K_c компенсируется изменением K_f , так что все произведение $K_a = K_c K_f$ остается постоянным при постоянной температуре. Если ионная сила раствора постоянна $I_c = \text{const}$,

то и коэффициенты активности всех ионов сохраняются постоянными ($f = \text{const}$) и не зависят от изменений концентраций реагентов, т.е. функция коэффициентов активности также постоянна: $K_f = \text{const}$. В этих условиях, поскольку $K_a = \text{const}$, концентрационная константа $K_c = K_a / K_f$ сохраняет постоянное значение и не зависит от изменения концентраций реагентов, хотя числовые значения K_c при разной ионной силе раствора будут, конечно, неодинаковыми.

Таким образом, при постоянной ионной силе раствора концентрационная константа равновесия K_c не зависит от концентраций реагентов, коэффициентов активности ионов, а зависит только от природы рассматриваемой системы и температуры, т.е. играет роль истинной константы равновесия. Этим обстоятельством широко пользуются в практических расчетах, поскольку концентрационные константы Y_c бывают известны чаще, чем истинные термодинамические константы равновесия Y_a .

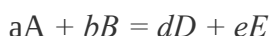
Для поддержания постоянства ионной силы раствора к нему обычно добавляют индифферентные (не участвующие непосредственно в реакции) электролиты, такие, как хлорид калия KCl, нитрат калия KNO₃ и др., в значительных концентрациях, так чтобы ионная сила раствора имела довольно высокое значение ($I_c = 1-4$). При таких высоких значениях ионной силы раствора изменения концентраций реагентов - участников реакции - даже в сравнительно широких пределах почти не сказываются на величине I_c , остающейся практически постоянной.

Следовательно, при постоянном и достаточно высоком значении ионной силы раствора концентрационную константу равновесия K_c можно использовать для расчетов (без заметных погрешностей) равновесных концентраций реагентов и других, связанных с ними величин, независимо от того, как сильно отличаются от единицы коэффициенты активности ионов в растворе.

3.2.3. Условная константа равновесия

Кроме истинной термодинамической и концентрационной констант химического равновесия иногда используют так называемую *условную константу равновесия*, которая выражается не через равновесные концентрации каждого участника реакции, а через их суммарные (аналитические) концентрации в растворе. Поясним смысл введения условной константы равновесия.

Пусть в системе протекает произвольная химическая реакция (3.9)



и устанавливается соответствующее равновесие, характеризующееся концентрационной константой равновесия (3.10)

$$K_c = \frac{c_D^d c_E^e}{c_A^a c_B^b} = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b},$$

где все концентрации реагентов равновесные. Если в системе одновременно протекают и какие-то побочные (конкурирующие) реакции с участием реагентов A, B, D, E (или хотя бы одного из них), то в ней могут достигаться и другие равновесия, соответствующие этим реакциям и превращению реагентов в различные химические формы. При этом сумма равновесных концентраций всех форм данного реагента будет отличаться от его равновесной концентрации, соответствующей

уравнению (3.9). В таких случаях вводят условную константу K' химического равновесия (3.9), определяемую соотношением (3.13):

$$K' = \frac{[c_D]^d [c_E]^e}{[c_A]^a [c_B]^b}, \quad (3.13)$$

где $[c_A], [c_B], [c_D], [c_E]$ - суммы равновесных концентраций всех форм

реагентов А, В, D, Е соответственно (встречаются и другие обозначения условной константы равновесия).

Условная константа равновесия по форме напоминает концентрационную константу равновесия, однако она зависит от условий - от целого ряда параметров, таких, как температура, концентрации реагентов, ионная сила раствора, концентрации других веществ, присутствующих в растворе, pH раствора и т.д., тогда как истинная термодинамическая константа равновесия зависит только от температуры. Тем не менее, использование условной константы равновесия в практических расчетах бывает полезным, например, при описании экстракционных и кислотно-основных равновесий, процессов комплексообразования и в других случаях.

Равновесные концентрации собственно реагентов А, В, DиЕ в уравнении (3.9) представляют собой, таким образом, только часть (долю) суммы равновесных концентраций всех форм каждого реагента, т.е. $[A] = \alpha_A [c_A]$, $[B] = \alpha_B [c_B]$, $[D] = \alpha_D [c_D]$, $[E] = \alpha_E [c_E]$, где $\alpha_A, \alpha_B, \alpha_D,$

α_E - коэффициенты (α -доли или мольные доли), равные единице или меньше единицы. Чем меньше α -доля данного реагента, тем больше степень его участия в побочных реакциях. В связи с этим коэффициенты α (иногда - обратные им величины $1/\alpha$) называют «коэффициентами побочных реакций». Конкретные выражения для коэффициентов побочных реакций зависят от природы рассматриваемой системы, учета тех или иных побочных реакций, концентраций их участников и принятых допущений.

С использованием указанных соотношений выражение для условной константы равновесия можно представить в виде (3.14):

$$K' = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_D^d \alpha_E^e}. \quad (3.14)$$

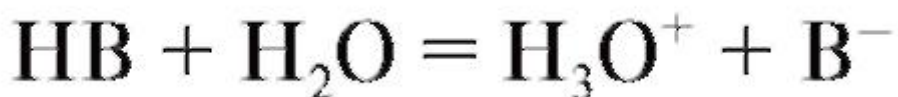
Вводя обозначение $\alpha = \alpha_A^a \alpha_B^b / \alpha_D^d \alpha_E^e$ и учитывая, что $[D]^d [E]^e$:

$[A]^a[B]^b = K_c$, получаем формулу (3.15):

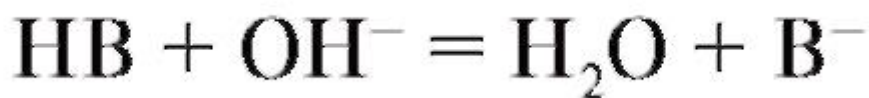
$$K' = \alpha K_c, \quad (3.15)$$

связывающую концентрационную константу K_c химического равновесия с условной константой равновесия K' . Если побочные реакции отсутствуют, то $\alpha = 1$ и условная константа равновесия совпадает с концентрационной константой равновесия.

Проиллюстрируем сказанное примером. Требуется определить условные константы равновесий для реакций (I) и (II)



(I)



(II)

(HB - аминокислота) в водном растворе HB, к которому прибавили щелочь, в присутствии катионов меди(II) Cu^{2+} . Известно, что концентрационные константы равновесий (I) и (II) равны при комнатной температуре:

$$K_I = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = 10^{-9,7}; \quad K_{II} = \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}][\text{OH}^-]} = 10^{4,3}.$$

Равновесная концентрация молекул воды в формулах для констант равновесия не указывается, поскольку она постоянна.

Пусть исходные концентрации кислоты HB, щелочи и ионов меди(II) одинаковы и равны 0,01 моль/л. В этих условиях α -доли реагентов оказываются равными

$$\alpha_{\text{B}^-} = 10^{-6,1}, \alpha_{\text{OH}^-} = 10^{-4,7}, \alpha_{\text{HB}} = 1, \alpha_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1,$$

так как в системе протекают, кроме реакций (I) и (II), также и побочные реакции: катионы меди(II) реагируют с гидроксильными группами OH^- и с ионами B^- с образованием соответственно гидроксида меди(II) и комплексных соединений меди(II), поэтому равновесные концентрации $[\text{OH}^-]$ и $[\text{B}^-]$ уменьшаются за счет протекания этих побочных реакций.

В заданных условиях числовые значения мольных α -долей равны приведенным выше величинам. При иных концентрациях реагентов эти величины также будут другими.

Для условных констант равновесий (I) и (II) в соответствии с уравнением (3.13) можно записать:

$$K'_I = \frac{[\text{c}_{\text{H}_3\text{O}^+}][\text{c}_{\text{B}^-}]}{[\text{c}_{\text{HB}}]}, \quad K'_{II} = \frac{[\text{c}_{\text{B}^-}]}{[\text{c}_{\text{HB}}][\text{c}_{\text{OH}^-}]}.$$

Учитывая,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+], [\text{B}^-] = \alpha_{\text{B}^-} [\text{c}_{\text{B}^-}] = 10^{-6,1} [\text{c}_{\text{B}^-}],$$

$$[\text{HB}] = \alpha_{\text{HB}} [\text{c}_{\text{HB}}] = [\text{c}_{\text{HB}}], [\text{OH}^-] = \alpha_{\text{OH}^-} [\text{c}_{\text{OH}^-}] = 10^{-4,7} [\text{c}_{\text{OH}^-}],$$

что
м

получаем

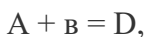
$$K'_I = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]} \cdot \frac{1}{\alpha_{\text{B}^-}} = K_I \frac{1}{\alpha_{\text{B}^-}} = \frac{10^{-9,7}}{10^{-6,1}} = 10^{-3,6},$$

$$K'_{II} = \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}][\text{OH}^-]} \cdot \frac{\alpha_{\text{OH}^-}}{\alpha_{\text{B}^-}} = K_{II} \frac{\alpha_{\text{OH}^-}}{\alpha_{\text{B}^-}} = 10^{4,3} \frac{10^{-4,7}}{10^{-6,1}} = 10^{5,7}.$$

Полученные числовые значения условных констант равновесия K'_I и K'_{II} сильно отличаются от числовых значений концентрационных констант равновесия K_I и K_{II} .

Чаще всего условные константы равновесия вводят так, что только для одного или некоторых участников реакции используют суммы равновесных концентраций всех форм данного реагента, а для остальных - равновесные концентрации. Так поступают, например, при изучении равновесий комплексообразования и в других случаях. Общим признаком любой условной константы равновесия является то, что в выражении концентрационной константы равновесия хотя бы для одного участника реакции фигурирует вместо его равновесной концентрации общая суммарная концентрация, т.е. сумма равновесных концентраций всех форм данного реагента, присутствующих в растворе.

Пусть, например, в растворе устанавливается равновесие



причем известно, что реагент В присутствует в растворе в различных химических

$$[\text{c}_{\text{B}}] = [\text{B}] + [\text{HB}^+] +$$

формах - В, HB^+ , H_2B^{2+} и др., так что

$$K' = \frac{[\text{D}]}{[\text{A}][\text{c}_{\text{B}}]}$$

Тогда также

будет условной константой

равновесия.

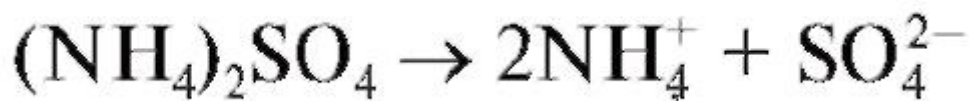
3.3. ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ К главе 3

Во всех примерах и задачах к гл. 3 температура растворов принимается равной комнатной (25 °C).

3.3.1. Примеры

1. Рассчитайте ионную силу I_c раствора, полученного при смешивании равных объемов водных растворов сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, хлорида аммония NH_4Cl и аммиака, если исходная концентрация всех трех растворов одинакова и равна 0,060 моль/л.

Решение. Сульфат аммония и хлорид аммония в водном растворе - сильные электролиты и полностью распадаются на ионы:



Аммиак в водном растворе - слабый электролит, степень ионизации его незначительна, поэтому при расчете ионной силы раствора можно не учитывать ионы, образующиеся при ионизации аммиака. Следовательно, вклад в ионную силу раствора в данном случае вносят ионы NH_4^+ , SO_4^{2-} и Cl^- . В соответствии с формулой (3.2) можно записать

$$I_c = 0,5[c(\text{NH}_4^+) \cdot 1^2 + c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot 2^2 + c(\text{Cl}^-) \cdot 1^2].$$

Ионы аммония образуются при электролитической диссоциации сульфата и хлорида аммония, поэтому их концентрация после смешивания растворов (разбавление растворов в 3 раза) равна:

$$c(\text{NH}_4^+) = (0,060/3) \cdot 2 + (0,060/3) \cdot 1 = 0,060 \text{ моль/л.}$$

Концентрации сульфат-ионов и хлорид-ионов после смешивания растворов: $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,060/3 = 0,020 \text{ моль/л}$; $c(\text{Cl}^-) = 0,060/3 = 0,020 \text{ моль/л}$.

Подставляя полученные значения концентраций в уравнение для I_c , получаем:

$$I_c = 0,5(0,060 \cdot 1^2 + 0,020 \cdot 2^2 + 0,020 \cdot 1^2) = 0,080 \text{ моль/л.}$$

2. Рассчитайте активность сульфат-ионов SO_4^{2-} в растворе сульфата цинка ZnSO_4 с концентрацией $c(\text{ZnSO}_4) = 0,050 \text{ моль/л}$.

Решение. Сульфат цинка как сильный электролит в водном растворе распадается на ионы нацело:



Концентрация каждого иона равна общей концентрации соли:

$$c(\text{Zn}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,050 \text{ моль/л.}$$

$$\text{Активность сульфат-ионов } a(\text{SO}_4^{2-}) = f(\text{SO}_4^{2-})c(\text{SO}_4^{2-}).$$

Концентрация сульфат-ионов известна. Требуется найти коэффициент активности сульфат-ионов $f(\text{SO}_4^{2-})$. В справочниках по аналитической химии приведены таблицы рассчитанных коэффициентов активности ионов для различных значений ионной силы раствора. В рассматриваемом случае

$$I_c = 0,5[c(\text{Zn}^{2+}) \cdot 2^2 + c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot 2^2] = 0,5[0,050 \cdot 4 + 0,050 \cdot 4] = 0,20 \text{ моль/л.}$$

Для этого значения ионной силы и зарядового числа иона $z = 2$ справочное значение коэффициента активности $f = 0,41$. Зная $f(\text{SO}_4^{2-}) = 0,41$ и $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,050 \text{ моль/л}$, вычисляем активность сульфат-ионов:

$$a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,41 \cdot 0,050 = 0,020.$$

Для расчета коэффициента активности сульфат-ионов можно также воспользоваться уравнением (3.5) второго приближения теории Дебая и Хюккеля. Однако при этом получится менее точное значение коэффициента активности по сравнению с приведенным в справочнике Ю.Ю. ЛыPbe¹, так как для ионов с зарядовым числом $z \geq 2$ расчет коэффициентов активности по уравнению (3.5) дает более заметную ошибку, чем для ионов с $z = 1$.

3. Рассчитайте pH водного раствора гидроксида натрия NaOH с концентрацией $c(\text{NaOH}) = 0,025$ моль/л с учетом и без учета влияния ионной силы раствора.

Решение. Для водного раствора при комнатной температуре $\text{pH} + \text{pOH} = 14$; откуда $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$. Величину $\text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-)$ раствора можно рассчитать, зная концентрацию гидроксильных групп.

а) Рассчитаем вначале значение pOH без учета влияния ионной силы раствора, т.е. полагая коэффициенты активности ионов равными единице. Тогда

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\lg a(\text{OH}^-) = -\lg f(\text{OH}^-)c(\text{OH}^-) = -\lg c(\text{OH}^-) = -\lg c(\text{NaOH}) = \\ &= -\lg 0,025 = 1,96. \end{aligned}$$

Отсюда $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,96 = 12,04$.

б) Рассчитаем тепеPb значение pOH с учетом влияния ионной силы раствора. В этом случае $\text{pOH} = -\lg f(\text{OH}^-)c(\text{OH}^-)$.

¹ ЛыPbe Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1989. - С. 87.

Для определения $f(\text{OH}^-)$ необходимо знать ионную силу раствора:

$$I_c = 0,5[c(\text{Na}^+) \cdot 1^2 + c(\text{OH}^-) \cdot 1^2] = 0,5(0,25 + 0,25) = 0,25 \text{ моль/л.}$$

Справочное значение коэффициента активности иона при $z = 1$, ионной силе 0,25 моль/л и комнатной температуре равно $f(\text{OH}^-) = 0,855$. Следовательно,

$$\text{pOH} = -\lg f(\text{OH}^-)c(\text{OH}^-) = -\lg(0,855 \cdot 0,025) = 1,68;$$

$\text{pH} = 14 - 1,68 = 12,32$.

4. Рассчитайте активность ионов водорода в водном растворе при pH 5,30.

Решение. В соответствии с формулой (3.7) $\text{pH} = a(\text{H}_3\text{O}^+)$. Отсюда

$$a(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,30} = 5,01 \cdot 10^{-6}.$$

5. Рассчитайте значения pH и pOH для водного раствора азотной кислоты HNO_3 с концентрацией $c(\text{HNO}_3) = 0,01$ моль/л без учета и с учетом влияния ионной силы раствора.

Решение: а) Найдем значения pH и pOH раствора без учета влияния ионной силы раствора на коэффициенты активности, т.е. полагая их равными единице.

Азотная кислота - сильный электролит и в водных растворах полностью распадается на ионы:



Поэтому $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{HNO}_3)$. Тогда $\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$
 $= -\lg c(\text{HNO}_3) = -\lg 0,01 = 2$; $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 2 = 12$.

б) Учет температуры влияния ионной силы раствора I_c . Рассчитаем ее величину:

$$I_c = 0,5[c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot 1^2 + c(\text{NO}_3^-) \cdot 1^2] = 0,5(0,01 + 0,01) = 0,01 \text{ моль/л.}$$

При этом значении ионной силы раствора справочная величина коэффициента

активности $f(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,914$. Тогда $\text{pH} =$
 $-\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) =$
 $-\lg(0,914 \cdot 0,01)$
 $= 2,04$; $\text{pOH} = 14 - 2,04 = 11,96$.

6. Рассчитайте pH водного раствора сильной одноосновной кислоты при комнатной температуре и концентрации кислоты, равной 0,001; 0,01; 0,1; 0,5; 0,7; 1 моль/л, приближенно - без учета ионной силы раствора, и точно - с учетом ионной силы раствора. Коэффициенты активности ионов H_3O^+ при ионной силе раствора $I_c = 0,001$; 0,01; 0,1; 0,5; 0,7; 1 и комнатной температуре равны соответственно $f(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,967$; 0,914; 0,81; 0,84; 0,89 и 0,99. Чему равны абсолютная и относительная (в процентах) ошибки приближенного расчета pH при разных концентрациях кислоты в растворе?

Решение: а) Определим значения pH растворов приближенно, считая коэффициенты активности ионов гидроксония равными единице:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg f(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+).$$

Получим: $\text{pH} = 3$; 2; 1; 0,301; 0,155; 0 при заданных концентрациях кислоты соответственно.

б) Рассчитаем pH растворов точно, используя приведенные в условии значения коэффициентов активности иона гидроксония:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg f(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{H}_3\text{O}^+).$$

Получим: $\text{pH} = 3,015$; 2,039; 1,081; 0,377; 0,206 и 0,004 при заданных концентрациях кислоты соответственно.

в) Вычислим абсолютную ошибку ΔpH приближенного расчета pH как разность абсолютных значений приближенной и точной величины pH: $\Delta \text{pH} = \text{pH}$

(приближенное) - pH (точное). Получим: $\Delta \text{pH} = -0,015$; -0,039; -0,081; -0,076; -0,051; -0,004 при заданных концентрациях кислоты соответственно.

Абсолютная ошибка (ее значение по абсолютной величине) приближенного расчета pH по мере увеличения концентрации растворов вначале увеличивается, а затем -

уменьшается. Во всех случаях она - отрицательна, т.е. приближенный расчет дает заниженное значение pH.

г) Найдем относительную (процентную) ошибку приближенных расчетов pH:

$$\Delta \text{pH} = |\Delta \text{pH}| \cdot 100\% / \text{pH} \quad (\text{точное}). \quad \text{Получим:} =$$

ΔpH

0,50; 1,92; 7,48; 20,16; 24,76; 100% для заданных концентраций кислоты соответственно. Относительная (процентная) ошибка приближенных расчетов pH сильно увеличивается с ростом концентрации кислоты.

3.3.2. Задачи

1. Рассчитайте ионную силу водных растворов, содержащих в 1 л: а) 0,01 моль калия хлорида KCl; б) 0,01 моль железа(III) хлорида FeCl_3 ; в) 0,01 моль алюминия сульфата $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. *Ответ:* 0,01; 0,06; 0,15.

2. Рассчитайте ионную силу водного раствора, содержащего в 1 л по 0,05 моль стронция нитрата $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, калия хлорида KCl и уксусной кислоты CH_3COOH . *Ответ:* 0,20.

3. Рассчитайте ионную силу раствора, образовавшегося через некоторое время после смешивания 0,5 л раствора натрия сульфата Na_2SO_4 с концентрацией $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,02$ моль/л и 0,5 л раствора бария хлорида BaCl_2 с концентрацией $c(\text{BaCl}_2) = 0,02$ моль/л. *Ответ:* 0,02.

4. Рассчитайте молярную концентрацию раствора бария хлорида BaCl_2 , если ионная сила раствора $I_c = 0,09$. *Ответ:* 0,03 моль/л.

5. Рассчитайте активности катионов и анионов в растворах, указанных в задаче 1. Справочные значения коэффициентов активности

равны: а) $I_c = 0,001$; $f(\text{K}^+) = f(\text{Cl}^-) = 0,899$; б) $I_c = 0,006$; $f(\text{Cl}^-) = 0,795$; $f(\text{Fe}^{3+}) = 0,232$; в) $I_c = 0,15$; $f(\text{Al}^{3+}) = 0,15$; $f(\text{SO}_4^{2-}) = 0,425$. *Ответ:* а) $a(\text{K}^+) = a(\text{Cl}^-) = 0,009$; б) $a(\text{Fe}^{3+}) = 0,002$; $a(\text{Cl}^-) = 0,024$; в) $a(\text{Al}^{3+}) = 0,003$; $a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,013$.

6. Рассчитайте коэффициенты активности (согласно второму приближению теории Дебая и Хюккеля) и активности ионов в растворе, образовавшемся через некоторое время после смешивания равных объемов водных растворов иодида натрия NaI и нитрата серебра AgNO_3 с одинаковыми исходными концентрациями, равными $c(\text{NaI}) = c(\text{AgNO}_3) = 0,02$ моль/л. Ионы, одноименные с ионами осадка, не учитывать (их концентрация в растворе незначительна). *Ответ:*

$$f(\text{Na}^+) = f(\text{NO}_3^-) = 0,86; a(\text{Na}^+) = a(\text{NO}_3^-) = 0,0086.$$

7. Рассчитайте коэффициент активности (согласно второму приближению теории Дебая и Хюккеля) и активность ионов водорода для раствора, полученного при смешивании одинаковых объемов водного раствора хлороводородной кислоты HCl с исходной концентрацией $c(\text{HCl}) = 0,070$ моль/л и водного раствора бария хлорида BaCl_2 с исходной концентрацией $c(\text{BaCl}_2) = 0,010$ моль/л. *Ответ:* 0,806; 0,028.

8. Рассчитайте концентрацию ионов гидроксония H_3O^+ для водного раствора при pH 4,32. *Ответ:* $4,79 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

9. Рассчитайте pH: а) водного 0,36% раствора хлороводородной кислоты HCl и б) водного 0,33% раствора азотной кислоты. Плотность растворов приближенно принять равной единице. *Ответ:* 1,09; 1,35.

10. Как изменится значение pH 1 л исходного водного раствора хлороводородной кислоты при прибавлении к нему 0,100 моль гидроксида натрия NaOH. Концентрация исходного раствора $c(\text{HCl}) = 0,010$ моль/л. Изменением объема раствора пренебречь. *Ответ:* значение pH раствора увеличится от 2,04 до 12,84.

ГЛАВА 4. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ОСАДОК - НАСЫЩЕННЫЙ РАСТВОР МАЛОРАСТВОРИМОГО ЭЛЕКТРОЛИТА И ИХ РОЛЬ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (В АНАЛИТИКЕ)

Знание некоторых принципов легко возмещает незнание некоторых фактов. *Клод Адриан Гельвеций (1715-1771), французский философ*

4.1. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (В АНАЛИТИКЕ)

Закон действующих масс применим как к гомогенным равновесиям (например, к равновесиям в жидких растворах), так и к гетерогенным равновесиям, т.е. к равновесиям в гетерогенных системах.

Гомогенная система - это система, состоящая только из одной фазы (жидкой, твердой или газообразной). Растворы представляют собой типичные гомогенные системы.

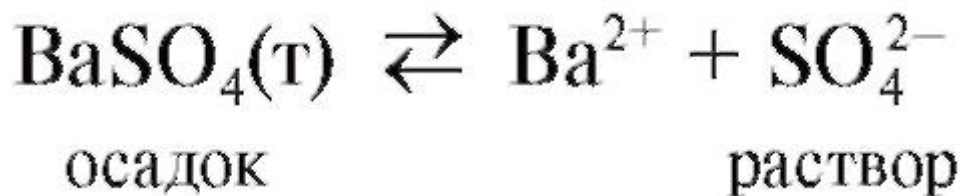
Гетерогенная система - это система, состоящая из нескольких фаз, например из двух несмешивающихся жидких фаз, из твердой и жидкой фаз и т.д.

Гетерогенное равновесие - это равновесие, устанавливающееся на границе раздела фаз.

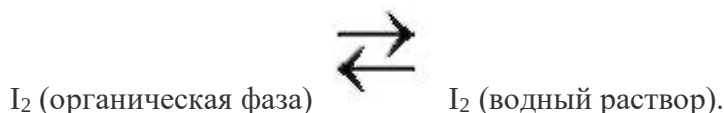
В аналитической химии часто встречаются гетерогенные системы и равновесия двух типов: осадок (твердая фаза) какого-либо вещества, находящийся в равновесии с насыщенным раствором того же вещества (жидкая фаза), и две равновесные жидкие фазы, например водный раствор и органический растворитель, не смешивающиеся

друг с другом, между которыми распределено растворенное вещество, находящееся в равновесии с обеими жидкими фазами.

Примером системы первого типа может служить насыщенный водный раствор сульфата бария BaSO_4 , находящийся в равновесии с осадком сульфата бария:



Примером системы второго типа может служить экстракционная система, состоящая из слоя жидкого тетрахлорида углерода CCl_4 , над которым расположен водный слой; причем в обеих контактирующих жидких фазах растворен молекулярный иод I_2 , вследствие чего жидкая органическая фаза окрашена в фиолетовый цвет (основная часть иода содержится в жидкой органической фазе), а водная - в желтый:



В гетерогенной системе при постоянной температуре рано или поздно самопроизвольно достигается состояние равновесия.

4.2. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Сильные электролиты, растворимость которых не превышает $\sim 10^{-2}$ моль/л, обычно считают малорастворимыми. Примером могут служить такие соли, как сульфат бария BaSO_4 , карбонат кальция CaCO_3 , хлорид серебра AgCl , растворимость которых в воде очень низкая. Растворившаяся часть малорастворимого сильного электролита в растворе полностью распадается на ионы. Непродиссоциировавшие молекулы сильного электролита в растворе отсутствуют.

Под *растворимостью* обычно подразумевают концентрацию насыщенного раствора данного вещества при определенной температуре. Используют различные способы выражения растворимости, например *массовую растворимость вещества c_m* , *молярную растворимость вещества S* и др.

Массовая растворимость вещества c_m - это масса растворенного вещества в граммах,

$$c_m = m/V,$$

содержащаяся в одном литре его *насыщенного* раствора:

где m - масса растворенного вещества, г; V - объем насыщенного раствора, л. Массовая растворимость вещества выражается в г/л.

Молярная растворимость вещества S - это количество растворенного вещества (т.е. число молей этого вещества), содержащееся в одном литре его *насыщенного* раствора:

$$S = m/(MV),$$

где m - масса растворенного вещества, г; M - молярная масса растворенного вещества в г/моль; V - объем насыщенного раствора, л. Молярная растворимость вещества выражается в моль/л.

Применяются и другие способы выражения растворимости и иные обозначения.

Растворимость малорастворимого сильного электролита зависит от его природы и природы растворителя, температуры, давления (обычно зависимость от давления мала, если не поглощаются и не выделяются газообразные вещества), присутствия других электролитов в растворе (как имеющих, так и не имеющих одноименные ионы с рассматриваемым малорастворимым электролитом), а также различных веществ (в том числе нейтральных молекул), способных образовывать комплексные соединения с данным малорастворимым электролитом или вступающих с ним в другие химические реакции.

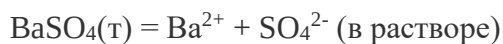
4.3. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМОГО СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Произведение растворимости малорастворимого сильного электролита - это величина, равная произведению равновесных активностей (или равновесных концентраций) ионов данного электролита в его насыщенном растворе в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам. Применимо к сильным электролитам, у которых молярная растворимость $S < 10^{-2}$ моль/л. Обозначается символами PP , L , K°_S и т.д. Мы в дальнейшем будем обозначать произведение растворимости символом K°_S .

Рассмотрим произведение растворимости малорастворимого сильного электролита.

а) *Произведение растворимости сульфата бария для водных растворов*

В гетерогенной системе, состоящей из находящихся в равновесии осадка сульфата бария и его насыщенного раствора, устанавливается гетерогенное равновесие



Сульфат бария - сильный электролит. В водном растворе он полностью распадается на ионы. Непродиссоциировавшие молекулы BaSO_4 в водном растворе не существуют. По определению

$$K_s^\circ(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]f(\text{Ba}^{2+})f(\text{SO}_4^{2-}).$$

Так как растворимость сульфата бария в воде очень мала ($\sim 10^{-5}$ моль/л), то концентрация ионов бария и сульфат-ионов ничтожно мала и их коэффициенты активности практически равны единице. Тогда

$$K_s^\circ(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}].$$

При комнатной температуре

$$K_s^\circ(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

б) Произведение растворимости гидроксида кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$ для водных растворов

Рассуждая аналогично предыдущему, имеем:



$$K_s^\circ[\text{Cd}(\text{OH})_2] = a(\text{Cd}^{2+})a(\text{OH}^-)^2 = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2f(\text{Cd}^{2+})f(\text{OH}^-)^2.$$

Полагая $f(\text{Cd}^{2+}) \approx 1, f(\text{OH}^-) \sim 1$, получаем

$$K_s^\circ[\text{Cd}(\text{OH})_2] = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2.$$

$$K_s^\circ[\text{Cd}(\text{OH})_2]$$

При комнатной температуре $= 2,2 \cdot 10^{-14}$ для свежеосаж-

денного гидроксида кадмия.

в) Произведение растворимости ортофосфата бария $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ для водных растворов

Рассмотрение, аналогичное примерам (а) и (б), приводит к следующим результатам:



$$K_s^\circ[\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2] = a(\text{Ba}^{2+})^3a(\text{PO}_4^{3-})^2 = [\text{Ba}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2f(\text{Ba}^{2+})^3f(\text{PO}_4^{3-})^2.$$

При малых концентрациях ионов

$$f(\text{Ba}^{2+}) \approx 1 \text{ и } f(\text{PO}_4^{3-}) \approx 1. \text{ Тогда}$$

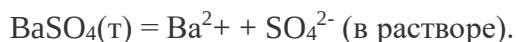
$$K_S^\circ = [\text{Ba}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$$

³⁹ . Эта величина равна $6 \cdot 10^{-39}$ при комнатной температуре.

Аналогичное рассмотрение можно провести и для других малорастворимых сильных электролитов.

$$K_S^\circ$$

Покажем тепеРв, что $K_S^\circ = \text{const}$ при постоянной температуре. Рассмотрим гетерогенное равновесие в водной среде:



Для этого химического равновесия, как и для любого другого равновесия, можно написать выражение истинной термодинамической константы химического равновесия К:

$$K = a(\text{Ba}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-})/a(\text{BaSO}_4(\text{т})) \text{ или } K_a(\text{BaSO}_4(\text{т})) = a(\text{Ba}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-}).$$

При постоянной температуре константа химического равновесия постоянна, т.е. $K = \text{const}$. Активность чистого твердого вещества (в данном случае сульфата бария) принимается постоянной и равной единице:

$$a(\text{BaSO}_4(\text{т})) = \text{const} = 1. \text{ Тогда } K_a(\text{BaSO}_4(\text{т})) = \text{const} \text{ как про-}$$

изведение двух постоянных величин. Обозначая эту константу

$$K_S^\circ(\text{BaSO}_4),$$

через $K_S^\circ(\text{BaSO}_4)$, получаем:

$$K_S^\circ(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-}) = \text{const}.$$

В чистой воде растворимость сульфата бария мала, поэтому коэффициенты

$$f(\text{Ba}^{2+}) \approx 1, f(\text{SO}_4^{2-}) \approx 1$$

активности

Следовательно, как и в разобранном выше примере (а),

$$a(\text{Ba}^{2+}) = [\text{Ba}^{2+}]f(\text{Ba}^{2+}) = [\text{Ba}^{2+}],$$

$$a(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{SO}_4^{2-}]f(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{SO}_4^{2-}].$$

Окончательно имеем:

$$K_S^\circ(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{const}.$$

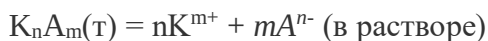
Учитывая, что аналогичное рассмотрение справедливо для любого малорастворимого сильного электролита, мы можем заключить, что *произведение растворимости есть постоянная величина при постоянной температуре.*

Произведение растворимости, выраженное через молярные растворимости ионов, - размерная величина, поскольку размерны молярные растворимости ионов. Однако обычно, приводя числовые значения произведения растворимости, единицы измерения для краткости не указывают. Это не приводит ни к каким недоразумениям, так как

равновесные концентрации ионов сильного электролита в насыщенном растворе этого электролита в подобных случаях всегда выражают через молярную растворимость ионов.

Произведение растворимости зависит от тех же факторов, что и растворимость.

Установим связь произведения растворимости с молярной растворимостью *сильного электролита*. Рассмотрим общий случай. Пусть осадок малорастворимого сильного электролита K_nA_m находится в равновесии с его насыщенным раствором:



Произведение растворимости K_S° равно

$$K_S^\circ = [K^{m+}]^n [A^{n-}]^m f(K^{m+})^n f(A^{n-})^m, \quad (4.1)$$

где $[K^{m+}]$ и $[A^{n-}]$ - равновесные концентрации катионов и анионов

$f(K^{m+})$ и $f(A^{n-})$ - их коэффициенты активности.

Пусть S - молярная растворимость электролита K_nA_m . Нетрудно видеть, что $[K^{m+}] = nS$, $[A^{n-}] = mS$, так как одна молекула электролита

распадается при диссоциации на n катионов и m анионов. Проведя подстановку этих выражений в уравнение (4.1), получаем:

$$K_S^\circ = n^n S^n m^m S^m f(K^{m+})^n f(A^{n-})^m$$

или

$$K_S^\circ = n^n m^m S^{m+n} f(K^{m+})^n f(A^{n-})^m.$$

Решаем последнее уравнение относительно S :

$$S = \{K_S^\circ / [n^n m^m f(K^{m+})^n f(A^{n-})^m]\}^{1/(m+n)}. \quad (4.2)$$

Для равновесия в чистой воде, когда концентрации катионов и анионов очень малы, их коэффициенты активности приблизительно равны единице:

$f(K^{m+}) \approx 1, f(A^{n-}) \approx 1.$ В этом случае уравнение (4.2) переходит в выражение (4.3):

$$S = [K_s^\circ / (n^n m^m)]^{1/(m+n)} \quad (4.3)$$

Для сравнения растворимости сильных малорастворимых электролитов *однотипного состава* можно непосредственно сопоставлять их произведения растворимости K_s° .

Например, произведение растворимости сульфатов кальция, стронция, свинца, бария однотипного состава при комнатной температуре уменьшается в указанной последовательности катионов (от кальция к барию). В той же последовательности понижается и их молярная растворимость S в воде:

Соединение	K_s°	S , моль/л
CaCO_3	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$
SrSO_4	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$5,66 \cdot 10^{-4}$
PbSO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$
BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$

Для сравнения же растворимости сильных малорастворимых

электролитов *неоднотипного состава* лучше пользоваться не значениями K_s° , а величинами S . Так, например, произведение растворимости солей серебра(I) уменьшается очень сильно (на несколько порядков) при переходе от хлорида серебра AgCl к молибдату серебра Ag_2MoO_4 и далее - к сульфиту серебра Ag_2SO_3 и ортофосфату серебра Ag_3PO_4 . Однако их молярная растворимость S в воде, рассчитанная по формуле (4.3) из величин

K_s° ,
меняется намного меньше:

Соединение	K_s°	S , моль/л
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$
Ag_2MoO_4	$2,8 \cdot 10^{-12}$	$8,88 \cdot 10^{-5}$
Ag_2SO_3	$1,5 \cdot 10^{-14}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$
Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$	$0,62 \cdot 10^{-5}$

Молярная растворимость S даже возрастает при переходе от хлорида серебра к

молибдату или сульфиту серебра, хотя произведение растворимости K_s° , напротив, понижается.

Поскольку произведение растворимости обычно очень малая величина, то часто

вместо числового значения K_s° приводят его показатель

$$pK_S^\circ = -\lg K_S^\circ.$$

Иногда в практических расчетах используют *условное произведение растворимости* $K_S^{\circ'}$, которое не является постоянной величиной, а зависит от концентраций реагентов и других веществ, присутствующих в системе.

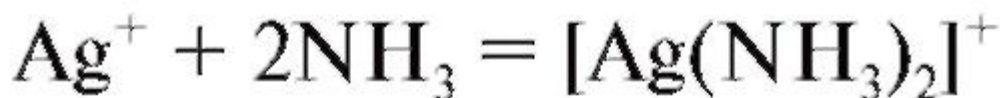
Условное произведение растворимости по форме напоминает произведение растворимости, однако в формулу для условного произведения растворимости входят уже не равновесные концентрации ионов, а суммы равновесных концентраций всех форм данного иона в растворе, т.е. учитывается наличие побочных реакций (побочных равновесий).

Например, произведение растворимости для бромида серебра AgBr имеет вид $K_S^\circ(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$, где $[\text{Ag}^+]$, $[\text{Br}^-]$ — равновесные кон-

центрации ионов серебра и бромид-ионов в растворе соответственно.

В присутствии аммиака в системе могут образовываться растворимые аммиачные

комплексы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ серебра(I):



т.е. протекает побочная реакция. При этом равновесная концентрация катионов

Ag^+ уменьшается. Общая концентрация $[c_{\text{Ag}^+}]$ всех форм серебра(I) в растворе будет равна $[c_{\text{Ag}^+}] = [\text{Ag}^+] + [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]$.
Общая

концентрация бромид-ионов $[c_{\text{Br}^-}]$ в растворе совпадает с их равновесной концентрацией $[c_{\text{Br}^-}] = [\text{Br}^-]$, поскольку бромид-ионы не принимают участия в побочных реакциях. Тогда:

$$K_S^{\circ'}(\text{AgBr}) = [c_{\text{Ag}^+}][c_{\text{Br}^-}] = ([\text{Ag}^+] + [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+])[\text{Br}^-].$$

$$K_S^\circ \text{ и } K_S^{\circ'}$$

По числовому значению величины K_S° и $K_S^{\circ'}$ могут различаться очень сильно.

В табл. 4.1 в качестве примера приведены произведения растворимости для некоторых веществ.

4.4. УСЛОВИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКОВ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

4.4.1. Условие образования осадков

Рассмотрим условие образования осадка малорастворимого сильного электролита вначале в частном случае - образование осадка сульфата бария BaSO_4 в водной среде. Произведение растворимости этой соли для чистой водной среды

$$K_s^\circ = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{const при } T = \text{const.}$$

Концентрации ионов бария $c(\text{Ba}^{2+})$ и сульфат-ионов $c(\text{SO}_4^{2-})$ в рас-

4.4.2. Дробное осаждение и дробное растворение осадков

Учет величин K_s° , S и условия (4.5) позволяет осуществлять *избирательное осаждение* различных ионов, что широко используется в качественном химическом анализе.

Так, например, прибавление насыщенного водного раствора сульфата кальция CaSO_4 к водным растворам солей катионов стронция Sr^{2+} , свинца Pb^{2+} , бария Ba^{2+} приводит к помутнению растворов вследствие образования осадков сульфатов стронция SrSO_4 , свинца PbSO_4 или бария BaSO_4 соответственно, поскольку эти сульфаты менее растворимы в воде, чем сульфат кальция. В то же время прибавление насыщенного водного раствора сульфата бария к растворам солей кальция, стронция и свинца не вызывает образование осадков соответствующих сульфатов и помутнение раствора. Эти явления можно объяснить, если сравнить произведения растворимости сульфатов кальция, стронция, свинца, бария и учесть условие (4.5).

Действительно, при комнатной температуре произведение растворимости указанных сульфатов уменьшается в последовательности (см. раздел 4.3):

$$K_s^\circ(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5} > K_s^\circ(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7} > K_s^\circ(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8} > K_s^\circ(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

В насыщенном водном растворе сульфата кальция концентрация сульфат-ионов равна $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а в насыщенном водном растворе сульфата бария - $1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л, т.е. примерно на два порядка меньше. Прибавим к раствору какой-то соли бария насыщенный раствор сульфата кальция (или наоборот). Чтобы из раствора начал выпадать осадок сульфата бария, необходимо выполнение условия (4.4), т.е. ионное произведение

$$c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) > 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) \approx 5 \cdot 10^{-3}$$

Однако концентрация сульфат-ионов моль/л (пола-

гая, что смешение растворов мало влияет на концентрацию насыщенного раствора сульфата кальция). Тогда концентрацию ионов бария $[Ba^{2+}]$, выше которой будет наблюдаться выпадение осадка сульфата бария, можно рассчитать следующим образом:

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}, [Ba^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-10}/[SO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}/5 \cdot 10^{-3} = 0,22 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

При такой концентрации ионов бария будет наблюдаться образование осадка в насыщенном растворе сульфата кальция. Это очень низкая концентрация, значительно ниже, чем даже в насыщенном водном растворе чистого сульфата бария ($1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Поэтому при содержании ионов бария в растворе $c(Ba^{2+}) > 0,22 \cdot 10^{-7}$ моль/л прибавление насыщенного раствора сульфата кальция и приводит к образованию осадка и помутнению раствора.

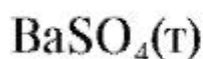
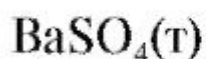
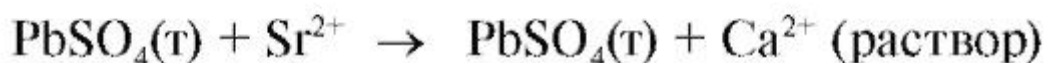
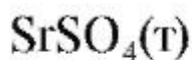
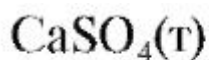
Рассуждая аналогичным образом, можно объяснить, почему наблюдается помутнение растворов вследствие образования осадков сульфатов при прибавлении: насыщенного раствора сульфата кальция к растворам солей стронция и свинца (помимо растворов солей бария), насыщенного раствора сульфата стронция к растворам солей свинца и бария; насыщенного раствора сульфата свинца к растворам солей бария.

K_s° ,

На основе сопоставления значений K_s° с учетом условия (4.5) можно также объяснить явление *избирательного (дробного) растворения* того или иного малорастворимого сильного электролита, находящегося в смеси с осадками других малорастворимых сильных электролитов.

Пусть, например, имеется смесь осадков сульфатов кальция, свинца и бария в водной среде. Если в эту систему прибавить раствор соли

стронция Sr^{2+} , то кальций из осадка перейдет в раствор, а стронций, наоборот, перейдет в осадок в виде сульфата стронция:



т.е. в системе протекает гетерогенная реакция



Объясняется это тем, что растворимость сульфата стронция меньше растворимости сульфата кальция. Сульфаты свинца и бария останутся в осадке, так как их растворимость меньше растворимости сульфата стронция. Чем больше различие между значениями произведения растворимости однотипных малорастворимых сильных электролитов, тем легче можно провести селективное осаждение или селективное растворение.

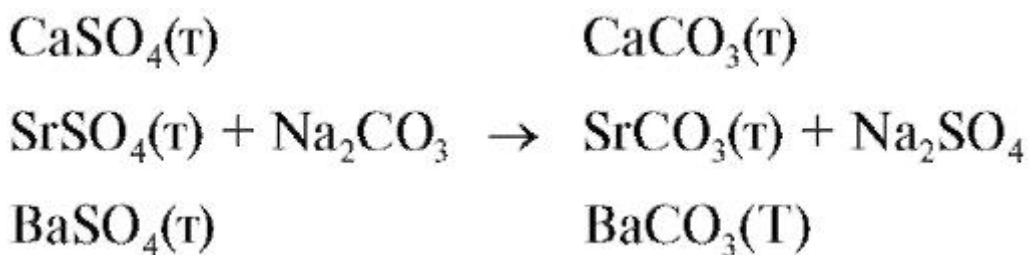
4.4.3. Перевод одних малорастворимых электролитов в другие

При проведении анализа иногда возникает необходимость перевести одни малорастворимые осадки в другие, также малорастворимые осадки.

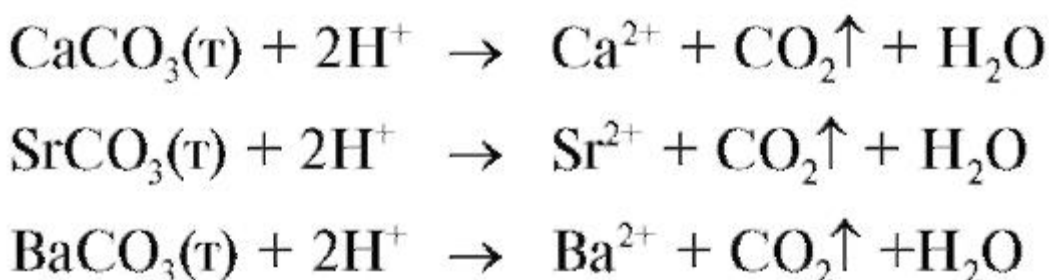
Так, например, при систематическом анализе катионов для отделения катионов кальция, стронция и бария от остальных катионов их осаждают разбавленной серной

кислотой или растворами сульфатов, переводя в малорастворимые осадки сульфатов кальция CaSO_4 , стронция SrSO_4 и бария BaSO_4 . Осадок, состоящий из смеси этих сульфатов, отделяют от маточного раствора. Для открытия катионов кальция, стронция и бария в этой смеси ее необходимо перевести в растворимое состояние и в полуденном растворе идентифицировать каждый из указанных катионов с помощью той или иной реакции. Однако сульфаты кальция, стронция и бария не растворяются ни в воде, ни в кислотах, ни в щелочах.

Для перевода катионов кальция, стронция и бария в раствор из осадка смеси их сульфатов эту смесь обрабатывают при нагревании раствором соды Na_2CO_3 . При такой обработке твердые сульфаты переходят в твердые карбонаты:

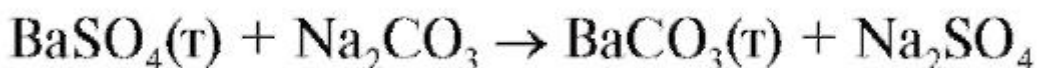


Образовавшуюся нерастворимую в воде смесь карбонатов растворяют в какой-либо кислоте (например, в уксусной):



Катионы кальция, стронция и бария при этом переходят в раствор, в котором их затем открывают различными реакциями.

Рассмотрим превращение твердых сульфатов в твердые карбонаты на примере перевода сульфата бария BaSO_4 в карбонат бария:



Произведения растворимости сульфата и карбоната бария равны соответственно $1,1 \cdot 10^{-10}$ и $4,0 \cdot 10^{-10}$. Чтобы сульфат бария растворялся и затем переходил в осадок в форме карбоната бария, необходимо в соответствии с уравнением (4.5) выполнение следующих

$$\begin{array}{l} c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) < 1,1 \cdot 10^{-10}, \\ c(\text{Ba}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-}) > 4 \cdot 10^{-10}. \end{array}$$

условий:

Так как ионное произведение $c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-})$ при этом меньше произведения растворимости сульфата бария, то он будет растворяться, а поскольку ионное произведение $c(\text{Ba}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-})$ больше произведения растворимости карбоната бария, то перешедшие в раствор катионы бария будут осаждаться в форме карбоната бария. Сульфат-ионы станут накапливаться в растворе и их необходимо периодически удалять.

В равновесном растворе над осадком сульфата бария концентрация ионов бария равна

$$c(\text{Ba}^{2+}) = [\text{Ba}^{2+}] = (1,1 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, для образования осадка карбоната бария необходимо, чтобы концентрация карбонат-ионов CO_3^{2-} превышала величину

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_s(\text{BaCO}_3)/[\text{Ba}^{2+}] = 4,0 \cdot 10^{-10}/1,05 \cdot 10^{-5} = 3,81 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Это значение соответствует очень низкой концентрации карбонат-ионов в растворе, которую легко превзойти на несколько порядков путем введения соды Na_2CO_3 в раствор. При большом избытке карбонат-ионов $c(\text{CO}_3^{2-}) > 3,81 \cdot 10^{-5}$ моль/л ионное произведение $c(\text{Ba}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-})$ будет во много раз превышать произведение растворимости карбоната бария и последний выпадает в осадок. За счет этого в растворе понижается концентрация ионов бария $c(\text{Ba}^{2+})$, увлекаемых в осадок карбоната бария, так что ионное произведение $c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-})$ становится меньше произведения растворимости сульфата бария, который будет поэтому растворяться. Перешедшие в раствор ионы Ba^{2+} снова осаждаются в форме карбоната бария. Процесс продолжается до тех пор, пока практически весь твердый сульфат бария превратится в твердый карбонат бария.

Операцию обработки осадка сульфата бария раствором соды при нагревании (нагревание применяют для повышения скорости процесса) повторяют несколько раз, периодически удаляя раствор, в котором накапливаются сульфат-ионы, поскольку они препятствуют растворению сульфата бария.

Аналогичным образом осуществляется и перевод твердых сульфатов кальция и стронция в твердые карбонаты кальция и стронция.

4.5. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПОСТОРОННИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

4.5.1. Влияние добавок электролита с одноименным ионом

Рассмотрим гетерогенное равновесие



Это равновесие характеризуется константой равновесия - произведением растворимости $KS^\circ = \text{const}$ при $T = \text{const}$. Введем в систему растворимый электролит, содержащий одноименные ионы (SO_4^{2-} или Ba^{2+}), например, ионы SO_4^{2-} . Тогда концентрация этих ионов в растворе увеличится по сравнению с исходной концентрацией $[\text{SO}_4^{2-}]$, обусловленной растворимостью чистого сульфата бария. Но произведение растворимости - величина постоянная при постоянной температуре:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{const при } T = \text{const.}$$

Поэтому рост $[\text{SO}_4^{2-}]$ приведет к уменьшению концентрации ионов бария $[\text{Ba}^{2+}]$, т.е. растворимость сульфата бария уменьшится.

Аналогичное рассмотрение можно провести для любого другого электролита.

Таким образом, *введение в раствор электролита, содержащего одноименные с осадком ионы, не образующие с ним растворимые комплексные соединения, понижает растворимость малорастворимого сильного электролита, т.е. увеличивает полноту осаждения вещества.*

К такому же выводу можно прийти и на основе учета принципа смещения подвижного равновесия Ле Шателье-Брауна. Однако этот принцип позволяет сделать лишь качественное заключение о том, в какую сторону смещается равновесие при

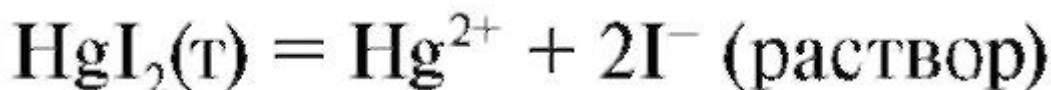
введении одноименных ионов в раствор, тогда как использование произведения растворимости и концентраций дает возможность получить количественные результаты.

Заметим, однако, что если вводимые одноименные с осадком ионы образуют с ним растворимые комплексные соединения, то при достаточно большом избытке этих ионов наблюдается не понижение растворимости вещества, а, наоборот, растворение осадка.

Так, например, в присутствии иодид-ионов Γ ионы двухвалентной ртути Hg^{2+} дают красный осадок иодида ртути(II):



При избытке иодид-ионов в растворе гетерогенное равновесие

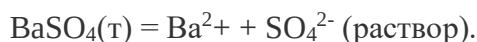


не смещается, однако, влево, как следовало бы ожидать, исходя из принципа смещения подвижного равновесия Ле Шателье-Брауна. Наблюдается, наоборот, растворение осадка вследствие образования растворимых комплексных тетраиодомеркурат(II)-ионов $[\text{HgI}_4]^{2-}$:



4.5.2. Влияние добавок постороннего (индифферентного) электролита

Рассмотрим то же гетерогенное равновесие



Введем в систему какие-то растворимые электролиты, не содержащие одноименных с осадком ионов (например, KCl , NaCl , NaNO_3 , NH_4Br и т.д.). При этом общее число ионов в растворе возрастает, увеличиваются силы электростатического взаимодействия между всеми

$$I_c = 0,5 \sum c_i z_i^2,$$

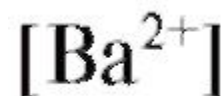
Ионами и повышается ионная сила раствора где все сим-

волы имеют обычный смысл.

$$f(\text{Ba}^{2+}) \text{ и } f(\text{SO}_4^{2-})$$

В этом случае коэффициенты активности уже

могут заметно отличаться от единицы, поэтому произведение растворимости следует



выражать уже не через равновесные концентрации ионов и,

$$[\text{SO}_4^{2-}] \quad \text{а через их равновесные активности } a(\text{Ba}^{2+}) \quad \text{и } a(\text{SO}_4^{2-}):$$

$$K_S^\circ = a(\text{Ba}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-}) = \text{const.}$$

Учитывая,
 что $a(\text{Ba}^{2+}) = f(\text{Ba}^{2+})[\text{Ba}^{2+}]$ и $a(\text{SO}_4^{2-}) = f(\text{SO}_4^{2-})[\text{SO}_4^{2-}]$,
 имеем:

$$K_S^\circ = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]f(\text{Ba}^{2+})f(\text{SO}_4^{2-}) = \text{const.} \quad (4.6)$$

При не слишком высоких концентрациях растворов, как было показано в гл. 3, с ростом ионной силы раствора I_c коэффициенты активности ионов уменьшаются (становятся меньше единицы) в соответствии с уравнением (3.5) второго приближения теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля

$$\lg f_i = -Az_i^2\sqrt{I_c} / (1 + \sqrt{I_c}).$$

Однако величина K_S° в уравнении (4.6) должна оставаться постоянной при постоянной температуре. Поэтому уменьшение

произведения $f(\text{Ba}^{2+})f(\text{SO}_4^{2-})$ в формуле (4.6) должно компенсироваться увеличением произведения $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ за счет возрастания равновесных концен-

траций $[\text{Ba}^{2+}]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$, т.е. происходит повышение растворимости осадка сульфата бария.

Аналогичные рассуждения справедливы для любого малорастворимого сильного электролита.

Таким образом, введение в гетерогенную систему добавок постороннего (индифферентного) электролита приводит к изменению растворимости малорастворимого сильного электролита вследствие изменения коэффициентов активности ионов. Это явление называется *солевым эффектом*.

При не очень больших значениях ионной силы раствора (картина, достаточно часто встречающаяся для аналитических систем) введение посторонних электролитов обычно повышает растворимость

осадка, так как уменьшаются коэффициенты активности ионов. При больших значениях ионной силы раствора возможно не увеличение, а, наоборот, уменьшение

растворимости осадка при введении в систему посторонних электролитов, так как при высоких ионных силах раствора, как было показано выше (см. гл. 3), коэффициенты активности ионов могут быть больше единицы. В общем случае следует говорить об изменении растворимости осадков.

Солевой эффект проявляется всегда, также и при введении в гетерогенную систему таких электролитов, которые имеют с осадком одноименные ионы. Однако солевой эффект в меньшей степени изменяет растворимость осадка (в несколько раз) по сравнению с влиянием одноименных ионов (в несколько десятков и в сотни раз).

4.6. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПОЛНОТУ ОСАЖДЕНИЯ ОСАДКОВ И ИХ РАСТВОРЕНИЕ

При использовании аналитических реакций, основанных на образовании осадков, первостепенное значение имеет полнота осаждения вещества из раствора. Обычно добиваются такой полноты осаждения, чтобы остаточное содержание в растворе осаждаемого вещества не превышало $\sim 10^{-6}$ моль/л. В таких случаях осаждение обычно считают полным для веществ, обладающих не слишком большой молекулярной массой.

Полнота осаждения осадков и их растворимость (а также и чистота) зависят от ряда факторов, важнейшими из которых являются: природа осаждаемого вещества, осадителя, растворителя; концентрация реагентов; температура; pH среды; присутствие посторонних веществ, как имеющих, так и не имеющих одноименные ионы с осадком; условия осаждения (быстрое или медленное образование осадка, осаждение из разбавленных или концентрированных растворов, при перемешивании или без перемешивания и т.д.); характер образующегося осадка (аморфный, кристаллический, мелкозернистый, крупнозернистый, рыхлый, плотный и т.п.); возможность протекания побочных реакций; продолжительность выдерживания осадка с маточником.

Влияние добавок посторонних веществ было рассмотрено в предыдущем разделе.

Процесс электролитической диссоциации - эндотермический, идет с поглощением теплоты, так как для разрыва молекулы

(или кристалла) на ионы необходимо затратить определенную энергию. Повышение температуры, следовательно, должно способствовать этому процессу, т.е. приводить к увеличению растворимости. Однако ионы, на которые распадается молекула электролита, в растворе сольватируются (в водных растворах - гидратируются), т.е. окружают себя молекулами растворителя, образуя часто довольно прочные сольваток комплексы. Сольватация - процесс экзотермический, идет с выделением теплоты. Рост температуры затрудняет сольватацию. Оба процесса - распад на ионы и сольватация ионов - по-разному, таким образом, зависят от температуры, поэтому суммарно растворимость электролита увеличивается с ростом температуры в меньшей мере, чем это наблюдалось бы при отсутствии сольватации. Если в энергетическом отношении сольватационные процессы преобладают над процессом ионизации, то возможно даже уменьшение растворимости с ростом температуры.

Во многих аналитически значимых случаях растворимость увеличивается с повышением температуры.

Большую роль при осаждении или растворении осадка играет pH среды, особенно тогда, когда осаждаемое вещество обладает выраженными кислотными свойствами и вступает в реакции с кислотами или основаниями. Так, например, малорастворимые в чистой воде гидроксиды или карбонаты ряда металлов при понижении pH раствора (т.е. при действии кислот) растворяются. Фактически в таких случаях речь идет не о физическом растворении осадков, а об их химических реакциях с кислотами или основаниями, приводящих к образованию новых продуктов реакции. К аналогичным

результатам приводят и реакции комплексообразования, например упоминавшаяся выше реакция растворения иодида ртути(II) HgI_2 в присутствии избытка иодид-ионов I^- .

Обычно, особенно в количественном анализе, осадительные аналитические реакции проводят в таких условиях, которые обеспечивают наибольшую полноту выпадения осадка стехиометрического состава, содержащего минимум примесей посторонних веществ, и исключающих протекание побочных процессов.

4.7. ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ К главе 4

Все данные в примерах и задачах приведены для комнатной температуры (25 °C).

4.7.1. Примеры

1. Рассчитайте произведение растворимости хлорида серебра AgCl , если молярная концентрация его насыщенного водного раствора равна $S = 1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Решение. Поскольку растворимость хлорида серебра в чистой воде очень мала, то коэффициенты активности ионов серебра и хлоридионов можно приближенно принять

равными единице: $f(\text{Ag}^+) \approx 1$;

$$f(\text{Cl}^-) \approx 1$$

. Тогда выражение для произведения растворимости хлорида серебра можно записать через концентрации ионов в виде:

$$K_s^\circ(\text{AgCl}) = a(\text{Ag}^+)a(\text{Cl}^-) = f(\text{Ag}^+)[\text{Ag}^+]f(\text{Cl}^-)[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

При электролитической диссоциации хлорида серебра



из одной частицы хлорида серебра образуется один катион Ag^+ и один анион Cl^- , т.е. $S(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Следовательно,

$$K_s^\circ(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1,33 \cdot 10^{-5})^2 = 1,77 \cdot 10^{-10}.$$

2. Рассчитайте произведение растворимости свежесосажденного гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, если в 500 мл его насыщенного раствора содержится $1,55 \cdot 10^{-2}$ г этого соединения.

Решение. Гидроксид магния - сильный малорастворимый электролит. Растворившаяся часть его полностью распадается на ионы:



Полагая приближенно коэффициенты активности ионов равными единице $f(\text{Mg}^{2+}) \approx 1$ и $f(\text{OH}^-) \approx 1$, можем записать для произведения

растворимости

$$K_s^\circ[\text{Mg}(\text{OH})_2] = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{[\text{Mg}^{2+}]_{\text{и}} [\text{OH}^-]_{\text{и}}}, \quad \text{где}$$

соответственно молярные концентрации ионов Mg^{2+} и OH^- в насыщенном водном растворе гидроксида магния. Обозначив концентрацию гидроксида магния через S , имеем: $[\text{Mg}^{2+}] = S$, $[\text{OH}^-] = 2S$, поскольку при электролитической диссоциации гидроксида магния

из одной частицы $\text{Mg}(\text{OH})_2$ образуются один катион Mg^{2+} и два аниона OH^- . Тогда:

$$K_s^\circ[\text{Mg}(\text{OH})_2] = S(2S)^2 = 4S^3.$$

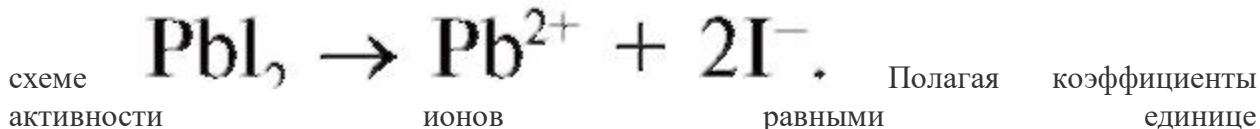
Значение S растворимости гидроксида магния находим из условия примера: $S = 1,55 \cdot 10^{-2} / (58,320 \cdot 0,5) = 5,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, где 58,320 г/моль - молярная масса гидроксида магния. Следовательно,

$$K_s^\circ[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 4(5,3 \cdot 10^{-4})^3 = 6,01 \cdot 10^{-10}.$$

3. Рассчитайте молярную концентрацию катионов свинца $[\text{Pb}^{2+}]$ и иодид-ионов $[\text{I}^-]$ в насыщенном водном растворе иодида свинца PbI_2 , если его произведение растворимости

$$K_s^\circ(\text{PbI}_2) = 1,1 \cdot 10^{-9}.$$

Решение. Иодид свинца в водном растворе диссоциирует по



$$f(\text{Pb}^{2+}) = 1 \text{ и } f(\text{I}^-) = 1,$$

произведения растворимости иодида

$$K_s^\circ(\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2.$$

свинца: Учитывая,

что $[\text{Pb}^{2+}] = S$ и $[\text{I}^-] = 2S$, где S - общая молярная концентрация соли, можем записать:

$$K_s^\circ(\text{PbI}_2) = S(2S)^2 = 4S^3$$

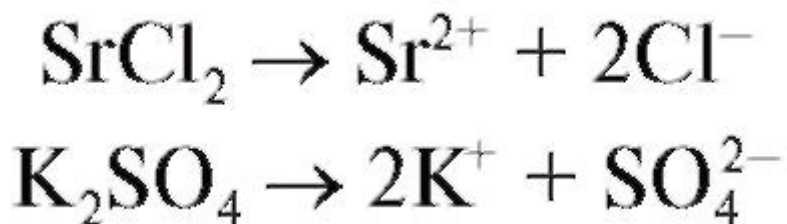
. Отсюда

$$S = [\text{Pb}^{2+}] = [K_s^\circ(\text{PbI}_2)/4]^{1/3} = (1,1 \cdot 10^{-9}/4)^{1/3} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

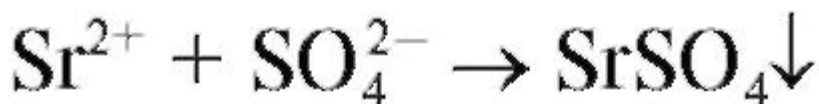
$$2S = [\text{I}^-] = 2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-4} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

4. Образуется ли осадок сульфата стронция SrSO_4 при смешивании равных объемов водных растворов хлорида стронция SrCl_2 и сульфата калия K_2SO_4 , если их исходные молярные концентрации составляют $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л? Произведение растворимости сульфата стронция равно $3,2 \cdot 10^{-7}$.

Решение. Сильные электролиты (в воде) хлорид стронция и сульфат калия при электролитической диссоциации распадаются на ионы нацело:



При смешивании растворов хлорида стронция и сульфата калия может образоваться белый осадок малорастворимого сильного электролита - сульфата стронция:



В соответствии с условием (4.5) осадок сульфата стронция образуется, если ионное

произведение $c(\text{Sr}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-})$ превышает произведение растворимости $K_S^\circ(\text{SrSO}_4)$. Согласно условию с учетом разбавления растворов при их смешивании (уменьшение исходной концентрации в 2 раза):

$$c(\text{Sr}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-4} : 2 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 5 \cdot 10^{-4} : 2 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, ионное произведение

$c(\text{Sr}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) = (2,5 \cdot 10^{-4})^2 = 0,625 \cdot 10^{-7}$ меньше произведения растворимости ($3,2 \cdot 10^{-7}$):

$$c(\text{Sr}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,625 \cdot 10^{-7} < K_S^\circ(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}.$$

поэтому в условиях опыта осадок сульфата стронция не образуется.

5. Как изменится молярная растворимость иодида серебра, если к его насыщенному раствору прибавить иодид калия до концентрации $c(\text{KI}) = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л? Произведение растворимости иодида серебра

$$K_S^\circ(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}.$$

Решение. Исходя из произведения растворимости иодида

серебра $K_S^\circ(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 8,3 \cdot 10^{-17}$, рассчитаем вначале растворимость

иодида серебра в чистой воде. Обозначив в данном случае $S = [\text{Ag}^+] = = c(\text{AgI})$, получаем для растворимости S иодида серебра в чистой воде:

$$K_s^\circ(\text{AgI}) = S^2 = 8,3 \cdot 10^{-17}; S = c(\text{AgI}) = (8,3 \cdot 10^{-17})^{1/2} = 9,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем теперешнюю растворимость S_I иодида серебра в присутствии одноименных ионов - иодид-ионов, исходя из произведения растворимости:

$$S_I = [\text{Ag}^+] = K_s^\circ(\text{AgI})/[\text{I}^-].$$

Равновесную концентрацию иодид-ионов $[\text{I}^-]$ можно принять равной концентрации иодида

$$[\text{I}^-] = c(\text{KI}) = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л. Тогда:}$$

$$S_I = [\text{Ag}^+] = K_s^\circ(\text{AgI})/[\text{I}^-] = 8,3 \cdot 10^{-17}/1,0 \cdot 10^{-4} = 8,3 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, при введении в раствор иодида серебра добавок иодида калия растворимость иодида серебра уменьшается в $S/S_I = 9,1 \cdot 10^{-8}/8,3 \cdot 10^{-13} = 1,1 \cdot 10^4$ раз за счет влияния одноименных иодид-ионов.

В этом примере не учитывался солевой эффект (изменение растворимости вещества за счет изменения коэффициентов активности ионов), поскольку одноименные ионы гораздо сильнее влияют на изменение растворимости, чем солевой эффект.

6. Как изменится растворимость оксалата кальция при прибавлении в его насыщенный водный раствор хлорида калия KCl до концентрации $c(\text{KCl}) = 0,10$ моль/л? Произведение растворимости оксалата кальция равно

$$K_s^\circ(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}.$$

Рассчитаем вначале растворимость $S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ оксалата кальция в чистой воде, исходя из его произведения растворимости:

$$K_s^\circ(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S^2 = 2,3 \cdot 10^{-9},$$

$$S = (2,3 \cdot 10^{-9})^{1/2} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

При введении в раствор ионов K^+ и Cl^- , образующихся вследствие диссоциации сильного электролита - хлорида калия



изменяется ионная сила раствора, поэтому коэффициенты активности ионов кальция и оксалат-ионов уже не равны единице, так что произведение растворимости

$$K_s^\circ(\text{CaC}_2\text{O}_4)$$

следует выразить через

активности ионов:

$$K_s^\circ(\text{CaC}_2\text{O}_4) = a(\text{Ca}^{2+})a(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = f(\text{Ca}^{2+})[\text{Ca}^{2+}]/(C_2\text{O}_4^{2-})[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}].$$

В соответствии с правилом ионной силы раствора коэффициенты активности ионов с

$$f(\text{Ca}^{2+}) = f(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = f \quad \text{поэтому}$$

$$K_s^\circ(\text{CaC}_2\text{O}_4) = f^2[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

Концентрации катионов кальция и оксалат-ионов также

равны: $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S_I$ Следовательно:

$$K_s^\circ(\text{CaC}_2\text{O}_4) = f^2 S_I^2, S_I = [K_s^\circ(\text{CaC}_2\text{O}_4)/f^2]^{1/2}$$

и для расчета S_I необходимо знать коэффициент активности f

Для определения f рассчитаем ионную силу раствора, пренебрегая вкладом в нее ионов Ca^{2+} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, образующихся при диссоциации оксалата кальция, вследствие их незначительной концентрации по сравнению с концентрацией ионов K^+ и Cl^- . Тогда для ионной силы раствора I_c имеем:

$$I_c = 0,5[c(\text{K}^+) \cdot 1^2 + c(\text{Cl}^-) \cdot 1^2] = 0,5(0,10 + 0,10) = 0,10.$$

При этом значении ионной силы раствора справочная величина коэффициента активности оказывается равной (при $z = 2$) $f = 0,44$. Проводя подстановку этого значения в выражение для S_I получаем:

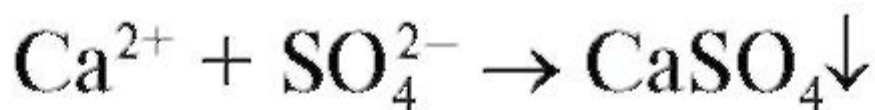
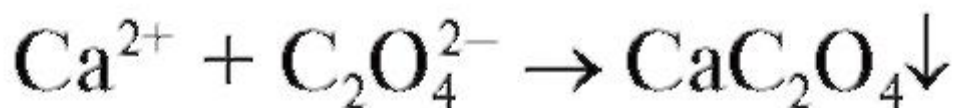
$$S_I = [K_s^\circ(\text{CaC}_2\text{O}_4)/f^2]^{1/2} = [2,3 \cdot 10^{-9}/0,44^2] = 10,91 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, растворимость оксалата кальция при введении в его насыщенный водный раствор индифферентного электролита - хлорида калия увеличивается в $S_I/S = 10,91 \cdot 10^{-5}/4,8 \cdot 10^{-5} = 2,3$ раза.

Сравнивая примеры 5 и 6, можно видеть, что влияние одноименных ионов (пример 5) на растворимость сильного малорастворимого электролита более значительно, чем влияние индифферентных ионов, т.е. солевого эффекта (пример 6).

7. В водном растворе присутствуют сульфат-ион SO_4^{2-} и оксалатион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в одинаковых концентрациях. К этому раствору медленно прибавляют водный раствор хлорида кальция CaCl_2 . В какой последовательности будут осажаться из раствора сульфат-ион и оксалатион?

Решение. При прибавлении раствора хлорида кальция к раствору, содержащему сульфат- и оксалат-ионы, могут осажаться малорастворимые в воде оксалат и сульфат кальция:



$$K_S^\circ(\text{CaC}_2\text{O}_4)$$

Произведения растворимости этих солей равны

$$= 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ и } K_S^\circ(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}. \text{ Состав образующихся осадков}$$

однотипен, поэтому выводы об их растворимости можно делать, сравнивая непосредственно произведения растворимости.

Поскольку произведение растворимости оксалата кальция примерно на четыре порядка меньше произведения растворимости сульфата кальция, т.е. оксалат кальция менее растворим в воде, чем сульфат кальция, то при одинаковых концентрациях оксалат- и сульфат-ионов из раствора вначале будет осаждаться оксалат кальция, а затем - сульфат кальция.

Действительно, пусть $[\text{Ca}^{2+}]_1$ и $[\text{Ca}^{2+}]_2$ - концентрация катионов кальция, при которой раствор становится насыщенным относительно оксалата кальция и сульфата кальция соответственно. Исходя из значений произведений растворимости обеих солей

$$K_S^\circ(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}]_1[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,3 \cdot 10^{-9},$$

$$K_S^\circ(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}]_2[\text{SO}_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}]$$

и учитывая, что в данном случае , можно найти отно-

$$\text{шение } [\text{Ca}^{2+}]_1/[\text{Ca}^{2+}]_2 = 2,3 \cdot 10^{-9}/2,5 \cdot 10^{-5} = 0,92 \cdot 10^{-4}, \text{ т.е. насыщение}$$

раствора по оксалату кальция будет достигаться при концентрации ионов кальция, примерно в 10^4 раз меньшей, чем насыщение раствора

по сульфату кальция. Следовательно, вначале из раствора будут осаждаться оксалат-ионы, а затем - сульфат-ионы, так как условие образования осадка оксалата кальция

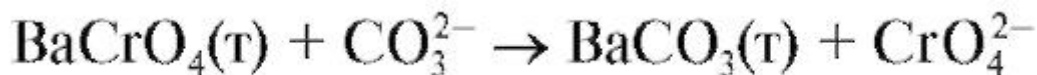
$$c(\text{Ca}^{2+})c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > 2,3 \cdot 10^{-9}$$

будет достигнуто при меньшей концентрации катионов кальция, чем условие образования осадка сульфата кальция

$$c(\text{Ca}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) > 2,5 \cdot 10^{-5}.$$



8. В систему, состоящую из осадка хромата бария насыщенного водного раствора, вводят карбонат натрия Na_2CO_3 . При каком соотношении концентраций карбонат-ионов и хромат-ионов $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{CrO}_4^{2-}]$ осадок хромата бария превратится в осадок карбоната бария BaCO_3 по реакции



Произведения растворимости равны: $= 1,2 \cdot 10^{-10}$,



$$= 4,0 \cdot 10^{-10}.$$

Решение. Осадок хромата бария будет растворяться тогда, когда ионное произведение $c(\text{Ba}^{2+})c(\text{CrO}_4^{2-})$ станет меньше его произведения растворимости. Осадок же карбоната бария будет образовываться тогда, когда ионное произведение $c(\text{Ba}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-})$ станет, напротив, больше его произведения растворимости. Таким образом, граничным условием перехода хромата бария в карбонат бария является одновременное равенство двух указанных ионных произведений соответствующим произведениям растворимости:

$$c(\text{Ba}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-}) = 4,0 \cdot 10^{-10} \text{ и } c(\text{Ba}^{2+})c(\text{CrO}_4^{2-}) = 1,2 \cdot 10^{-10}.$$

Так как в оба эти равенства входит одна и та же концентрация ионов бария $c(\text{Ba}^{2+})$ в растворе, то отношение

$$c(\text{CO}_3^{2-})/c(\text{CrO}_4^{2-}) = 4,0 \cdot 10^{-10} / 1,2 \cdot 10^{-10} = 3,3.$$

Следовательно, превращение хромата бария в карбонат бария будет происходить уже

при $c(\text{CO}_3^{2-})/c(\text{CrO}_4^{2-}) = 3,3.$

На практике следует увеличить это соотношение для более эффективного превращения хромата бария в карбонат бария.

9. В водном растворе аммиака с концентрацией $c(\text{NH}_3) = 1$ моль/л растворимость бромида серебра AgBr составляет $S = 3,03 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Она превышает растворимость бромида серебра в чистой воде за счет

протекания побочной реакции - образования растворимых комплексных соединений серебра(I) с аммиаком. Равновесная концентрация ионов серебра в заданных условиях

равна $[\text{Ag}^+] = 1,77 \cdot 10^{-10}$ моль/л.



Требуется рассчитать произведение растворимости $K_s^\circ(\text{AgBr})$ и



условное произведение растворимости

Решение. Найдем вначале условное произведение растворимости

$$K_S'(AgBr) = [c_{Ag^+}][c_{Br^-}], \text{ где } [c_{Ag^+}] \text{ и } [c_{Br^-}]$$

суммарные (общие) концентрации ионов серебра Ag^+ и бромид-ионов Br^- в растворе. Эти общие концентрации определяются растворимостью бромида серебра в данных условиях

$$[c_{Ag^+}] = [c_{Br^-}] = S = 3,03 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л. Отсюда:}$$

$$K_S^\circ(AgBr) = (3,03 \cdot 10^{-3})^2 = 9,18 \cdot 10^{-6}.$$

$$K_S^\circ(AgBr) =$$

$$= [Ag^+][Br^-].$$

$$[Ag^+] \text{ и } [Br^-]$$

Равновесная концентрация ионов серебра известна из условия задачи. Равновесная концентрация бромид-ионов равна растворимости бромида серебра в данных условиях: $[Br^-] = S = 3,03 \cdot 10^{-3}$ моль/л, поскольку бромид-ионы не участвуют в побочных реакциях. Следовательно:

$$K_S^\circ(AgBr) = [Ag^+][Br^-] = 1,77 \cdot 10^{-10} \cdot 3,03 \cdot 10^{-3} = 5,36 \cdot 10^{-13}.$$

4.7.2. Задачи

1. Рассчитайте произведение растворимости хромата свинца $PbCrO_4$, если 1 л его насыщенного раствора содержит $4,4 \cdot 10^{-5}$ г $PbCrO_4$. *Ответ:* $1,8 \cdot 10^{-14}$.

2. Рассчитайте произведение растворимости магнийаммонийфосфата NH_4MgPO_4 , если в 1 л его насыщенного раствора содержится $8,6 \cdot 10^{-3}$ г NH_4MgPO_4 . *Ответ:* $2,5 \cdot 10^{-13}$.

3. Какая масса свинца (в граммах) содержится в 1 л насыщенного водного раствора сульфата свинца $PbSO_4$, если его произведение растворимости равно $1,6 \cdot 10^{-8}$. *Ответ:* $2,61 \cdot 10^{-2}$ г.

4. Какой должна быть молярная концентрация оксалат-ионов $c(C_2O_4^{2-})$, чтобы из насыщенного водного раствора ортофосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$ вышел осадок оксалата кальция CaC_2O_4 ? Произведения растворимости оксалата и ортофосфата кальция равны $2,3 \cdot 10^{-9}$ и $2,0 \cdot 10^{-29}$ соответственно. *Ответ:* $c(C_2O_4^{2-}) > 1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

5. Какая масса (в граммах) оксалата кальция CaC_2O_4 может раствориться в 200 мл водного раствора оксалата натрия $Na_2C_2O_4$ с концентрацией $c(Na_2C_2O_4) = 0,001$ моль/л? Коэффициенты активности ионов принять равными единице. Произведение растворимости оксалата кальция равно $2,3 \cdot 10^{-9}$. *Ответ:* $5,9 \cdot 10^{-5}$ г.

6. Рассчитайте молярную растворимость бромида серебра $AgBr$ в водном растворе бромида стронция $SrBr_2$ с концентрацией $c(SrBr_2) = 0,01$ моль/л без учета и с учетом влияния ионной силы раствора. Произведение растворимости бромида серебра равно $5,3 \cdot 10^{-13}$. *Ответ:* $2,6 \cdot 10^{-12}$ моль/л; $3,8 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

7. Как изменится растворимость иодата свинца $Pb(IO_3)_2$, если к его насыщенному водному раствору прибавить иодат натрия $NaIO_3$ до концентрации $c(NaIO_3) = 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л?

⁴ моль/л? Произведение растворимости иодата свинца равно $2,6 \cdot 10^{-13}$.
¹³. *Ответ:* уменьшится в 6,2 раза.

8. Как изменится молярная растворимость иодида серебра AgI, если в его насыщенный водный раствор прибавить нитрат бария Ba(NO₃)₂ до концентрации $c[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 0,017$ моль/л? Произведение растворимости иодида серебра равно $8,3 \cdot 10^{-17}$.
¹⁷. *Ответ:* увеличится в 1,2 раза.

9. Водный раствор содержит ионы кальция Ca²⁺ и бария Ba²⁺, концентрации которых равны: $c(\text{Ca}^{2+}) = 0,01$ моль/л и $c(\text{Ba}^{2+}) = 0,1$ моль/л. К этому раствору медленно прибавляют оксалат аммония (NH₄)₂C₂O₄. Какой из катионов будет осаждаться из раствора первым? Произведения растворимости оксалатов кальция и бария равны $2,3 \cdot 10^{-9}$ и $1,1 \cdot 10^{-7}$ соответственно. *Ответ:* катион кальция будет осаждаться из раствора первым.

10. Рассчитайте, при каком соотношении концентраций сульфатионов и оксалатионов $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ возможно превращение оксалата стронция SrC₂O₄ в сульфат стронция SrSO₄. Произведения растворимости сульфата и оксалата стронция равны $3,2 \cdot 10^{-7}$ и $5,6 \cdot 10^{-8}$ соответственно. *Ответ:* $>5,7$.

ГЛАВА 5. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ИХ РОЛЬ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (В АНАЛИТИКЕ)

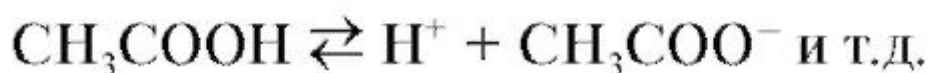
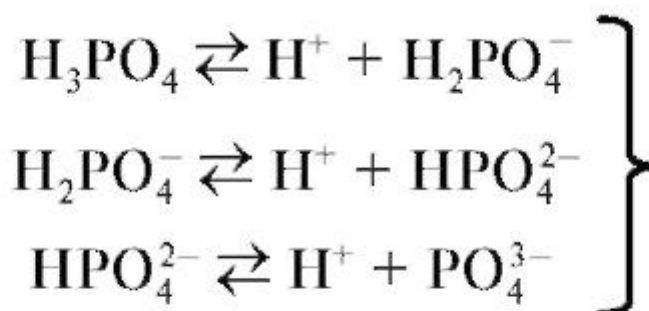
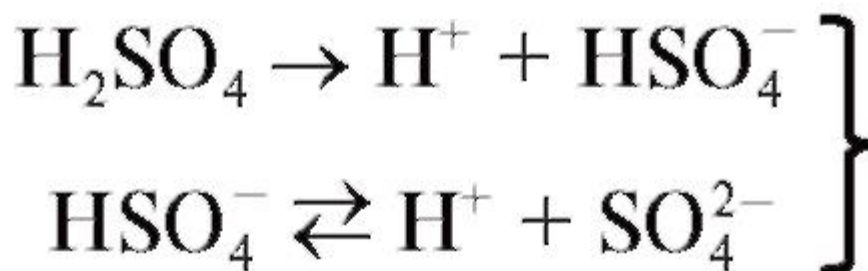
Надежность критериев определяется их независимостью как от утверждений, к которым их прилагают, так и от причастных к этому людей.

Джордж Сорос - великий меценат нашего времени, покровитель науки и образования («Мои философские взгляды», 1996)

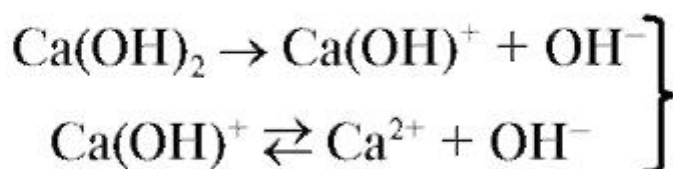
5.1. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ. ПОНЯТИЕ О ПРОТОЛИТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Со времени становления (1883-1887) теории электролитической диссоциации С.А. Аррениуса принято считать, что кислота - это вещество, выделяющее при ионизации (диссоциации на ионы) ион водорода H⁺, а основание - это вещество, выделяющее при ионизации гидроксид-ион (гидроксильный ион) OH⁻.

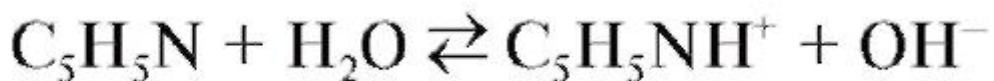
Согласно этим представлениям типичными кислотами являются минеральные кислоты (хлороводородная HCl, азотная HNO₃, серная H₂SO₄, ортофосфорная H₃PO₄ и др.), органические кислоты, например одноосновные карбоновые кислоты RCOOH, где R - органический радикал, и т.д. Все они при диссоциации выделяют ион водорода:



В соответствии с представлениями теории электролитической диссоциации к типичным *основаниям* относятся гидроксиды натрия NaOH, калия KOH, кальция Ca(OH)₂, аммиак NH₃ · H₂O в водных растворах и т.д. При ионизации они выделяют гидроксид-ионы:



Однако в рамках этих представлений в число оснований не включались многие вещества, которые в растворах ведут себя как основания. Так, например, пиридин, молекула которого не имеет гидроксильных групп, реагируя с водой, дает группы OH⁻



и ведет себя в растворе как слабое основание, хотя источником гидроксильных групп является не сама молекула пиридина, а молекула воды, в реакцию с которой вступила молекула пиридина.

Более общая *протолитическая теория кислот и оснований*, свободная от подобных недостатков, была предложена в 1923 г. и развита в последующие годы датским физикохимиком Й.Н. Бренстедом (1879-1947). По теории Й.Н. Бренстеда кислота является донором протона, а основание - акцептором протона; кислоты и основания существуют как сопряженные пары; протон H^+ в водном растворе не существует, а образует ион H_3O^+ .

Сходные представления развивал несколько позже (1928) английский химик Т.М. Лоури (1874-1936). Поэтому протолитическую теорию кислот и оснований называют теорией Бренстеда, а иногда -

теорией Бренстеда-Лоури. Мы в дальнейшем будем придерживаться последней терминологии.

Следует отметить, что еще в 1907 г. швейцарский химик А. Вернер (1866-1919) развил теорию кислот и оснований, согласно которой к кислотам относятся соединения, связывающие гидроксильные ионы OH^- из воды, а к основаниям - соединения, не способные присоединять ионы водорода H^+ . Эти взгляды близки к представлениям протолитической теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури.

Таким образом, согласно протолитической теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури, *кислота - это вещество, выделяющее при ионизации протоны, а основание - вещество, присоединяющее протоны*. В рамках этой теории кислотами и основаниями могут быть катионы, анионы или нейтральные молекулы.

Вещества - переносчики протонов называют *протолитами*.

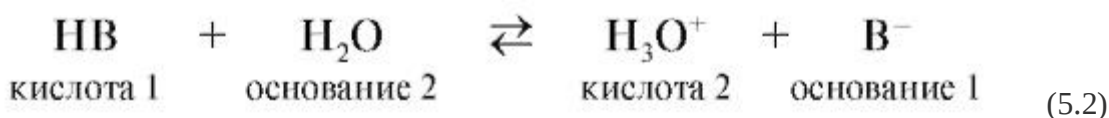
Рассмотрим, следуя протолитической теории Бренстеда-Лоури, процесс обратимого перехода одноосновной кислоты в однокислотное основание в растворе:



Здесь HB и B^- являются соответственно кислотой и основанием, причем они называются *сопряженными кислотой и основанием*:

HB - кислота, сопряженная с основанием B^- ; B^- - основание, сопряженное с кислотой HB .

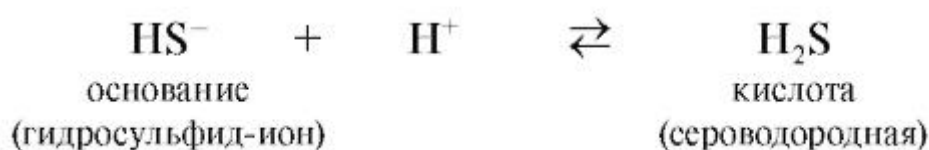
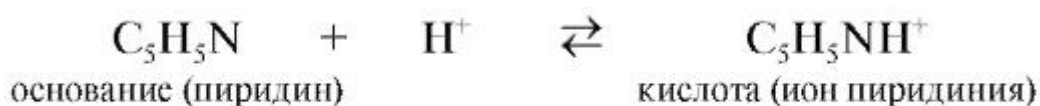
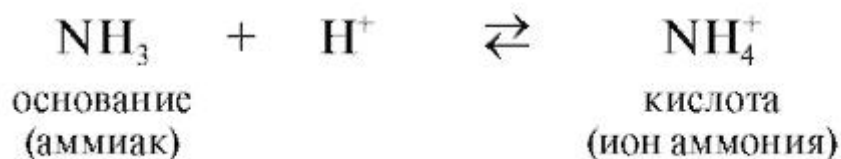
Для водных растворов уравнение (5.1) можно представить в виде:



В данном случае сопряженными являются:

HB (кислота 1) и B^- (основание 1), (кислота 2) и (основание 2).

Например:

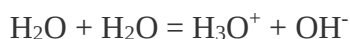


Согласно теории Бренстеда-Лоури кислоты и основания находятся в *протолитическом равновесии*.

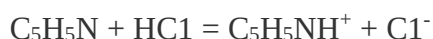
Протолитическое равновесие в широком смысле слова - равновесие, в котором участвует протон - ион водорода H^+ . В узком смысле слова протолитическими (в отличие от прототропных) называют реакции, в которых участвуют молекулы воды, отдающие или принимающие протоны:



В самой жидкой воде устанавливается протолитическое равновесие:



Прототропными называют такие реакции, в которых переносчиками протонов служат не молекулы воды, а частицы других веществ. Так, например, в реакции между молекулами пиридина и хлороводорода



ион водорода переносится от молекулы хлороводорода к молекуле пиридина без участия молекул воды.

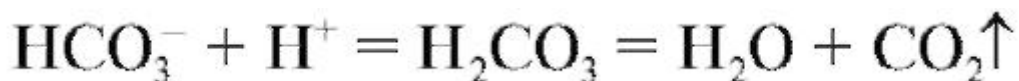
В дальнейшем под протолитическими реакциями и равновесиями будем подразумевать любые реакции и равновесия с участием протонов, т.е. будем использовать эти понятия в широком смысле слова.

Реакциями протолиза будем называть реакции кислот или оснований с растворителем с участием протонов.

Вещества, способные как присоединять, так и отдавать протоны, называются *амфолитами* (или *амфотерными веществами*). Примерами амфолитов могут служить вода, дикарбонат-ион HCO_3^- , гидросульфид-ион HS^- и др. Так, дикарбонат-ион может отдавать протоны



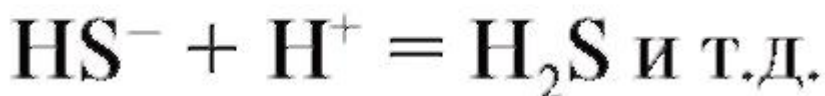
или принимать их:



Вода, как указывалось выше, также способна либо отдавать протоны $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$, либо присоединять их:

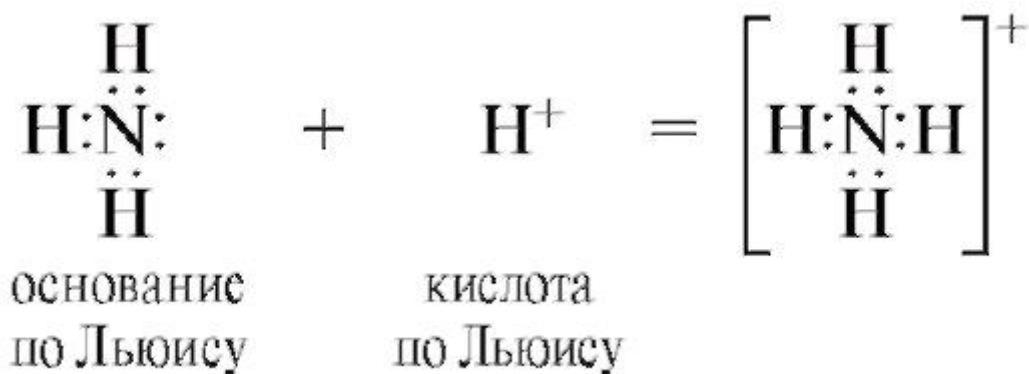


Аналогично в случае гидросульфид-иона:



Еще более общей является теория кислот и оснований американского ученого Г.Н. Льюиса, предложенная им в 1926 г. Согласно этой теории кислот и оснований Льюиса, *кислота - соединение, способное принять электронную пару с образованием ковалентной связи, а основание - соединение, способное предоставить электронную пару для образования ковалентной связи.*

Типичный пример - аммиак NH_3 и протон H^+ , дающие катион аммония NH_4^+ :



Атом азота молекулы аммиака имеет четыре электронные пары (обозначенные двумя точками), три из которых заняты в трех ковалентных связях NH. Четвертая электронная пара свободна и может быть предоставлена для образования ковалентной связи с протоном, не имеющим электронной пары и способным принять ее с образованием четвертой ковалентной связи NH, что приводит к возникновению иона аммония. Таким образом, аммиак является основанием по Льюису, а ион водорода - кислотой по Льюису.

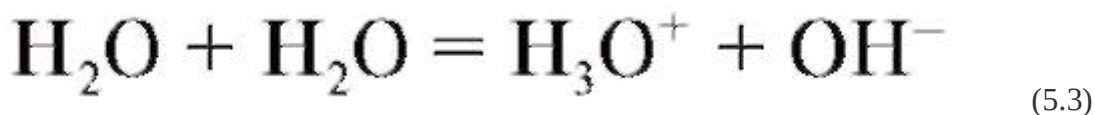
Теория кислот и оснований Льюиса получила широкое распространение.

Существуют и другие взгляды на природу и классификацию кислот и оснований.

В дальнейшем будем пользоваться преимущественно протолитической теорией кислот и оснований Бренстеда-Лоури.

5.2. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДЕ

Согласно современным представлениям в жидкой воде осуществляется протолитическое равновесие - автопротолиз воды:



или упрощенно для краткости записи



По некоторым данным, в равновесии с ионами гидроксония в жидкой воде могут

находиться также ионы $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

однако их равновесная концентрация, по-видимому, невелика.

Вода - слабый электролит, поэтому за константу химического равновесия (5.3) можно приближенно принять концентрационную константу химического равновесия K_c , выраженную через равновесные концентрации участников реакции:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

и далее:

$$K_c[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-].$$

При постоянной температуре $T = \text{const}$ константа химического равновесия постоянна: $K_c = \text{const}$. Концентрация воды в чистой воде также постоянна и равна 55,55 моль/л, т.е. $[\text{H}_2\text{O}]^2 = 55,55^2 = \text{const}$. Произведение $K_c[\text{H}_2\text{O}]^2$ двух постоянных величин - также постоянная величина, которую обозначим символом K_w :

$$K_c[\text{H}_2\text{O}]^2 = \text{const} = K_w.$$

Тогда для автопротолиза воды имеем:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (5.4)$$

или упрощенно:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]. \quad (5.4')$$

Величина K_w называется «константа автопротолиза воды» или «ионное произведение воды». Она постоянна при постоянной температуре. При комнатной температуре ($25^\circ\text{C} = 298,15\text{ K}$) числовое значение K_w равно

$$K_w = 1,008 \cdot 10^{-14} \approx 10^{-14}.$$

При повышении температуры степень ионизации жидкой воды увеличивается и значение K_w растет, что иллюстрируется, например, данными табл. 5.1.

Таблица 5.1. Изменение значений ионного произведения воды K_W и pH нейтральных водных растворов в зависимости от температуры

температура, °C	K_W	pH
5	$0,1846 \cdot 10^{-14}$	7,37
20	$0,6809 \cdot 10^{-14}$	7,08
25	$1,008 \cdot 10^{-14}$	7,00
60	$9,614 \cdot 10^{-14}$	6,50
100	$59,0 \cdot 10^{-14}$	6,12

Так как числовые значения K_W очень маленькие, то вместо них принято использовать отрицательный десятичный логарифм («силовой показатель») величины K_W . При комнатной температуре

$$pK_W = -\lg K_W = -\lg 10^{-14} = 14. \quad (5.5)$$

Поскольку в соответствии с формулой (5.3) в чистой жидкой воде концентрации ионов водорода и ионов гидроксила одинаковы $[H_3O^+] = [OH^-]$, то при комнатной температуре, учитывая (5.4'), (5.5) и то, что $K_W = 10^{-14}$, имеем для чистой жидкой воды:

$$\left. \begin{aligned} [H_3O^+] &= [OH^-] = 10^{-7}, \\ pH &= -\lg[H_3O^+] = -\lg 10^{-7} = 7, \\ pOH &= -\lg[OH^-] = -\lg 10^{-7} = 7, \end{aligned} \right\} \quad (5.6)$$

$$pK_W = pH + pOH = 14. \quad (5.7)$$

Таким образом, *при комнатной температуре:*

- в кислых водных растворах $pH < 7$;
- в нейтральных водных растворах $pH = 7$;
- в щелочных водных растворах $pH > 7$.

С изменением температуры значения pH нейтральных водных растворов несколько меняются (см. табл. 5.1). Так, например, если при комнатной температуре $pH = 7$ соответствует нейтральной среде, то при 100 °C в нейтральных водных растворах $pH = 6,12$, а $pH = 7$ будет уже соответствовать слабощелочным растворам. Напротив, при 5 °C нейтральные водные растворы имеют $pH = 7,37$, тогда как величина

$pH = 7$ отвечает слабокислой среде. Указанные изменения относительно невелики, однако при точных измерениях и расчетах их следует учитывать.

В соотношениях (5.4), (5.4'), (5.6) фигурируют равновесные концентрации ионов водорода и гидроксильных групп. Более строгими являются соотношения, выраженные через равновесные активности ионов:

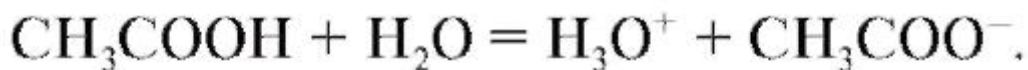
$$\left. \begin{aligned} \text{pH} &= -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+), \text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-), \\ K_W &= a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{OH}^-) \\ \text{или упрощенно: } K_W &= a(\text{H}^+)a(\text{OH}^-) \end{aligned} \right\} \quad (5.8)$$

Для сильно разбавленных кислых и щелочных растворов результаты расчетов по формулам (5.4), (5.4'), (5.6), с одной стороны, и по формулам (5.8), с другой стороны, практически совпадают. Для концентрированных растворов могут наблюдаться заметные различия. В этих случаях для расчетов pH и pOH следует пользоваться соотношениями (5.8).

5.3. ХАРАКТЕРИСТИКА СИЛЫ СЛАБЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ. КОНСТАНТЫ КИСЛОТНОСТИ, ОСНОВНОСТИ И ИХ ПОКАЗАТЕЛИ

Слабые кислоты и основания, будучи слабыми электролитами, в водных растворах распадаются на ионы лишь в незначительной мере (степень диссоциации на ионы $\alpha \ll 1$). В их растворах устанавливается равновесие между ионами и непродиссоциированными молекулами.

Рассмотрим, например, равновесие в водном растворе слабого электролита - уксусной кислоты CH_3COOH :



Запишем выражение для константы K этого химического равновесия:

$$K = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{a(\text{CH}_3\text{COOH})a(\text{H}_2\text{O})},$$

где все активности - равновесные. Преобразуем это выражение, учитывая, что активность воды $a(\text{H}_2\text{O}) = \text{const}$:

$$Ka(\text{H}_2\text{O}) = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = K_a = \text{const} \quad \text{при } T = \text{const},$$

где K_a - истинная термодинамическая константа химического равновесия, выраженная через равновесные активности участников реакции.

Поскольку для слабых электролитов степень диссоциации на ионы $\alpha \ll 1$, то коэффициенты активности близки к единице и поэтому

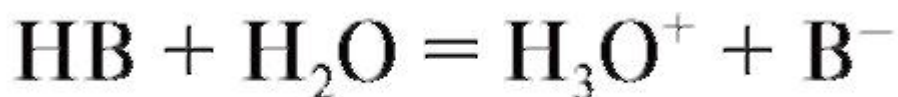
$$K_a \approx K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

где все концентрации - равновесные.

Таким образом, равновесие, устанавливающееся при диссоциации уксусной кислоты в воде, характеризуется константой равновесия K_c , которую можно назвать *константой диссоциации (ионизации) уксусной кислоты* или *константой кислотности уксусной кислоты*.

5.3.1. Константа кислотности и pH растворов слабых кислот

В общем случае в соответствии с протолитической теорией Бренстеда-Лоури согласно уравнения (5.2) имеем для диссоциации слабой одноосновной кислоты:



Истинной термодинамической константой K этого равновесия будет

$$K = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{B}^-)}{a(\text{HB})a(\text{H}_2\text{O})},$$

Где все активности - равновесные. Представим это соотношение в виде:

$$K a(\text{H}_2\text{O}) = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{B}^-)}{a(\text{HB})}.$$

Обозначим, как и в предыдущем случае, произведение двух констант K и $a(\text{H}_2\text{O})$ через $K_a = K a(\text{H}_2\text{O}) = \text{const}$ при $T = \text{const}$. Тогда

$$K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{B}^-)}{a(\text{HB})} \quad (5.9)$$

или приближенно:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}, \quad (5.10)$$

где все концентрации - равновесные. Здесь величина K_a называется *константой кислотной диссоциации (ионизации)* или просто *константой кислотности*.

Для многих слабых кислот числовые значения K_a очень малы, поэтому вместо величины K_a применяют *силовой показатель* (или просто *показатель*):

$$\text{p}K_a = -\lg K_a.$$

Чем больше K_a (т.е. чем меньше $\text{p}K_a$), тем сильнее кислота.

Пусть исходная концентрация одноосновной кислоты HB равна c_a , α - степень ее диссоциации (ионизации) в растворе. Тогда равновесные концентрации ионов $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и $[\text{B}^-]$ будут равны $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{B}^-] = \alpha c_a$, а равновесная концентрация кислоты $[\text{HB}] = c_a - \alpha c_a = c_a(1 - \alpha)$. Подставляя эти значения равновесных концентраций в выражение для константы равновесия (5.10), получаем:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = \frac{\alpha^2 c_a^2}{c_a(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c_a}{(1 - \alpha)}.$$

Если вместо концентрации c_a использовать обратную ей величину V - разведение (разбавление), выражаемое в л/моль, $V = 1/c_a$, то формула для K_a будет иметь вид:

$$K_a = \frac{\alpha^2}{V(1 - \alpha)}.$$

Это соотношение, а также выражение

$$K_a = \frac{\alpha^2 c_a}{1 - \alpha} \quad (5.11)$$

описывают *закон разведения* (или *закон разбавления*) *Оствальда* для слабого бинарного электролита. При $\alpha \ll 1$ (типичный случай во многих аналитических системах)

$$K_a \approx \alpha^2 c_a, \quad \alpha = (K_a / c_a)^{1/2}.$$

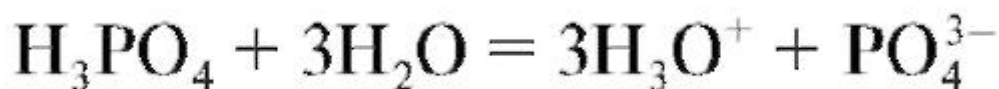
Нетрудно показать, что в общем случае для слабого электролита любого состава $K_n A_m$, распадающегося на ионы по схеме:



закон разведения Оствальда описывается соотношением

$$K = n^n m^m c^{m+n-1} \frac{\alpha^{m+n}}{1 - \alpha}, \quad (5.11')$$

где c - исходная концентрация слабого электролита, например слабой кислоты. Так, для ортофосфорной кислоты H_3PO_4 ($n = 3, m = 1$), суммарно распадающейся на ионы по схеме



или упрощенно:
написать:

можно

$$K = 3^3 1^1 c^{1+3-1} \frac{\alpha^{1+3}}{1 - \alpha} = \frac{27c^3 \alpha^4}{1 - \alpha}.$$

Для бинарного электролита соотношение (5.11') переходит в (5.11). При $\alpha \ll 1$ имеем:

$$K \approx n^n m^m c^{m+n-1} \alpha^{m+n}.$$

Найдем равновесную величину pH раствора одноосновной кислоты НВ. Равновесная концентрация ионов водорода

$$[H_3O^+] = \alpha c_a = (K_a / c_a)^{1/2} c_a = (K_a c_a)^{1/2}.$$

Отсюда:

$$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg(K_a c_a)^{1/2} = -0,5(\lg K_a + \lg c_a) = 0,5(-\lg K_a - \lg c_a).$$

Используя

обозначения

$$-\lg K_a = pK_a \text{ и } -\lg c_a = pc_a, \text{ получаем:}$$

$$pH = 0,5(pK_a + pc_a). \quad (5.12)$$

Таким образом, для расчета равновесного значения pH раствора слабой одноосновной кислоты необходимо знать константу кислотности этой кислоты K_a и ее исходную концентрацию c_a .

Рассчитаем pH раствора уксусной кислоты с исходной концентрацией, равной 0,01 моль/л.

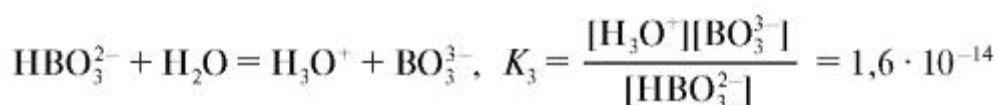
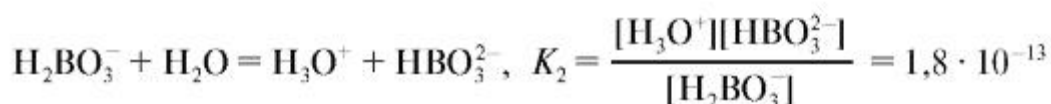
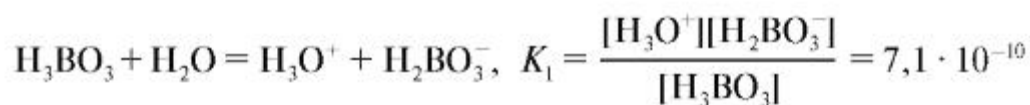
При комнатной температуре для уксусной кислоты $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$ и $pK_a = 4,76$.

Согласно формуле (5.12) можно записать:

$$pH = 0,5(pK_a + pc_a) = 0,5(4,76 - \lg 0,01) = 0,5(4,76 + 2) = 3,38.$$

Аналогичное рассмотрение можно провести и для равновесий в растворе любой слабой *многоосновной* кислоты.

Многоосновные кислоты диссоциируют на ионы ступенчато, в несколько стадий, каждая из которых характеризуется своей константой равновесия - *константой ступенчатой кислотной диссоциации*. Так, например, в растворах ортоборной кислоты H_3BO_3 устанавливаются равновесия (значения констант приведены для 25 °C):



Константа кислотной диссоциации каждой последующей ступени меньше константы диссоциации предыдущей ступени - обычно на несколько порядков.

Произведение всех констант ступенчатой диссоциации равно полной константе кислотной диссоциации K :

$$K_1 K_2 \dots K_n = K.$$

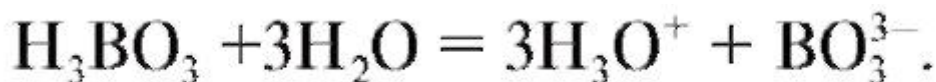
Так, нетрудно видеть, что для ортоборной кислоты

$$K_1 K_2 K_3 = K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 [\text{BO}_3^{3-}]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]} = 2,04 \cdot 10^{-36}$$

величина

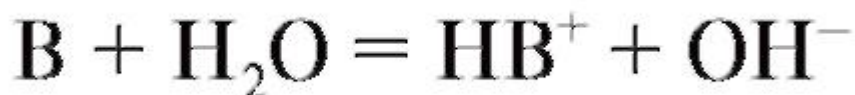
ес

ть полная константа кислотной диссоциации по схеме:



5.3.2. Константа основности и pH растворов слабых оснований

В соответствии с протолитической теорией кислот и оснований Бренстеда-Лоури в общем случае для ионизации однокислотного слабого основания В в водных растворах можно записать:



Если степень ионизации основания $\alpha \ll 1$, то за константу данного химического равновесия можно принять концентрационную константу

$$K = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Поступая аналогично предыдущему (см. раздел 5.3.1), получаем:

$$K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = K_b = \text{const при } T = \text{const}$$

как произведение двух постоянных $K = \text{const}$ и $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$. Назовем величину K_b , равную, таким образом,

$$K_b = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (5.13)$$

константой диссоциации (ионизации) слабого однокислотного основания или просто константой основности этого основания, а величину $\text{p}K_b = -\lg K_b$ - силовым показателем (или просто показателем) константы основности. Проведем простые преобразования:

$$K_b = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \frac{[\text{HB}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]} = \frac{K_W}{K_a},$$

поскольку $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_W$ согласно (5.4), а в соответствии с (5.10)

$$[\text{HB}^+]/[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}] = 1/K_a. \text{ Таким образом,}$$

$$K_b = K_W / K_a; \quad K_W = K_a K_b. \quad (5.14)$$

Для показателя pK_W получаем:

$$pK_W = pK_a + pK_b. \quad (5.14')$$

Итак, ионное произведение воды K_W равно произведению констант кислотности K_a и основности K_b сопряженной пары кислоты и основания.

Согласно закону разведения Оствальда в рассматриваемом случае (аналогично

$$K_b = \frac{\alpha^2 c_b}{1 - \alpha},$$

соотношению (5.11))

где α - степень ионизации однокислотного слабого основания, а c_b - его исходная концентрация. Поскольку для слабого основания $\alpha \ll 1$, то

$$K_b \approx \alpha^2 c_b \text{ и } \alpha = (K_b / c_b)^{1/2}.$$

Найдем равновесное значение pH водного раствора рассматриваемого однокислотного основания при комнатной температуре. В соответствии с формулой (5.7) имеем:

$$pH = pK_W - pOH = 14 - pOH.$$

Определим величину $pOH = -\lg[\text{OH}^-]$. Очевидно

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \alpha c_b = (K_b / c_b)^{1/2} c_b = (K_b c_b)^{1/2}, \\ -\lg[\text{OH}^-] &= 0,5(-\lg K_b - \lg c_b). \end{aligned}$$

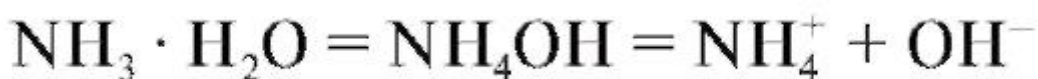
Используя показатели $pOH = -\lg[OH^-]$, $pK_b = -\lg K_b$ и $pс_b = \lg c_b$, получаем: $pOH = 0,5(pK_b + pс_b)$. Подставляя это выражение в написанную выше формулу для pH, приходим к соотношению

$$pH = 14 - pOH = 14 - 0,5(pK_b + pс_b).$$

Итак, равновесное значение pH в растворе слабого однокислотного основания можно рассчитать по формуле (5.15):

$$pH = 14 - 0,5(pK_b + pс_b). \quad (5.15)$$

Рассчитаем pH в 0,01 моль/л водном растворе аммиака, для которого при комнатной температуре $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$ и $pK_b = 4,76$. В водном растворе аммиака устанавливается равновесие:



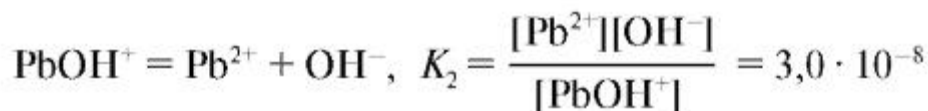
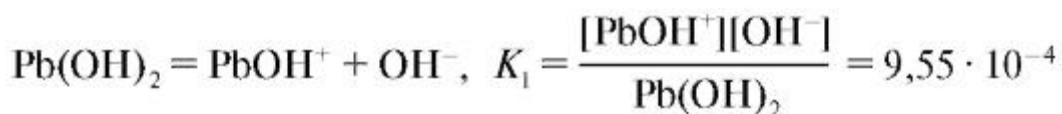
которое в основном сминуто влево, так что степень ионизации аммиака $\alpha \ll 1$. Следовательно, для расчета величины pH можно воспользоваться соотношением (5.15):

$$\begin{aligned} pH &= 14 - 0,5(pK_b + pс_b) = 14 - 0,5(4,76 - \lg 0,01) = \\ &= 14 - 0,5(4,76 + 2) = 14 - 3,38 = 10,62. \end{aligned}$$

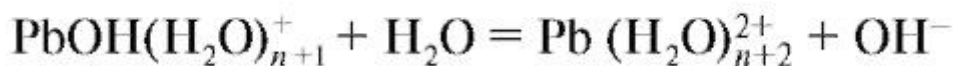
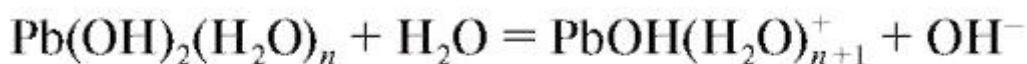
Аналогичное рассмотрение можно провести и для любого слабого поликислотного основания. Правда, при этом получаются более громоздкие выражения.

Слабые поликислотные основания, как и слабые многоосновные кислоты, диссоциируют ступенчато, причем каждой ступени диссоциации также отвечает своя константа ступенчатой диссоциации основания - ступенчатая константа основности.

Так, например, гидроксид свинца $Pb(OH)_2$ в водных растворах распадается на ионы в две стадии:



Те же равновесия можно записать и по-другому, придерживаясь (в рамках протолитической теории) определения основания как вещества, присоединяющего протон, в данном случае - акцептирующего его от молекулы воды:



Ступенчатые константы основности при этом можно представить в виде:

$$K_1 = \frac{[\text{PbOH}(\text{H}_2\text{O})_{n+1}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n]} = 9,55 \cdot 10^{-4}$$

$$K_2 = \frac{[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{n+2}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{PbOH}(\text{H}_2\text{O})_{n+1}^+]} = 3,0 \cdot 10^{-8}$$

При такой записи указанных равновесий предполагается, что протон от молекулы воды переходит к гидроксильной группе с образованием молекулы воды

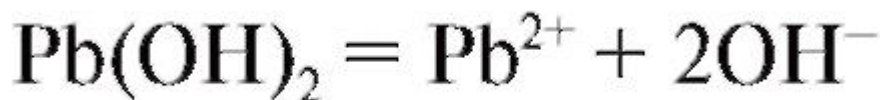


, в результате чего количество молекул воды около атома свинца(II) увеличивается на единицу, а число гидроксильных групп, связанных с атомом свинца(II), уменьшается также на единицу на каждой ступени диссоциации.

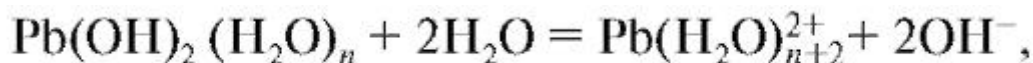
Произведение

$$K_1 K_2 = K = [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2 / [\text{Pb}(\text{OH})_2] = 2,865 \cdot 10^{-11}, \text{ где}$$

K - константа полной диссоциации по схеме:



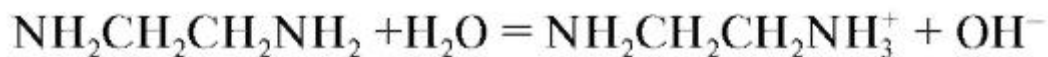
или по записанной по-другому схеме



что в итоге приводит к тому же результату.

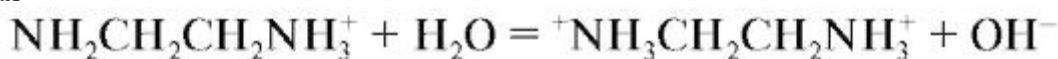
Другой пример - органическое основание этилендиамин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, подвергающееся ионизации в водном растворе в две ступени.

Первая ступень:



$$K_1 = \frac{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]} = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

Вторая



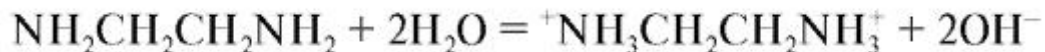
$$K_2 = \frac{[{}^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+]} = 9,8 \cdot 10^{-8}$$

ступень:
оизведение

Пр

$$K_1 K_2 = \frac{[{}^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]} = 11,76 \cdot 10^{-12}$$

- константа полной диссоциации. Она соответствует равновесию



Числовые значения констант равновесия приведены выше для комнатной температуры.

Как и в случае многоосновных кислот, для слабого поликислотного основания константа диссоциации каждой последующей ступени обычно на несколько порядков меньше константы диссоциации предыдущей стадии.

В табл. 5.2 приведены числовые значения констант кислотности и основности некоторых слабых кислот и оснований.

Таблица 5.2. Истинные термодинамические константы ионизации в водных растворах некоторых кислот и оснований. K_a - константа кислотности, K_b - константа основности, K_1 - константа диссоциации по первой ступени, K_2 - константа диссоциации по второй ступени и т.д.

Константы диссоциации слабых кислот		
Кислота	K_a	$pK_a = -\lg K_a$
Азотистая HNO_3	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Аминоуксусная $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,77
Бензойная $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борная (ортоборная) H_3BO_3	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
	$K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
	$K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Тетраборная $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
	$K_2 = 2,0 \cdot 10^{-8}$	7,70
Муравьиная HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая H_3AsO_4	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
	$K_2 = 1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
	$K_3 = 2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Пероксид водорода H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Салициловая <i>o</i> - $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
	$K_2 = 2,6 \cdot 10^{-14}$	13,59
Сероводородная H_2S	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Синильная HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Угольная H_2CO_3	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	$K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фосфорная (<i>орто</i> -) H_3PO_4	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
	$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	$K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30

Окончание табл. 5.2

Константы диссоциации слабых кислот		
Кислота	K_a	$pK_a = -\lg K_a$
Шавелевая $H_2C_2O_4$	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
	$K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Константы диссоциации слабых оснований		
Основание	K_b	$pK_b = -\lg K_b$
Аммиак $NH_3 \cdot H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Анилин $C_6H_5NH_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Бария гидроксид $Ba(OH)_2$	$K_2 = 2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Гексаметиленetetрамин (уротропин) $(CH_2)_5N_6$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,87
Гидразин N_2H_4	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гидроксиламин NH_2OH	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Диметиламин $(CH_3)_2NH$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Диэтиламин $(C_2H_5)_2NH$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Кальция гидроксид $Ca(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Карбамид (мочевина) $CO(NH_2)_2$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
Метиламин CH_3NH_2	$4,6 \cdot 10^{-3}$	3,34
Пиридин C_5H_5N	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Свинца гидроксид $Pb(OH)_2$	$K_1 = 9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
	$K_2 = 3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Серебра гидроксид $AgOH$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Тиокарбамид (тиомочевина) $CS(NH_2)_2$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97
Хинолин C_9H_7N	$7,4 \cdot 10^{-10}$	9,13
Этиламин $C_2H_5NH_2$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
Этилендиамин $NH_2CH_2CH_2NH_2$	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-4}$	3,92
	$K_2 = 9,8 \cdot 10^{-8}$	7,01

5.4. ГИДРОЛИЗ. КОНСТАНТА И СТЕПЕНЬ ГИДРОЛИЗА. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ pH РАСТВОРОВ СОЛЕЙ, ПОДВЕРГАЮЩИХСЯ ГИДРОЛИЗУ

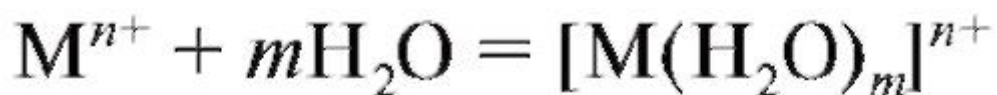
Ионы растворенного вещества могут по-разному взаимодействовать с молекулами растворителя (сольвента). Если при взаимодействии ионов растворенного вещества с молекулами растворителя ионы окружаются нейтральными молекулами растворителя с образованием *сольватокompлекса*, то такое явление называется *сольватацией*, а для водных растворов - *гидратацией*. Типичный процесс гидратации - образование



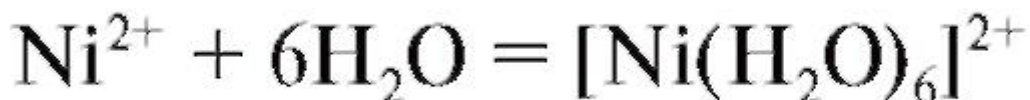
аквокомплексов

содержатся катионы металла M^{n+} :

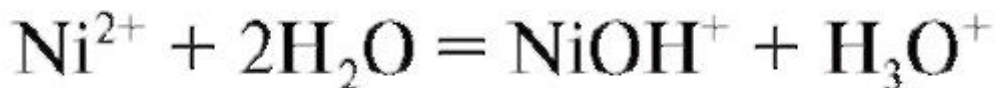
в водных растворах, в которых



Так, например, может образоваться аквокомплекс никеля(II):



От явлений сольватации и гидратации следует отличать процессы *сольволиза* и *гидролиза*, при которых молекулы растворителя (например, воды), взаимодействуя с ионами растворенного вещества, разлагаются на составные части (также ионы), вступающие в реакцию с ионами растворенного вещества. Примером реакции гидролиза может служить взаимодействие с водой тех же катионов никеля Ni^{2+} в водном растворе по схеме:



В этой схеме для краткости не указаны молекулы воды, окружающие катион никеля(II).

Таким образом, *сольволиз* - это процесс взаимодействия растворенного вещества с ионами, образующимися при ионизации молекул растворителя во время этого процесса.

Гидролиз - частный случай сольволиза.

Если с молекулами воды реагируют ионы растворенной соли, то в этом случае *под гидролизом подразумевают взаимодействие ионов растворенной соли с протонами или гидроксильными группами нейтральных (непродиссоциированных) молекул воды*.

Дословно гидролиз означает «разложение водой».

Гидролизу в водных растворах подвергаются соли, содержащие катионы слабых оснований и анионы слабых кислот. Соли, содержащие

катионы сильных оснований и анионы сильных кислот, в водных растворах практически не гидролизуются.

Так, например, сильные электролиты $NaCl$, KNO_3 распадаются на катионы Na^+ , K^+ и анионы Cl^- и NO_3^- :



Ионы натрия и калия - это катионы сильных оснований (щелочей) $NaOH$ и KOH соответственно. Они не подвергаются гидролизу. Точно так же хлорид- и нитрат-ионы являются анионами сильных кислот (в водных растворах) - хлороводородной HCl и азотной HNO_3 . Эти анионы в водных растворах не гидролизуются.

Напротив, при диссоциации, например, сильных электролитов хлорида аммония NH_4Cl или ацетата натрия CH_3COONa



в первом случае образуется катион аммония, являющийся катионом слабого основания NH_4OH , а во втором случае - возникает ацетатион, являющийся анионом слабой кислоты CH_3COOH . Поэтому в водных растворах катион аммония NH_4^+ и ацетат-ион CH_3COO^- подвергаются гидролизу.

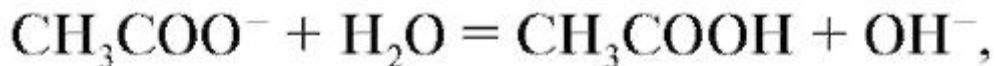
Если соль содержит одновременно катион слабого основания и анион слабой кислоты, то гидролизу подвергаются как катион, так и анион. Примерами могут служить ацетат аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, цианид аммония NH_4CN , гидролизующиеся в водных растворах как по катиону, так и по аниону.

Рассмотрим реакции гидролиза солей в водных растворах.

а) В растворе ацетата натрия последний как сильный электролит распадается на ионы нацело:



Катионы натрия не гидролизуются, а образовавшиеся ацетат-ионы гидролизуются:

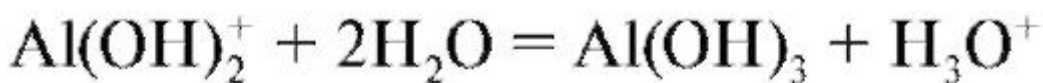
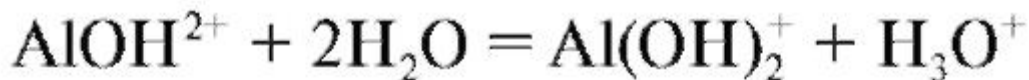
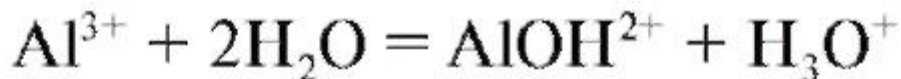


в результате чего выделяются гидроксильные ионы. Реакция среды становится слабощелочной вследствие гидролиза аниона соли.

б) В растворе хлорида алюминия AlCl_3 эта соль также ионизируется полностью:



Образовавшиеся хлорид-ионы не гидролизуются, а катионы алюминия гидролизуются:

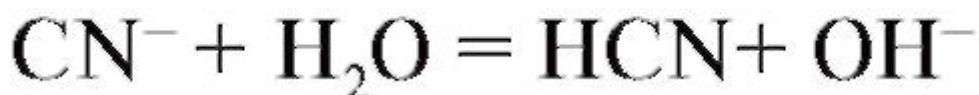
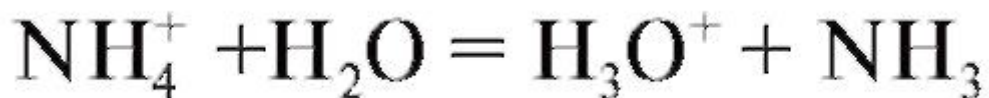


При гидролизе катиона рассматриваемой соли образуются ионы гидроксония. Среда становится кислой.

в) В растворе цианида аммония NH_4CN , который в воде является сильным электролитом

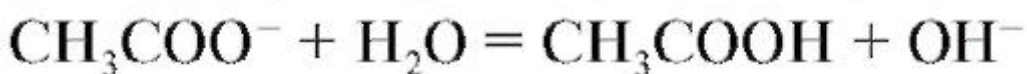
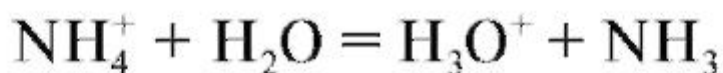


имеются ион аммония NH_4^+ - катион слабого основания NH_4OH и цианид-ион CN^- - анион слабой синильной кислоты HCN . Оба эти иона подвергаются гидролизу:



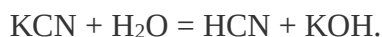
В данном примере гидролизуются как катион соли, так и ее анион.

Аналогично (и по катиону, и по аниону) гидролизуются ацетат аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, образованный катионом аммония слабого основания (аммиака) и ацетат-ионом - анионом слабой уксусной кислоты:

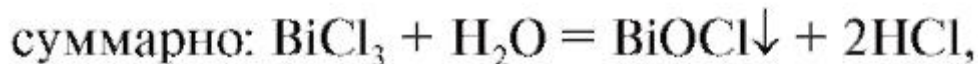
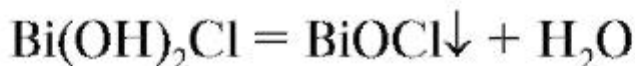


Реакция среды (значение pH раствора) в подобных случаях может быть различной (нейтральной, кислой или щелочной), в зависимости от природы катиона и аниона.

Продуктами реакций гидролиза могут быть как сильные, так и слабые электролиты. Например, при гидролизе цианида калия KCN образуется как слабый электролит - циановодородная (синильная) кислота HCN , так и сильный электролит - гидроксид калия KOH :

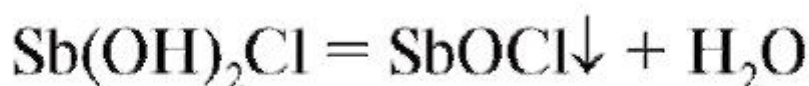
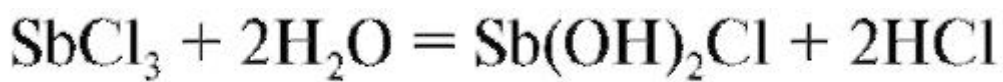


При гидролизе трихлорида висмута BiCl_3 , протекающем по схеме:



наряду с BiOCl образуется сильный электролит - хлороводородная кислота HCl .

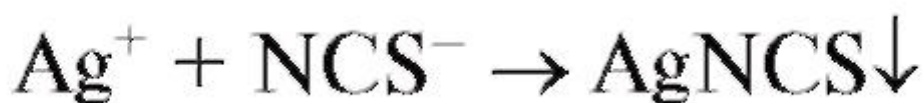
Реакции гидролиза иногда мешают проведению анализа. В таких случаях гидролиз *подавляют* введением в систему того или иного реагента, обычно имеющего одноименные ионы с продуктами гидролиза, или изменяя температуру. Так, например, хлорид сурьмы(III) SbCl_3 в воде гидролизуются с образованием малорастворимого оксохлорида SbOCl , выпадающего в осадок:



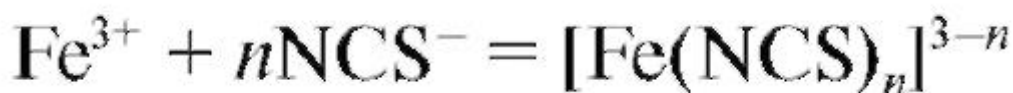
Для подавления гидролиза в этом случае в раствор прибавляют хлороводородную кислоту, которая смещает равновесие реакции гидролиза влево, что позволяет избежать выпадения осадка оксохлорида сурьмы. При этом сурьма(III) в растворе присутствует уже в виде растворимых хлоридных комплексов.

При определении висмута(III) в основном нитрате висмута (в субстанции или в таблетках препарата) навеску анализируемого образца переводят в раствор азотной кислоты, в присутствии которой гидролиз висмута(III) подавляется, а затем определяют содержание висмута комплексонометрически.

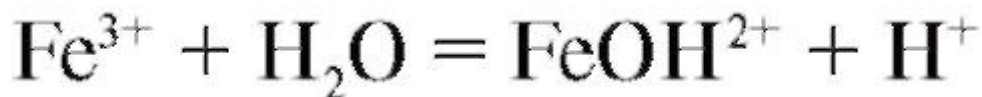
Определение серебра с помощью тиоцианатов по реакции



ведут в присутствии индикатора - растворимых солей железа(III). После удаления в осадок всех ионов серебра(I) тиоцианат-ионы образуют окрашенные в красный цвет комплексы железа(III) по реакции



Для подавления гидролиза железа(III) в анализируемый раствор прибавляют кислоту до $\text{pH} < 1$. При этом гидролитическое равновесие



смещается влево (гидролиз подавляется).

Иногда, напротив, стараются увеличить глубину протекания гидролитических реакций.

В дальнейшем будут рассмотрены различные реакции, в которых гидролитические процессы как подавляются, так и углубляются.

В растворах солей, в которых протекают гидролитические процессы, устанавливается *гидролитическое равновесие*. Константа гидролитического равновесия K_h называется «константа гидролиза».

Степень гидролиза h называется величина, равная отношению числа прогидролизовавшихся ионов n_h к общему числу n исходных ионов:

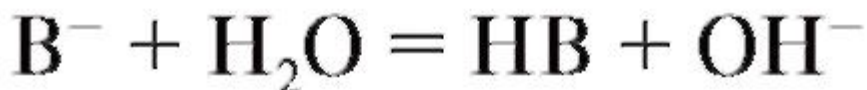
$$h = n_h / n.$$

Степень гидролиза выражается в долях единицы или в процентах. Она увеличивается с уменьшением концентрации раствора и с ростом температуры.

Обычно гидролизуется лишь очень малая часть ионов, образующихся при электролитической диссоциации соли, поэтому степень гидролиза намного меньше единицы: $h \ll 1$.

5.4.1. Гидролиз аниона слабой кислоты

Рассмотрим простейший случай - гидролитическое равновесие в водном растворе соли, которая содержит анион B^- слабой одноосновной кислоты HB :



Концентрационная

константа

этого

химического

$$K_h = \frac{[HB][OH^-]}{[B^-]}$$

равновесия

есть константа гидролиза.

Проведем простые преобразования:

$$K_h = \frac{[HB][OH^-]}{[B^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = [H_3O^+][OH^-] \frac{[HB]}{[H_3O^+][B^-]}.$$

В правой части последнего уравнения произведение $[H_3O^+][OH^-] = K_w$ согласно формуле (5.4), а величина $[HB]/[H_3O^+][B^-] = 1/K_a$ согласно (5.10). Следовательно, константа гидролиза равна

$$K_h = K_w / K_a, \quad (5.16)$$

а поскольку согласно формуле (5.14)

$$K_b = K_w / K_a, \text{ то } K_h = K_b. \text{ Таким}$$

образом, константа гидролиза равна константе основности основания, сопряженного с кислотой, анион которой гидролизуется.

В соответствии с законом разведения Оствальда (в данном случае роль степени диссоциации а играет степень гидролиза h) при $h \ll 1$ имеем:

$$h = (K_h / c_b)^{1/2}$$

, где c_b - концентрация гидролизующихся

анионов. Тогда концентрация гидроксильных групп $[OH^-] = hc_b =$

$$= (K_h / c_b)^{1/2} c_b = (K_h c_b)^{1/2} = (K_w c_b / K_a)^{1/2},$$

$$K_h = K_w / K_a$$

поскольку

в соответствии с (5.16)

Найдем значение рН раствора: $pH = 14 - pOH$. Величина рОН определяется как

$$pOH = -\lg (K_w c_b / K_a)^{1/2} = 0,5(14 + pc_b - pK_a) = 7 + 0,5(pc_b - pK_a).$$

Проводя подстановку этой величины в выражение для рН, получаем:

$$pH = 14 - 7 - 0,5(pc_b - pK_a) = 7 + 0,5(pK_a - pc_b).$$

Итак, значение рН раствора, в котором гидролизуете анион слабой одноосновной кислоты, можно рассчитать по формуле:

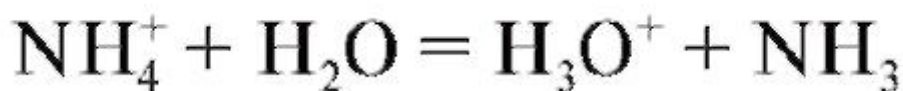
$$pH = 7 + 0,5(pK_a - pc_b), \quad (5.17)$$

где pK_a - показатель константы кислотности НВ, а c_b - исходная концентрация анионов В⁻.

Аналогичным путем можно получить формулы для расчета K_h и рН в случае гидролиза анионов слабых многоосновных кислот.

5.4.2. Гидролиз катиона слабого основания

Рассмотрим вначале частный случай - гидролитическое равновесие в растворах солей аммония, содержащих катион аммония NH_4^+ :



(Раньше часто использовали другую форму записи: $NH_4^+ + H_2O = NH_4OH + H^+$.)

Концентрационная константа гидролиза K_h равна:

$$K_h = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Преобразуем это выражение:

$$K_h = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} \cdot \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = [H_3O^+][OH^-] \frac{[NH_3]}{[NH_4^+][OH^-]}.$$

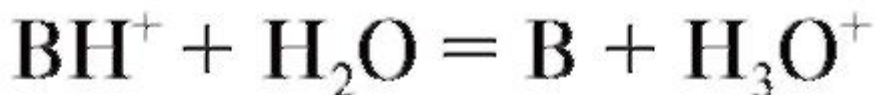
Учитывая, что $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ и константа основности аммиака

$$K_b = [NH_4^+][OH^-]/[NH_3],$$

выражение для константы гидролиза можно представить в виде:

$$K_h = K_w / K_b.$$

В общем случае катион BH^+ слабого однокислотного основания В в водных растворах гидролизуетея по схеме:

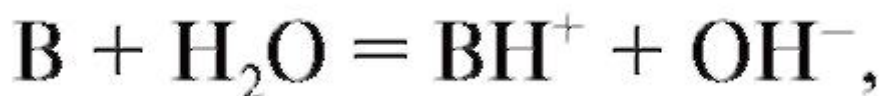


подобно гидролизу катиона аммония, описанному выше.

По аналогии с предыдущими рассуждениями можно записать:

$$K_h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}.$$

Так как $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$ и $[\text{B}]/[\text{BH}^+][\text{OH}^-] = 1/K_b$,
где K_b - кон-
станта ионизации слабого основания В по схеме:



то для константы гидролиза K_h катиона слабого основания получаем в общем случае выражение (5.18):

$$K_h = K_w / K_b, \quad (5.18)$$

что совпадает с аналогичной формулой для рассмотренного выше частного случая - гидролиза катиона аммония.

Поскольку в соответствии с формулой (5.14) $K_a = K_w/K_b$, то

$$K_h = K_a. \quad (5.19)$$

Таким образом, константа гидролиза катиона слабого основания равна константе кислотности кислоты, сопряженной с основанием, катион которого подвергается гидролизу.

В соответствии с законом разведения Оствальда для данного случая ($h \ll 1$) имеем:

$$h = (K_h c_a)^{1/2},$$

где c_a - концентрация гидролизующихся катионов.

Найдем величину рН раствора, в котором осуществляется рассматриваемое гидролитическое равновесие:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = hc_a = (K_h c_a)^{1/2} c_a = (K_a c_a)^{1/2} = (K_w c_a / K_b)^{1/2},$$

учитывая, что $K_h = K_w/K_b$. Отсюда

$$\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -7 + 0,5(\lg c_a - \lg K_b),$$

$$-\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = 7 + 0,5[-\lg c_a - (-\lg K_b)].$$

Проводя

подстановку

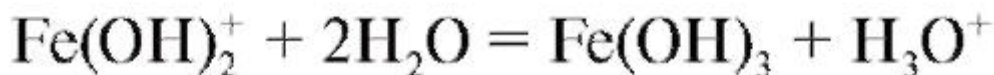
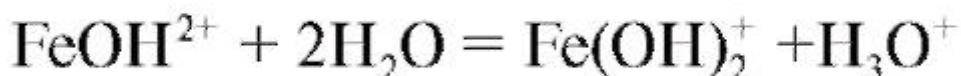
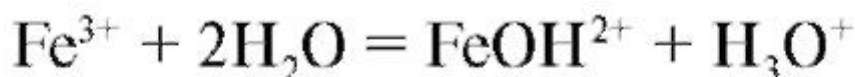
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+], \text{p}c_a = -\lg c_a, \text{p}K_b = -\lg K_b, \text{имеем:}$$

$$\text{pH} = 7 - 0,5(\text{p}K_b - \text{p}c_a). \quad (5.20)$$

Соотношение (5.20) позволяет рассчитать значение pH раствора, в котором гидролизует катион слабого однокислотного основания.

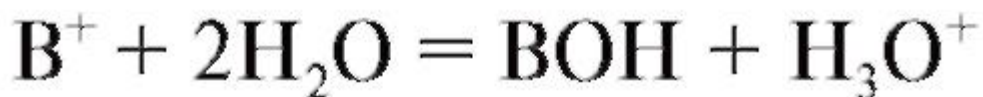
Аналогично можно провести рассмотрение гидролитических равновесий и для катионов слабых поликислотных оснований, а также для гидролизующихся катионов, не содержащих ионы водорода.

Так, например, катион железа(III) Fe^{3+} может гидролизироваться по схеме:



В подобных случаях также можно получить выражение типа (5.18) для константы гидролиза.

Действительно, пусть гидролизует не содержащий протонов катион B^+ слабого основания BOH :



Тогда выражение для константы гидролиза будет иметь

$$K_h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{BOH}]}{[\text{B}^+]}$$

вид:

Поступая

аналогично предыдущему, получаем:

$$K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{BOH}]}{[\text{B}^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{BOH}]}{[\text{B}^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \frac{[\text{BOH}]}{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}.$$

Поскольку
снова $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$ и $[\text{BOH}]/[\text{B}^+][\text{OH}^-] = 1/K_b$,

где K_b - константа ионизации слабого основания BOH по схеме:



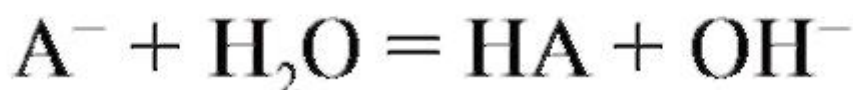
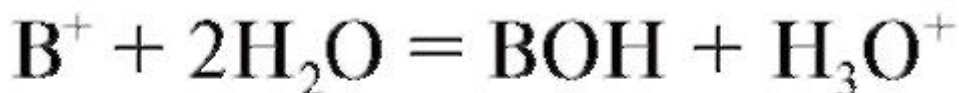
то $K_b = K_w/K_a$, что совпадает с формулой (5.18).

5.4.3. Гидролиз соли, содержащей катион слабого основания и анион слабой кислоты

Пусть в водном растворе гидролизуеться соль BA, образованная катионом B^+ слабого одноосновного основания BOH и анионом A^- слабой одноосновной кислоты HA. Как сильный электролит соль BA в водном растворе полностью распадается на ионы



которые гидролизуются:



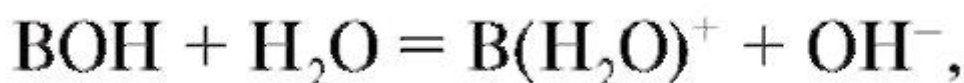
Как следует из этих уравнений, равновесные концентрации $[\text{BOH}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ и $[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$. Поэтому для сумм концентраций получаем:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HA}] = [\text{BOH}] + [\text{OH}^-]$$

Слабая кислота HA и слабое основание BOH в водном растворе ионизируются:



где K_a - константа кислотности слабой кислоты HA; K_b - константа основности слабого основания BOH. Последнее равновесие можно также представить в виде:



учитывая, что в рамках протолитической теории основание BOH при ионизации присоединяет протон, отдаваемый в данном случае молекулой воды.

Из уравнений для K_a и K_b можно найти равновесные концентрации $[\text{HA}]$ и $[\text{BOH}]$:

$$[\text{HA}] = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/K_a \text{ и } [\text{BOH}] = [\text{B}^+][\text{OH}^-]/K_b.$$

Из формулы для ионного произведения воды $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ можно выразить равновесную концентрацию гидроксильных ионов: $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]$. Подставляя полученные выражения для $[\text{HA}]$, $[\text{BOH}]$ и $[\text{OH}^-]$ в написанное выше уравнение для сумм концентраций, получаем:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/K_a = [\text{B}^+][\text{OH}^-]/K_b + K_w/[\text{H}_3\text{O}^+].$$

После проведения простых преобразований

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{A}^-]/K_a = [\text{B}^+][\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]/K_b + K_w,$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2(1 + [\text{A}^-]/K_a) = K_w(1 + [\text{B}^+]/K_b),$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \frac{K_a + [\text{A}^-]}{K_a} = K_w \frac{K_b + [\text{B}^+]}{K_b}$$

приходим к уравнениям

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_w \frac{K_a}{K_b} \cdot \frac{K_b + [\text{B}^+]}{K_a + [\text{A}^-]};$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \{K_w K_a (K_b + [\text{B}^+]) / K_b (K_a + [\text{A}^-])\}^{1/2}.$$

Учитывая, что чаще всего (хотя и не всегда)

$$K_b \ll [\text{B}^+], K_a \ll [\text{A}^-],$$

можно приближенно принять

$$K_b + [\text{B}^+] \approx [\text{B}^+], K_a + [\text{A}^-] \approx [\text{A}^-]. \text{ Тогда}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \approx K_w \frac{K_a}{K_b} \cdot \frac{[\text{B}^+]}{[\text{A}^-]}.$$

Если степень гидролиза катиона B^+ и аниона A^- очень мала (типичный случай), то равновесная концентрация катиона будет приближенно равна равновесной концентрации

аниона: $[\text{B}^+] \approx [\text{A}^-]$. В этом случае получаем:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \approx K_w K_a / K_b, \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \approx (K_w K_a / K_b)^{1/2},$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 0,5(-\lg K_w - \lg(K_a / K_b)).$$

Учитывая, что

$$-\lg K_W = pK_W, \quad -\lg(K_a / K_b) = p(K_a / K_b),$$
 приходим к выражению для pH:

$$pH \approx 0,5 \left(pK_W + p \frac{K_a}{K_b} \right)$$

или (что то же самое)

$$pH \approx 0,5(pK_W + pK_a - pK_b).$$

Подчеркнем, что здесь K_a и K_b - соответственно константы ионизации слабой кислоты НА и слабого основания ВОН, *не являющихся сопряженными в смысле протолитической теории Бренстеда-Лоури.*

Таким образом, pH раствора гидролизующейся соли ВА зависит как от pK_a , так и от pK_b . Если значения и приближенно равны, то среда в растворе гидролизующейся соли будет практически нейтральной ($pH \sim 7$).

Аналогичное рассмотрение можно провести и для гидролизующихся солей более сложного состава.

5.5. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ (РАСТВОРЫ). ЗНАЧЕНИЯ pH БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Буферные системы (или буферные растворы) - это растворы, способные сохранять приблизительно постоянное значение pH при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или сильных оснований.

Буферные растворы могут содержать либо одно индивидуальное вещество, либо смесь веществ.

К буферным растворам индивидуальных веществ относятся, например, насыщенный водный раствор гидротартрата калия ($pH = 3,567$ при $25^\circ C$), водный раствор (с концентрацией $0,05$ моль/л) гидрофталата калия $KHC_8H_4O_4$ ($pH = 4,008$ при $25^\circ C$), водный раствор (с концентрацией $0,05$ моль/л) тетрабората натрия (буры) ($pH = 9,18$ при $25^\circ C$ и $pH = 9,07$ при $38^\circ C$) и др.

Примерами буферных систем из смеси веществ могут служить водные растворы, содержащие:

хлороводородную кислоту и глицин



(постоянство pH можно поддерживать при заданном значении в интервале $1,10-3,50$);
 гидроксид натрия и гидрофталат калия



(постоянство pH можно поддерживать при заданном значении в интервале pH = 4,00-6,20);

однозамещенный ортофосфат калия и двузамещенный ортофосфат натрия $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$

(постоянство pH можно поддерживать при заданном значении в интервале pH = 4,80-8,00);

ацетатный буфер - водный раствор уксусной кислоты и ацетата натрия $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$

(постоянство pH можно поддерживать при заданном значении в интервале pH = 3,8-6,3);

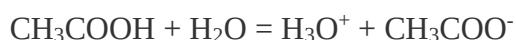
универсальная буферная смесь (готовят, смешивая растворы орто-фосфорной, уксусной и борной кислот с раствором гидроксида натрия), которая позволяет поддерживать постоянство pH при заданном значении в широком интервале pH = 1,81-11,98. Часто используют буферные растворы, содержащие смесь слабой кислоты и ее соли (например, муравьиная кислота и формиат натрия $\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$ - формиатный буфер) или смесь слабого основания и соли этого основания (например, аммиак и хлорид аммония $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ - аммиачный буфер).

Чтобы в буферной системе поддерживалось заданное постоянное значение pH, ее готовят, смешивая рассчитанное количество компонентов, из которых состоит буферная смесь.

Рассмотрим подробнее два типа буферных систем: систему, содержащую слабую кислоту и ее соль, и систему, содержащую слабое основание и его соль.

5.5.1. Буферная система, содержащая слабую кислоту и ее соль

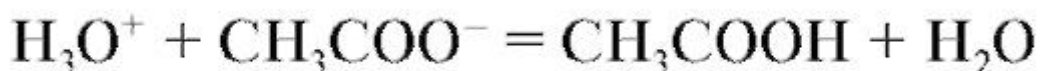
Примером такой системы может служить ацетатная буферная смесь - водный раствор, содержащий слабую уксусную кислоту CH_3COOH и ее соль - ацетат натрия CH_3COONa . Ацетат натрия (как сильный электролит) в водном растворе распадается на ионы нацело, а уксусная кислота (как слабый электролит) - лишь частично:



Последнее равновесие сильно смещено влево, так как диссоциация уксусной кислоты подавляется в присутствии ацетат-ионов.

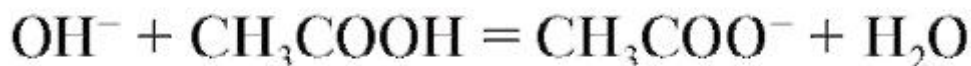
Буферное действие ацетатной смеси заключается в следующем.

Если в буферную смесь прибавляют небольшой объем сильной кислоты, то ионы водорода этой кислоты, которые могли бы привести к изменению pH раствора, будут связываться ацетатными ионами в практически недиссоциирующую уксусную кислоту:



так что баланс ионов водорода в растворе практически не нарушается и pH раствора сохраняется постоянным.

Если к этому же раствору прибавить небольшое количество щелочи, то гидроксид-ионы щелочи будут связываться уксусной кислотой:



так что значение pH раствора также практически не изменится.

Рассчитаем величину pH в ацетатном буферном растворе. Концентрационная константа кислотной диссоциации уксусной кислоты равна

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \text{ откуда } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Поскольку степень диссоциации уксусной кислоты $\alpha \ll 1$, то равновесная концентрация $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ приблизительно равна исходной концентрации $c(\text{CH}_3\text{COOH})$, а равновесная концентрация ацетатионов $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ приближенно равна исходной концентрации ацетата натрия $c(\text{CH}_3\text{COONa})$:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c(\text{CH}_3\text{COOH}), [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c(\text{CH}_3\text{COONa}).$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COONa})}.$$

Тогда:

После логарифмирования и умножения на -1

$$-\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg K_a - \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COONa})}.$$

имеем:

ходя к показателям, получаем:

Пере

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{p} \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COONa})}.$$

Аналогичные рассуждения в общем случае для буферной системы, содержащей слабую одноосновную кислоту НВ и ее соль КатВ (Kat⁺ - однозарядный катион), приводят к формуле (5.21):

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{p} \frac{c_a}{c_b} \quad (5.21)$$

где K_a - константа кислотной диссоциации НВ; c_a и c_b - соответственно исходные концентрации кислоты НВ и ее соли KatВ.

Подобное рассмотрение можно провести и для буферной системы, содержащей слабую многоосновную кислоту и ее соль.

5.5.2. Буферная система, содержащая слабое основание и его соль

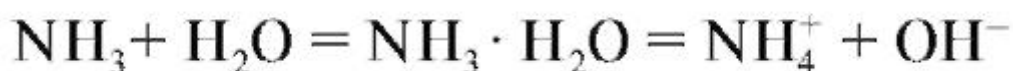
Рассмотрим равновесие в аммиачной буферной смеси - в водном растворе аммиака и хлорида аммония



Хлорид аммония как сильный электролит распадается на ионы нацело:

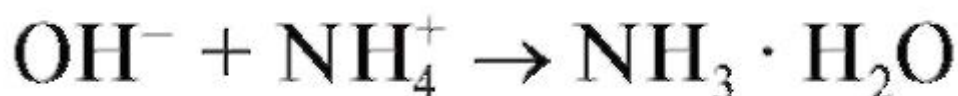


Аммиак в водном растворе - слабое основание и диссоциирует лишь в незначительной степени:

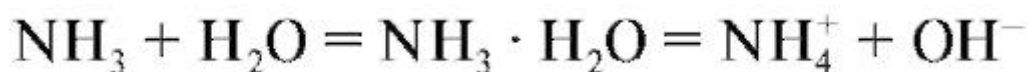


Если к аммиачной буферной смеси прибавить небольшое количество сильной кислоты, то ионы водорода этой кислоты связываются с гидроксильными группами, образующимися при ионизации аммиака. Убыль гидроксильных групп компенсируется за счет дальнейшей ионизации водного аммиака. В итоге рН буферной смеси практически не изменяется.

Если к аммиачному буферу прибавить небольшое количество щелочи, то гидроксильные группы этой щелочи связываются катионами аммония с образованием практически не диссоциирующего в данных условиях аммиака:



Поэтому рН раствора и в этом случае практически не изменяется. Найдем величину рН аммиачного буфера. Концентрационная константа равновесия



равна:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}, \text{ откуда } [\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

При незначительной степени ионизации $\alpha \ll 1$ равновесная концентрация аммиака $[\text{NH}_3]$ будет практически равна его исходной концентрации $c(\text{NH}_3)$, а равновесная концентрация катионов аммония $[\text{NH}_4^+]$ приближенно равна исходной концентрации хлорида аммония $c(\text{NH}_4\text{Cl})$:

$$[\text{NH}_3] \approx c(\text{NH}_3), [\text{NH}_4^+] \approx c(\text{NH}_4\text{Cl}).$$

Тогда концентрация гидроксильных ионов $[\text{OH}^-]$ окажется

$$[\text{OH}^-] = K_b c(\text{NH}_3)/c(\text{NH}_4\text{Cl}).$$

равной:

Пос

ле логарифмирования и умножения на -1 получаем:

$$-\lg[\text{OH}^-] = -\lg K_b - \lg \frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4\text{Cl})}.$$

Перейдем к показателям:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \text{p} \frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4\text{Cl})}.$$

С учетом соотношения (5.7) имеем:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \text{p}K_b - \text{p} \frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4\text{Cl})}.$$

В общем случае для буферной смеси, содержащей слабое однокислотное основание В и его соль ВАп (An^- - анион), аналогичным путем можно прийти к формуле (5.22):

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b - \text{p}(c_b/c_a), \quad (5.22)$$

где $\text{p}K_a$ - показатель константы основности слабого однокислотного основания В; c_b и c_a - соответственно исходные концентрации слабого основания В и его соли ВАп.

5.5.3. Буферная емкость. Использование буферных систем в анализе

Буферная емкость определяется количеством сильной кислоты или сильного основания, которые при добавлении в буферную систему изменяют на единицу значение рН одного литра буферного раствора.

Государственная фармакопея XI издания (выпуск 1, 1987) так определяет буферную емкость:

«Буферной емкостью (β) называют выраженное в граммэквивалентах количество сильного основания (В), прибавление которого к 1 л буферного раствора вызывает

возрастание величины рН этого раствора на единицу

$$(\beta = dV / dpH \approx \Delta V / \Delta pH) \gg 1.$$

Дистиллированная вода, применяемая для приготовления буферных растворов, должна иметь значение $pH = 5,8-7,0$.

Для буферной системы, состоящей из раствора слабой кислоты и ее соли, буферную емкость можно приближенно рассчитать по формуле (если раствор не очень сильно разбавлен):

$$\beta = 2,303 \frac{(c_a + c_b) K_a [H_3O^+]}{(K_a + [H_3O^+])^2}, \quad (5.23)$$

где c_a и c_b - соответственно концентрация кислоты и ее соли в буферной смеси; K_a - константа диссоциации этой кислоты; $[H_3O^+]$ - концентрация ионов водорода в буферной смеси до прибавления основания.

Буферные системы играют большую роль в регулировании жизнедеятельности организмов, в которых должно сохраняться постоянство рН крови, лимфы и других жидкостей. Так, например, в крови человека с помощью соответствующих буферов поддерживается постоянное значение рН, равное $\sim 7,4$.

В качественном и количественном анализе буферные системы используют тогда, когда необходимо поддерживать постоянное значение рН среды. Например, при комплексонометрическом определении катионов некоторых металлов (магния Mg^{2+} , кальция Ca^{2+} , свинца Pb^{2+} и др.) применяют аммиачную буферную смесь.

Ацетатный буфер используют при отделении ионов бария Ba^{2+} от ионов кальция Ca^{2+} и стронция Sr^{2+} с помощью диоксид-ионов

$Cr_2O_7^{2-}$. Тот же буфер применяют при определении катионов никеля Ni^{2+} с помощью диметилглиоксима (реактива Чугаева).

В формиатном буфере можно осаждать катионы цинка Zn^{2+} сероводородом.

5.6. ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ К главе 5 5.6.1. Примеры

1. Определите значение рН, концентрацию ионов водорода и гидроксильных групп в чистой воде (нейтральный раствор) при температуре $50^\circ C$, если ионное произведение воды при этой температуре равно $K_w = 5,50 \cdot 10^{-14}$. Во сколько раз изменилась концентрация ионов водорода по сравнению с комнатной температурой?

Решение. В соответствии с уравнением (5.4) ионное произведение воды $K_w = [H_3O^+][OH^-]$. В рассматриваемом случае $[H_3O^+][OH^-] = 5,50 \cdot 10^{-14}$. Поскольку концентрации ионов гидроксония и гидроксильных групп в чистой воде одинаковы, то $[H_3O^+] = [OH^-] = (5,50 \cdot 10^{-14})^{1/2} = 2,34 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Рассчитаем рН раствора: $pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg(2,34 \cdot 10^{-7}) = 6,63$. Это значение рН соответствует нейтральной среде воды и водных растворов при $50^\circ C$.

Известно, что при комнатной температуре для чистой воды $K_w = 10^{-14}$, $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л, $pH = 7$. Следовательно, при $50^\circ C$ концентрация ионов водорода в чистой

воде увеличилась по сравнению с их концентрацией при комнатной температуре в $2,34 \cdot 10^{-7}/10^{-7} = 2,34$ раза.

2. Рассчитайте концентрацию формиат-ионов HCOO^- в водном растворе муравьиной кислоты HCOOH с концентрацией кислоты $c(\text{HCOOH}) = 0,05$ моль/л. Константа кислотной диссоциации муравьиной кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-4}$.

Решение. Муравьиная кислота как слабый электролит в водном растворе подвергается электролитической диссоциации:



с константой кислотной диссоциации $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]/[\text{HCOOH}]$. Равновесные концентрации ионов $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и $[\text{HCOO}^-]$ одинаковы, так как при диссоциации из одной молекулы муравьиной кислоты образуются по одному иону гидроксония и формиат-иону. Равновесную

концентрацию муравьиной кислоты $[\text{HCOOH}]$ можно принять равной ее исходной концентрации $c(\text{HCOOH})$ в растворе, поскольку степень ионизации мала, так что число молекул муравьиной кислоты, распавшихся на ионы, намного меньше общего числа молекул муравьиной кислоты в растворе. Поэтому

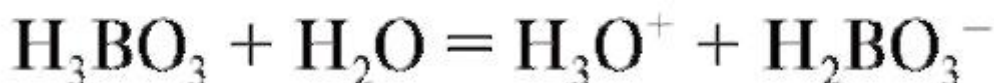
$$K_a = [\text{HCOO}^-]^2 / c(\text{HCOOH}) \text{ или } 1,8 \cdot 10^{-4} = [\text{HCOO}^-]^2 / 0,05.$$

Решая последнее уравнение относительно $[\text{HCOO}^-]$, получаем:

$$[\text{HCOO}^-] = (0,05 \cdot 1,84 \cdot 10^{-4})^{1/2} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

3. Рассчитайте pH водного раствора, содержащего в 1 л массу $m(\text{H}_3\text{BO}_3) = 3,0$ г ортоборной кислоты H_3BO_3 . Константа кислотной диссоциации этой кислоты по первой ступени равна $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-10}$, $\text{p}K_1 = 9,15$. Диссоциацией по второй и третьей стадиям - пренебречь.

Решение. Ортоборная кислота H_3BO_3 в водном растворе на первой стадии диссоциации распадается на ионы по схеме:



с константой кислотности K_1 В соот-

$$K_1 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{BO}_3^-] / [\text{H}_3\text{BO}_3].$$

ветствии с уравнением (5.12) можно записать для данного случая:

$$\text{pH} = 0,5[\text{p}K_1 + \text{p}c(\text{H}_3\text{BO}_3)],$$

где $c(\text{H}_3\text{BO}_3)$ - исходная концентрация раствора ортоборной кислоты, выраженная в моль/л. Рассчитаем $c(\text{H}_3\text{BO}_3)$. Очевидно,

$$c(\text{H}_3\text{BO}_3) = m(\text{H}_3\text{BO}_3) / M(\text{H}_3\text{BO}_3) = 3,0 / 61,833 = 0,049 \text{ моль/л.}$$

$$M(\text{H}_3\text{BO}_3) = 61,833$$

где
кислоты. Вычис-

- молярная масса ортоборной

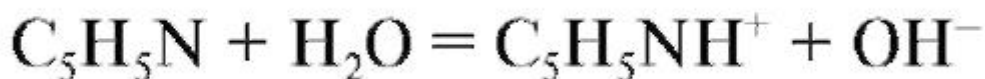
лим теперь pH раствора:

$$\text{pH} = 0,5(9,15 - \lg 0,049) = 5,23.$$

4. Рассчитайте pH водного раствора пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ с концентрацией $c(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) = 0,20$ моль/л. Константа основности пиридина равна

$$K_b = 1,5 \cdot 10^{-9}, \text{p}K_b = 8,82.$$

Решение. В водном растворе пиридина устанавливается равновесие с образованием катиона пиридиния $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$:



Концентрационная константа этого равновесия выражается формулой $K_b = [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+][\text{OH}^-] / [\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$. Пиридин - однокислотное основание, поэтому в соответствии с выражением (5.15) можно записать:

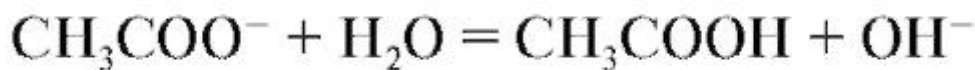
$$\text{pH} = 14 - 0,5 [\text{p}K_b + \text{pc}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})] = 14 - 0,5(8,82 - \lg 0,20) = 9,2.$$

5. Рассчитайте константу гидролиза K_h , степень гидролиза h ацетат-ионов CH_3COO^- в водном растворе ацетата натрия CH_3COONa с концентрацией $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = c_b = 0,100$ моль/л и найдите значение pH этого раствора. Константа кислотной диссоциации уксусной кислоты равна $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$, = 4,76.

Решение. Ацетат натрия как сильный электролит в водном растворе полностью распадается на ионы:



Образовавшиеся ацетат-ионы подвергаются гидролизу:



Концентрационная константа гидролиза описывается соотношением

$$K_h = [\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

В соответствии с уравнением (5.16) можно записать для рассматриваемого примера:

$$K_h = K_w / K_a,$$

где K_a - константа диссоциации уксусной кислоты. Учитывая, что $K_w = 10^{-14}$, после подстановки числовых значений получаем:

$$K_h = 10^{-14} / (1,74 \cdot 10^{-5}) = 5,7 \cdot 10^{-10}.$$

Для расчета степени гидролиза h используем уравнение

$$h = (K_h / c_b)^{1/2},$$

где $c_b = c(\text{CH}_3\text{COONa})$:

$$h = (5,7 \cdot 10^{-10} / 0,100)^{1/2} = 7,55 \cdot 10^{-5} \text{ (или } 7,55 \cdot 10^{-3}\%).$$

Значение pH раствора рассчитываем по формуле (5.17):

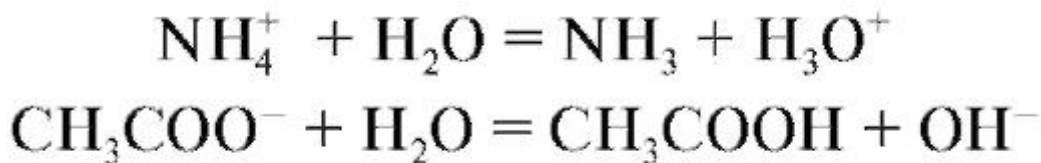
$$\text{pH} = 7 + 0,5(\text{p}K_a - \text{p}c_b) = 7 + 0,5(4,76 + \lg 0,100) = 8,9.$$

6. Рассчитайте значение pH водного раствора ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ при концентрации последнего, равной 0,01 моль/л. Для уксусной кислоты

$$K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}, \text{p}K_a = 4,76$$

; для аммиака $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$ и $\text{p}K_b = 4,76$.

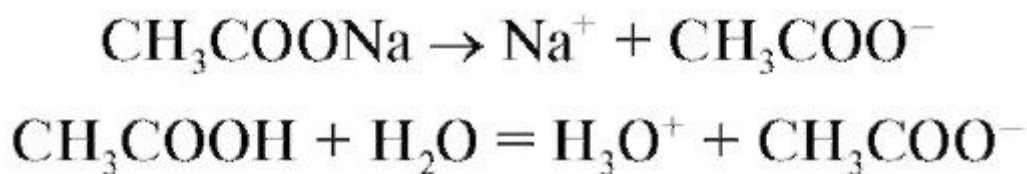
Решение. Ацетат аммония - соль, образованная катионом NH_4^+ слабого основания (аммиака) и анионом CH_3COO^- слабой кислоты (уксусной). Поэтому гидролиз соли в водном растворе протекает как по катиону, так и по аниону:



(см. раздел 5.4). Поскольку в данном примере концентрация гидролизующихся катионов и анионов, равная исходной концентрации соли (0,01 моль/л), намного больше значений K_a уксусной кислоты и K_b аммиака, образующихся при гидролизе, т.е. $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5} \ll 0,01$, $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5} \ll 0,01$, то для расчета pH раствора можно воспользоваться приближенным уравнением (см. раздел 5.4.3) $\text{pH} \sim 0,5(\text{p}K_w + \text{p}K_a - \text{p}K_b) = 0,5(14 + 4,76 - 4,76) = 7$. Следовательно, раствор - нейтральный.

7. Рассчитайте pH буферного раствора, 1 л которого содержит 0,10 моль уксусной кислоты и 0,010 моль ацетата натрия. Константа диссоциации уксусной кислоты $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$, $\text{p}K_a = 4,76$.

Решение. В рассматриваемой ацетатной буферной системе устанавливаются равновесия:



В соответствии с уравнением (5.21) можно записать $\text{pH} = \text{p}K_a + \text{p}(c_a / c_b)$, где $c_a = 0,10$ моль/л - концентрация уксусной кислоты и $c_b = 0,010$ моль/л - концентрация ацетата натрия. Подставляя значения, получаем:

$$\text{pH} = 4,76 - \lg(0,10/0,010) = 3,76.$$

8. Рассчитайте отношение молярных концентраций c_a/c_b муравьиной кислоты HCOOH и ее натриевой соли HCOONa в формиатном буферном растворе, имеющем $\text{pH} = 3,15$. Константа ионизации муравьиной кислоты равна $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$, $\text{p}K_a = 3,75$.

Решение. В формиатной буферной смеси устанавливаются равновесия:



Для расчета отношения c_a/c_b воспользуемся, как и в предыдущем примере, уравнением (5.21), решая его относительно $\text{p}(c_a/c_b)$: $\text{p}(c_a/c_b) = \text{pH} - \text{p}K_a$.

Подставляя в это уравнение числовые значения $\text{pH} = 3,15$ и $K_a = 3,75$, получаем:

$$\text{p}(c_a/c_b) = -\lg(c_a/c_b) = 3,15 - 3,75 = -0,50; \quad c_a/c_b = 4.$$

9. Рассчитайте буферную емкость β ацетатного буфера, содержащего в 1 л раствора 0,010 моль уксусной кислоты и 0,010 моль ацетата натрия. Константа диссоциации уксусной кислоты равна

$$K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}, \quad \text{p}K_a = 4,76.$$

Решение. Рассчитаем вначале значение pH рассматриваемого буфера, воспользовавшись соотношением (5.21):

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{p}(c_a/c_b) = 4,76 - \lg(0,010/0,010) = 4,76.$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Отсюда получаем Вычислим
теперь буферную емкость данной смеси по формуле (5.23):

$$\begin{aligned} \beta &= 2,303(c_a + c_b) K_a [\text{H}_3\text{O}^+] / (K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^2 = \\ &= 2,303 \cdot 0,020 \cdot 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 1,74 \cdot 10^{-5} / (1,74 \cdot 10^{-5} + 1,74 \cdot 10^{-5})^2 \\ &= 1,15 \cdot 10^{-2}. \end{aligned}$$

10. Рассчитайте буферную емкость β ацетатного буфера, описанного в примере 9, если известно, что при прибавлении $1 \cdot 10^{-3}$ моль хлороводородной кислоты к 1 л этого буферного раствора его значение pH понизится на 0,087.

Решение. По определению, буферная емкость в данном случае определяется количеством молей хлороводородной кислоты, прибавление которой понижает значение pH буфера на единицу. Поскольку прибавление $1 \cdot 10^{-3}$ моль хлороводородной кислоты понизило pH буфера на 0,087, то, очевидно, для понижения pH этого раствора на единицу необходимо прибавить $\beta = 1 \cdot 10^{-3} / 0,087 = 1,15 \cdot 10^{-2}$ моль хлороводородной кислоты.

Сравнение полученного значения буферной емкости с данными, приведенными в примере 9, показывает, что расчет буферной емкости одного и того же буфера, проведенный двумя способами, дает, разумеется, одинаковый результат.

5.6.2. Задачи

1. Ионное произведение воды при 90 °С равно $K_W = 38,0 \cdot 10^{-14}$. Рассчитайте концентрацию ионов водорода и pH чистой воды при этой температуре. *Ответ:* $6,17 \cdot 10^{-7}$ и 6,21.

2. Рассчитайте концентрацию ионов аммония NH_4^+ , степень ионизации аммиака и значение pH в водном растворе аммиака

с концентрацией $c(\text{NH}_3) = 0,020$ моль/л. Константа основности аммиака

$$K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}, \text{p}K_b = 4,76.$$

Ответ: $5,9 \cdot 10^{-4}$; 0,03; 10,8.

3. Рассчитайте значение pH 3,0% водного раствора пероксида водорода H_2O_2 . Плотность раствора принять равной 1 г/см³. Константа кислотной диссоциации пероксида водорода $K_a = 2,0 \cdot 10^{-12}$, = 1,70. *Ответ:* 5,88.

4. Рассчитайте pH водного раствора метиламина CH_3NH_2 с концентрацией

$$c(\text{CH}_3\text{NH}_2)$$

= 0,12 моль/л. Константа основности метиламина $K_b = 4,6 \cdot 10^{-3}$; = 3,34. *Ответ:* 11,87.

5. Рассчитайте степень гидролиза h и значение pH водного раствора нитрата аммония



, содержащего $8,0 \cdot 10^{-3}$ г/мл этой соли. Константа основности

$$K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}; \text{p}K_b = 4,76$$

аммиака *Ответ:* $7,6 \cdot 10^{-5}$; 5,14.

6. Определите, как изменится pH водного раствора формиата натрия HCOONa с концентрацией $c(\text{HCOONa}) = 0,10$ моль/л, если раствор разбавить водой в 10 раз. Константа кислотности муравьиной кислоты

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}; \text{p}K_a = 3,75$$

Ответ: уменьшится на 0,5 единицы.

7. Рассчитайте приближенно значение pH водного раствора цианида аммония NH_4CN , гидролизующегося по катиону и аниону. Концентрация раствора равна 0,10 моль/л. Для синильной кислоты HCN и аммиака, образующихся при гидролизе, = 9,30 и = 4,76 соответственно. *Ответ:* 9,27.

8. Рассчитайте значение pH аммиачного буфера, в 1 л которого содержатся 0,10 моль



аммиака и 0,20 моль нитрата аммония. Константа основности

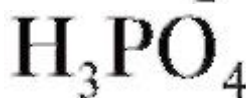
$$K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}; pK_b = 4,76.$$

аммиака

Ответ: 8,93.

9. Рассчитайте значение pH буферной смеси, содержащей в 1 л раствора 0,10 моль

гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 и 0,30 моль дигидрофосфата натрия



Константа диссоциации ортофосфорной кислоты

по второй ступени равна $K_a = 6,2 \cdot 10^{-8}$; = 7,21. Ответ: 6,73.

10. Рассчитайте буферную емкость р аммиачного буфера, если при прибавлении 0,001 моль хлороводородной кислоты к 100 мл этого раствора его значение pH уменьшилось на $\Delta\text{pH} = 0,09$. Ответ: 0,11.

11. Рассчитайте отношение молярных концентраций ионов аммония и аммиака $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NH}_3)$ в аммиачной буферной смеси с pH 9,00. Константа основности аммиака $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$; $pK_b = 4,76$. Ответ: 1,74.

ГЛАВА 6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ИХ РОЛЬ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (В АНАЛИТИКЕ)

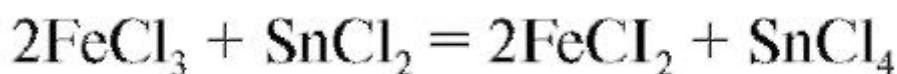
Термодинамика - единственная физическая теория, относительно которой я убежден, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута.

Альберт Эйнштейн (1879-1955) - великий ученый XX века

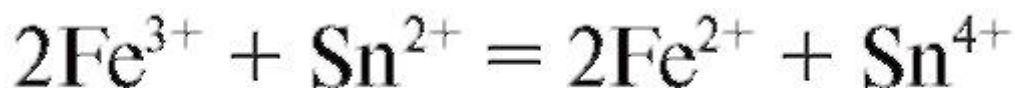
6.1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

Многие реакции, представляющие интерес для аналитической химии, являются окислительно-восстановительными и используются как в качественном, так и в количественном анализе.

Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию



или в ионной форме:



Здесь в роли окислителя выступают ионы трехвалентного железа Fe^{3+} , а в роли восстановителя - ионы двухвалентного олова Sn^{2+} (в действительности, разумеется, ионы железа(III) и олова(II) присутствуют в растворе в форме комплексов).

Соответствующие полуреакции можно записать в виде:



В данной окислительно-восстановительной реакции участвуют два электрона. Здесь имеются две редокс-пары $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}$, каждая из которых содержит окисленную форму (Fe^{3+} , Sn^{4+}) и восстановленную форму

(Fe^{2+} , Sn^{2+}). При написании окисленная и восстановленная формы разделяются *вертикальной* чертой.

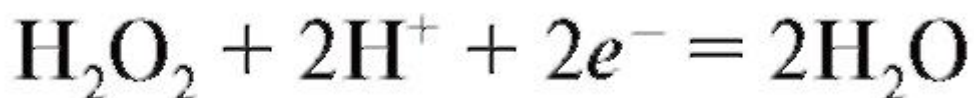
Редокс-пара - это система из окисленной и восстановленной форм данного вещества, в которой окисленная форма (окислитель) является акцептором электронов и восстанавливается, принимая электроны, а восстановленная форма выступает в роли донора электронов и окисляется, отдавая электроны.

В любой окислительно-восстановительной реакции участвуют, по крайней мере, две редокс-пары.

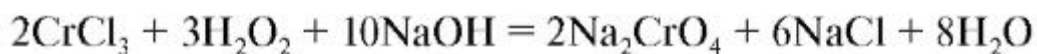
Существуют такие вещества, которые в одних реакциях могут быть окислителями, а в других - восстановителями, в зависимости от природы партнера-реагента и условий протекания окислительно-восстановительной реакции. Такие вещества иногда называют *редокс-амфотерными*.

Примером могут служить пероксид водорода H_2O_2 , нитрит-ион NO_2^{2-} и некоторые другие.

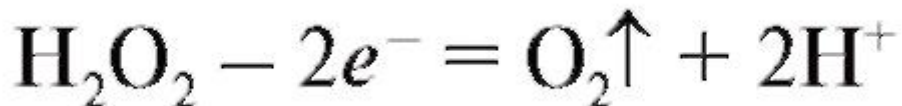
Так, пероксид водорода, выступая в роли окислителя, принимает два электрона:



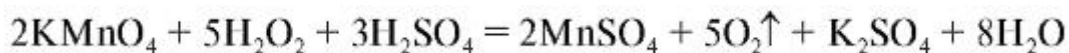
Пероксид водорода может окислять хлорид хрома(III) до хроматона CrO_4^{2-} (в котором степень окисления хрома равна VI) по реакции



Выступая в роли восстановителя, молекула пероксида водорода отдает два электрона:



Например, пероксид водорода окисляется перманганатом калия в кислой среде:



6.2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ РЕДОКС-ПАР (РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛЫ, ЭЛЕКТРОДНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ)

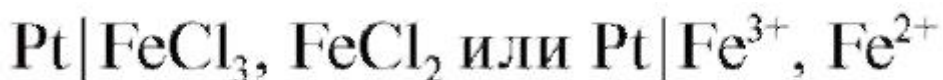
Эффективность окислительных или восстановительных свойств данного вещества зависит от его природы, от условий протекания окислительно-восстановительной реакции и определяется величиной

электродного потенциала редокс-пары (окислительно-восстановительного потенциала редокс-пары, редокс-потенциала). Этот потенциал экспериментально определяют с помощью *окислительно-восстановительного электрода.*

Окислительно-восстановительный электрод - это электрод, состоящий из инертного материала (металлические платина, золото, вольфрам, титан, а также графит), погруженного в водный раствор, в котором имеются окисленная и восстановленная формы данного вещества.

Применяются две разновидности окислительно-восстановительных электродов: электроды, потенциал которых не зависит от активности ионов водорода, и электроды, потенциал которых зависит от активности ионов водорода.

Электроды, потенциал которых не зависит от активности ионов водорода. Примером таких окислительно-восстановительных электродов может служить электрод, состоящий из металлической платины, погруженной в водный раствор, содержащий хлориды железа(III) (окисленная форма) и железа(II) (восстановленная форма). Обозначается такой электрод следующим образом:



На поверхности такого обратимо работающего электрода протекает реакция:



Другой пример - платина, погруженная в водный раствор, в котором растворены

феррицианид калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (окисленная форма, содержит железо(III)) и ферроцианид калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (восстановленная форма, содержит железо (II)). Обозначается следующим образом:



На поверхности такого обратимо работающего электрода протекает реакция

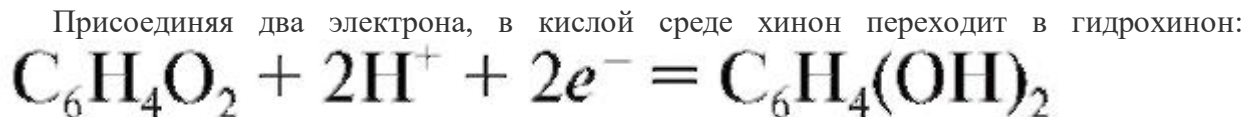
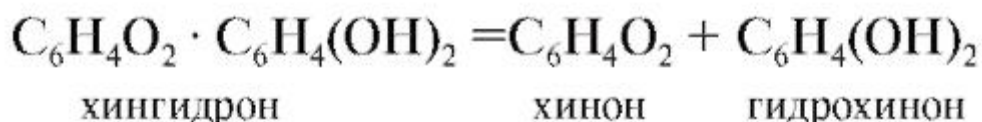


Электроды, потенциал которых зависит от активности ионов водорода. Примером может служить хингидронный электрод, который представляет собой металлическую платину (обычно - платиновую

проволоку), погруженную в кислый насыщенный водный раствор хингидрона:



Хингидрон представляет собой эквимолекулярное соединение окисленной (хинон) и восстановленной (гидрохинон) форм, которые в растворе находятся в равновесии:

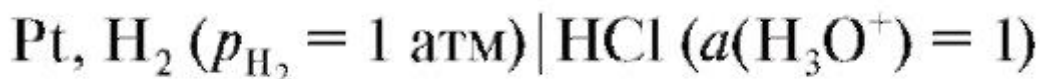


Эта реакция и протекает на поверхности обратимо работающего хингидронного электрода.

Окислительно-восстановительные потенциалы, как и другие электродные потенциалы, принято отсчитывать от потенциала стандартного водородного электрода, который *условно* принимается равным нулю (на самом деле он, конечно, отличен от нуля): $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$. Потенциалы, отсчитываемые от потенциала стандартного водородного электрода, называют *условными (относительными) потенциалами по водородной шкале*.

Мы в дальнейшем будем пользоваться только такими относительными потенциалами, которые будем обозначать буквой E с индексами или без индексов.

Стандартный водородный электрод, от потенциала которого отсчитываются все относительные потенциалы, представляет собой следующую систему. Платиновая пластинка, покрытая слоем губчатой платины с высокоразвитой поверхностью («платинированная платина»), погружена в водный раствор кислоты (например, хлороводородной HCl) с активностью ионов водорода, равной единице: $a(\text{H}_3\text{O}^+) = 1$. Платина омывается потоком газообразного водорода под давлением, равным одной атмосфере: $p_{\text{H}_2} = 1$ атм. Молекулярный водород сорбируется губчатой платиной и диссоциирует на атомы. Обозначается стандартный водородный электрод следующим образом:

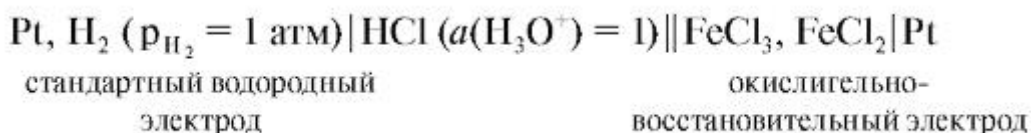


На поверхности такого обратимо работающего электрода протекает реакция: $\text{H}^+ + e^- = 0,5\text{H}_2$. Конструктивное оформление стандартного водородного электрода бывает различным.

Заметим, что стандартный водородный электрод *не является окислительно-восстановительным электродом*, а относится к так называемым электродам первого рода, потенциал которых зависит от активности соответствующих катионов (в данном случае - водорода).

По определению, *условный (относительный) окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары (электродный потенциал редокс-пары) - это электродвижущая сила (ЭДС) гальванической цепи, составленной из данного окислительно-восстановительного электрода и стандартного водородного электрода*. При этом в схеме записи гальванического элемента стандартный водородный электрод записывается слева, а данный окислительно-восстановительный электрод - справа.

Так, например, в случае редокс-пары $\text{FeCl}_3 | \text{FeCl}_2$ соответствующая обратимо работающая гальваническая цепь обозначается следующим образом:



По определению, ЭДС этой цепи равна относительному окислительно-восстановительному потенциалу редокс-пары $\text{FeCl}_3 | \text{FeCl}_2$.

В этой схеме одинарная вертикальная черта (|) означает скачок потенциала на границе раздела фаз, двойная вертикальная черта (||) означает устранение так называемого диффузионного потенциала, возникающего на границе раздела двух жидких фаз. Чтобы цепь была *правильно разомкнутой* (отсутствовала бы контактная разность потенциалов на границе раздела двух твердых фаз), необходимо, чтобы на обоих концах гальванической цепи находилась бы одна и та же фаза (в данном случае - металлическая платина).

Если в окислительно-восстановительной реакции не участвуют ионы водорода, то в общем случае *реальный условный окислительно-восстановительный потенциал* E редокс-пары описывается уравнением Нернста (6.1):

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{ОКИСЛ})}{a(\text{ВОССТ})}, \quad (6.1)$$

где E° - *стандартный* окислительно-восстановительный потенциал данной редокс-пары; n - разность зарядов (точнее - зарядовых

чисел) окисленной и восстановленной форм, т.е. число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции; $R = 8,314 \text{ Дж-моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ - универсальная газовая постоянная; F - число Фарадея - также универсальная постоянная, равная $96\,485 \approx 96\,500 \text{ Кл/моль}$; T - температура в кельвинах (К), при которой протекает данный окислительно-восстановительный процесс; $a(\text{ОКИСЛ})$ и $a(\text{ВОССТ})$ - активность окисленной и восстановленной форм соответственно.

Например, для редокс-пары $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ ($n = 1$) уравнение (6.1) переходит в уравнение:

$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}.$$

Если активность окисленной и восстановленной форм равна единице, т.е. обе формы находятся *в стандартных состояниях*¹ $a(\text{ОКИСЛ}) = 1$ и $a(\text{ВОССТ}) = 1$, то второе слагаемое в правой части уравнения (6.1) обращается в ноль ($\ln 1 = 0$) и тогда $E = E^\circ$.

Таким образом, *стандартный окислительно-восстановительный потенциал* E° редокс-пары - это такой потенциал редокс-пары, когда все участники окислительно-восстановительной реакции находятся *в стандартных состояниях*, т.е. их активности равны единице.

Для многих редокс-пар стандартные окислительно-восстановительные потенциалы определены при комнатной температуре и приводятся в соответствующих справочниках.

В старой литературе иногда стандартный потенциал E° называли «нормальным» потенциалом. Позднее под нормальным потенциалом стали подразумевать не стандартный, а такой потенциал редокспары, когда раствор относительно и окисленной, и восстановленной форм - однонормальный, т.е. молярная концентрация эквивалента

¹ Термин «стандартные состояния веществ» является корректным, в отличие от иногда применяемого в подобных случаях названия «стандартные условия». Последнее название, строго говоря, в физико-химическом отношении неопределенно. Существует термин «нормальные условия», но он не имеет отношения к стандартным состояниям веществ, которые могут выбираться при разных температурах (температура не входит в определение стандартного состояния). Выбор стандартного состояния - произволен. Нами здесь и далее под стандартным состоянием вещества будет подразумеваться такое его состояние, когда одновременно активность, коэффициент активности и концентрация равны единице. Часто такое состояние является гипотетическим, в действительности не реализуется и вводится при абстрактно-теоретическом рассмотрении.

(нормальность - старое название) как окисленной, так и восстановленной формы равна единице.

Во многих случаях, в том числе очень часто и в аналитической химии, вместо уравнения (6.1) используют уравнение (6.2), в котором активности заменены на концентрации окисленной формы $c(\text{окисл})$ и восстановленной формы $c(\text{восст})$:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{окисл})}{c(\text{восст})}, \quad (6.2)$$

Уравнение (6.2) справедливо, во-первых, для сильно разбавленных растворов, когда коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм равны единице, т.е. $f(\text{окисл}) \approx 1$ и $f(\text{восст}) \approx 1$, а потому числовые значения концентраций и активностей совпадают: $a(\text{окисл}) = c(\text{окисл})$, $a(\text{восст}) = c(\text{восст})$. Во-вторых, уравнение (6.2) можно использовать и тогда, когда растворы не являются сильно разбавленными, но коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм приблизительно одинаковы вследствие близости химической природы обеих форм (например, для хинона и гидрохинона в случае потенциала хингидронного электрода): $f(\text{окисл}) \approx f(\text{восст})$. Тогда

$$\frac{a(\text{окисл})}{a(\text{восст})} = \frac{f(\text{окисл})c(\text{окисл})}{f(\text{восст})c(\text{восст})} = \frac{c(\text{окисл})}{c(\text{восст})}.$$

Если температура комнатная ($T = 298,15 \text{ K}$), то, переходя к десятичным логарифмам, уравнения (6.1) и (6.2) можно представить в форме (6.3) и (6.4) соответственно:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(\text{ОКИСЛ})}{a(\text{ВОССТ})};$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(\text{ОКИСЛ})}{c(\text{ВОССТ})}.$$

(6.3)

(6.

4)

поскольку

в

этом

случае

$$2,3RT/F = 0,0592 \approx 0,059 \text{ В}$$

(множитель

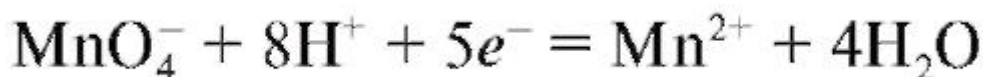
2,3

появляется при переходе от натуральных логарифмов к десятичным $\ln A = 2,3 \lg A$).

На практике в аналитических расчетах часто используют уравнение Нернста в форме (6.4).

Если в окислительно-восстановительных реакциях участвуют ионы водорода, то в выражение для окислительно-восстановительного

потенциала редокс-пары входят также активности ионов водорода $a(\text{H}_3\text{O}^+)$. Найдем, например, окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$, участвующей в полуреакции



Для этой редокс-пары ($n = 5$) уравнение Нернста принимает вид:

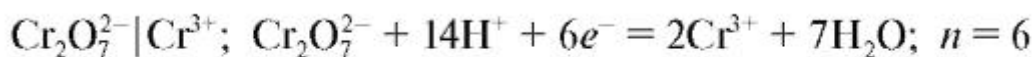
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a(\text{MnO}_4^-)a(\text{H}_3\text{O}^+)^8}{a(\text{Mn}^{2+})} \quad (6.5)$$

или, переходя к концентрациям при комнатной температуре, имеем:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-)c(\text{H}_3\text{O}^+)^8}{c(\text{Mn}^{2+})}. \quad (6.5')$$

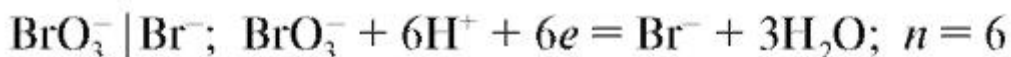
Аналогичные (6.5), (6.5') выражения для окислительно-восстановительного потенциала можно записать и для других редокс-пар, когда в окислительно-

восстановительных процессах участвуют ионы водорода, например: в случае дихромат-ионов



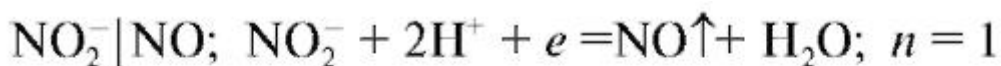
$$E = E^\circ + \frac{0,059}{6} \lg \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})c(\text{H}_3\text{O}^+)^{14}}{c(\text{Cr}^{3+})^2}; E^\circ = 1,33 \text{ В};$$

в случае бромат-ионов



$$E = E^\circ + \frac{0,059}{6} \lg \frac{c(\text{BrO}_3^-)c(\text{H}_3\text{O}^+)^6}{c(\text{Br}^-)}; E^\circ = 1,45 \text{ В};$$

в случае нитритов



$$E = E^\circ + \frac{0,059}{1} \lg \frac{c(\text{NO}_2^-)c(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{c(\text{NO})}; E^\circ = 0,98 \text{ В}.$$

Здесь числовые значения стандартных потенциалов даны для комнатной температуры.

Потенциал E этих редокс-пар сильно зависит от концентрации ионов водорода.

Уравнения Нернста описывают *реальные потенциалы*.

Реальный условный (относительный) окислительно-восстановительный потенциал - это потенциал редокс-пары при условии, что участники реакции находятся в реальных условиях, а не в стандартных состояниях. Реальные потенциалы рассчитывают по формулам (6.1), (6.2), (6.3), (6.4) и по формулам типа (6.5), (6.5'). Реальные потенциалы редокс-пар могут существенно отличаться от их стандартных потенциалов при той же температуре.

Формальный окислительно-восстановительный потенциал системы - это условный (относительный) потенциал редокс-пары при формальных концентрациях реагентов (формальностях), т.е. при концентрациях, равных 1 моль/л, и при определенных заданных концентрациях остальных компонентов раствора. Формальный потенциал обозначают символом E° .

В дальнейшем формальные потенциалы мы использовать не будем, а ограничимся применением условных (относительных) реальных и стандартных потенциалов, причем для краткости слова «условный (относительный)», как правило, будем опускать.

Окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар зависят от природы участников окислительно-восстановительной реакции и растворителя, температуры, давления (в основном тогда, когда хотя бы один из реагентов - газ), присутствия посторонних электролитов и других веществ.

Чем *больше* окислительно-восстановительный потенциал данной редокс-пары, тем *более сильным окислителем* является окисленная форма этой редокс-пары.

Чем *меньше* окислительно-восстановительный потенциал данной редокс-пары, тем *более сильным восстановителем* является восстановленная форма этой редокс-пары.

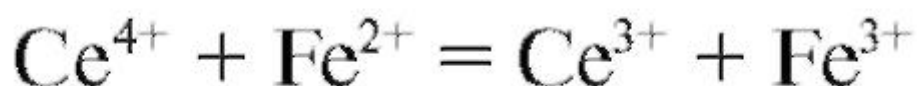
Уравнения Нернста типа (6.1)-(6.5') и т.д. для *окислительно-восстановительных потенциалов* иногда называют *уравнениями Нернста-Петерса* или просто *уравнениями Петерса*. Уравнения этого типа, выраженные через концентрации, а не через активности, впервые вывел для электродных потенциалов немецкий физикохимик Вальтер Нернст в 1888 г. (тогда понятие «активность» еще не было известно) на основании своей осмотической теории электродных потенциалов. В. Петере, сотрудник известного немецкого физико-химика В. Оствальда, показал в 1889 г. применимость уравнения Нернста для окислительно-восстановительных систем.

Мы будем называть эти соотношения уравнениями Нернста.

6.3. ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ (ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА РЕАКЦИИ). НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ

6.3.1. Потенциал (электродвижущая сила) реакции

Рассмотрим частный случай. Пусть в системе (в растворе) протекает окислительно-восстановительная реакция



При этом число электронов, принимающих участие в данном окислительно-восстановительном процессе, равно единице: $n = 1$.

Каждая из двух редокс-пар $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ характеризуется своим окислительно-восстановительным потенциалом, которые в соответствии с соотношением (6.1) описываются формулами:

$$E_1 = E_1^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ce}^{4+})}{a(\text{Ce}^{3+})};$$

$$E_2 = E_2^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}.$$

Назовем *потенциалом реакции* E , или *электродвижущей силой (ЭДС) реакции*, величину, равную разности окислительно-восстановительных потенциалов редокс-пар (т.е. их электродных потенциалов). В рассматриваемом случае

$$E = E_1 - E_2 = E_1^{\circ} - E_2^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ce}^{4+})a(\text{Fe}^{2+})}{a(\text{Ce}^{3+})a(\text{Fe}^{3+})}.$$

Поменяем под знаком логарифма числитель и знаменатель местами и обозначим символом E° разность стандартных потенциалов

$$E = E_1^\circ - E_2^\circ.$$

Тогда уравнение для потенциала (ЭДС) обсуждаемой реакции запишется в виде:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ce}^{3+})a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Ce}^{4+})a(\text{Fe}^{2+})},$$

где E° - стандартный потенциал реакции (стандартная ЭДС реакции). В числителе под знаком логарифма записано произведение

активностей продуктов реакции, а в знаменателе - произведение активностей исходных веществ.

Если активности реагентов приближенно заменить на концентрации, то для потенциала реакции в рассматриваемом частном случае можно написать упрощенное уравнение Нернста:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{c(\text{Ce}^{3+})c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Ce}^{4+})c(\text{Fe}^{2+})}$$

или для комнатной температуры:

$$E = E^\circ - 0,059 \lg \frac{c(\text{Ce}^{3+})c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Ce}^{4+})c(\text{Fe}^{2+})}$$

В общем случае для окислительно-восстановительной реакции ее потенциал (ЭДС)

$$E = E_1 - E_2, \quad (6.6)$$

где E_1 и E_2 - окислительно-восстановительные потенциалы двух редокс-пар, описывается уравнением Нернста в виде (6.7):

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i a_i^{\nu_i}}{\prod_k a_k^{\nu_k}}, \quad (6.7)$$

где $E^{\circ} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ}$ - стандартный потенциал реакции (стандартная

ЭДС); n - число электронов, участвующих в реакции; a_i и a_k - соответственно активности продуктов реакции и исходных веществ; ν_i и ν_k - стехиометрические коэффициенты продуктов реакции и исходных веществ соответственно; произведения $\prod$ берутся по всем продуктам реакции и исходным веществам.

Для потенциала реакции при комнатной температуре уравнение (6.7) переходит в уравнение (6.7'):

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{\prod_i a_i^{\nu_i}}{\prod_k a_k^{\nu_k}}. \quad (6.7')$$

Переходя к концентрациям, можно приближенно записать:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i c_i^{\nu_i}}{\prod_k c_k^{\nu_k}}, \quad (6.8)$$

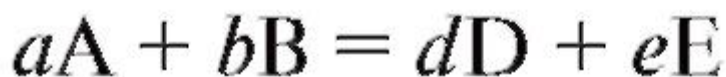
где c_i и c_k - соответственно концентрации продуктов реакции и исходных веществ.

Для комнатной температуры уравнение (6.8) переходит в уравнение (6.9):

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{\prod_i c_i^{v_i}}{\prod_k c_k^{v_k}}. \quad (6.9)$$

В формулах (6.7)-(6.9) выражения, стоящие под знаком логарифма, по форме совпадают с выражением для константы химического равновесия с той разницей, что в выражение для константы равновесия входят равновесные активности или концентрации, а в формулы (6.7)- (6.9) - активности или концентрации в любой момент протекания реакции, в который вычисляется или измеряется потенциал реакции.

Например, для записанной в общем виде окислительно-восстановительной реакции



в которой участвуют n электронов, выражения для истинной термодинамической и концентрационной констант химического равновесия можно представить в форме

$$K = \frac{a_D^d a_E^e}{a_A^a a_B^b} \quad \text{или} \quad K = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b},$$

где все активности и концентрации реагентов - равновесные. Формулы для потенциала (ЭДС) этой же реакции будут иметь вид:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(D)^d a(E)^e}{a(A)^a a(B)^b}, \quad (6.10)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(D)^d a(E)^e}{a(A)^a a(B)^b}, \quad (6.10')$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(D)^d c(E)^e}{c(A)^a c(B)^b}, \quad (6.11)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(D)^d c(E)^e}{c(A)^a c(B)^b}, \quad (6.12)$$

где все активности или концентрации реагентов уже не равновесные, а соответствуют тому моменту протекания реакции, для которого ее потенциал равен E .

В формулах (6.7)-(6.12) стандартный потенциал реакции (стандартная ЭДС реакции)

E°

рассчитывается как разность стандартных окислительно-восстановительных

E_1° и E_2°

потенциалов

двух редокс-

$E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$

пар

причем за

E_1°

принимается

стандартный окисли-

тельно-восстановительный потенциал той редокс-пары, окисленная форма которой в *записи уравнения* окислительно-восстановительной реакции выступает в роли исходного вещества-окислителя, а за E_2° принимается стандартный окислительно-восстановительный потенциал той редокс-пары, восстановленная форма которой в *записи уравнения* реакции выступает в роли исходного вещества-восстановителя. Проиллюстрируем сказанное примерами.

а) Пусть в растворе протекает окислительно-восстановительная реакция



В реакции участвуют две редокс-пары

$\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$

и

$\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$;

стандартные окислительно-восстановительные потенциалы которых обозначим через E_1° и E_2° соответственно. Здесь в роли окислителя выступают перманганат-ионы MnO_4^- , а в роли восстановителя - ионы двухвалентного железа Fe^{2+} .

Константа равновесия K и потенциал реакции E (при комнатной температуре) в соответствии с изложенным выше будут равны (без указания активности воды):

истинные термодинамические

$$K = \frac{a(\text{Mn}^{2+})a(\text{Fe}^{3+})^5}{a(\text{MnO}_4^-)a(\text{Fe}^{2+})^5a(\text{H}^+)^8};$$

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{5} \lg \frac{a(\text{Mn}^{2+})a(\text{Fe}^{3+})^5}{a(\text{MnO}_4^-)a(\text{Fe}^{2+})^5a(\text{H}^+)^8};$$

концентрационные

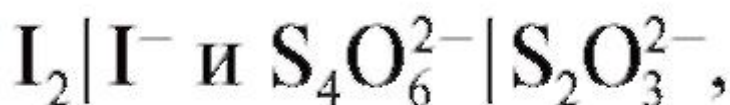
$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8};$$

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{5} \lg \frac{c(\text{Mn}^{2+})c(\text{Fe}^{3+})^5}{c(\text{MnO}_4^-)c(\text{Fe}^{2+})^5c(\text{H}^+)^8},$$

где

$$E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ.$$

б) В окислительно-восстановительной реакции



участвуют две редокс-пары
которых стандарт-

для

ные окислительно-восстановительные потенциалы обозначим E_1° и E_2° соответственно. Здесь окислителем является иод I_2 , а восстановителем- тиосульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

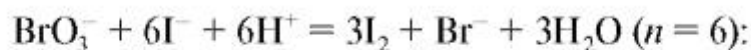
Запишем для краткости выражения только концентрационной константы равновесия K и потенциала реакции E при комнатной температуре, выраженного через концентрации:

$$K = \frac{[\text{I}^-]^2[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{I}_2][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}; \quad E = E^\circ - \frac{0,059}{5} \lg \frac{c(\text{I}^-)^2c(\text{S}_4\text{O}_6^{2-})}{c(\text{I}_2)c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})^2},$$

$$E^{\circ} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ}.$$

где

в) По аналогии с предыдущими примерами представим концентрационную константу K и потенциал реакции E (при комнатной температуре) для окислительно-восстановительной реакции



$$K = \frac{[\text{I}_2]^3[\text{Br}^-]}{[\text{BrO}_3^-][\text{I}^-]^6[\text{H}^+]^6}; \quad E = E^{\circ} - \frac{0,059}{5} \lg \frac{c(\text{I}_2)^3 c(\text{Br}^-)}{c(\text{BrO}_3^-) c(\text{I}^-)^6 c(\text{H}^+)^6},$$

$$E^{\circ} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ}.$$

где

Отметим, что уравнения (6.7)-(6.12) для потенциала реакции являются общими и могут быть использованы при выводе формулы для потенциала любого электрода.

Так, например, для окислительно-восстановительного процесса



где Окисл - окисленная и Восст - восстановленная формы вещества, потенциал реакции (полуреакции) можно записать согласно формуле (6.7) в виде:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Восст})}{a(\text{Окисл})}.$$

Поменяв местами числитель и знаменатель в выражении под знаком логарифма,

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Окисл})}{a(\text{Восст})},$$

получаем:

что совпадает с формулой (6.1) для окислительно-восстановительного потенциала редокс-пары.

Аналогично можно легко получить выражение для окислительно-восстановительного потенциала любой редокс-пары и тогда, когда в окислительно-восстановительной реакции участвуют ионы водорода.

6.3.2. Направление протекания окислительно-восстановительной реакции

Учет знака потенциала окислительно-восстановительной реакции ($E > 0$, $E < 0$, $E = 0$) позволяет определять направление протекания реакции в заданных условиях.

Если потенциал E окислительно-восстановительной реакции больше нуля ($E = E_1 - E_2 > 0$), то реакция протекает в прямом направлении в соответствии с записью уравнения реакции. Если, наоборот, потенциал реакции меньше нуля ($E = E_1 - E_2 < 0$), то реакция протекает в обратном направлении согласно записи уравнения реакции. Если же потенциал реакции равен нулю ($E = E_1 - E_2 = 0$), т.е. $E_1 = E_2$ (имеется равенство окислительно-восстановительных потенциалов обеих редокс-пар, участвующих в реакции), то система находится в состоянии устойчивого химического равновесия.

Покажем, что это действительно так.

Из термодинамической теории электродвижущих сил и электродных потенциалов известно, что потенциал реакции (ее ЭДС) E связан с изменением энергии Гиббса

ΔG при протекании данной реакции соотношением (6.13):

$$\Delta G = -nFE, \quad (6.13)$$

а стандартный потенциал реакции (ее стандартная ЭДС) E° связан со стандартным

изменением энергии Гиббса ΔG° реакции уравнением (6.13'):

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ. \quad (6.13')$$

Из термодинамики равновесных процессов известно также, что если изменение

энергии Гиббса ΔG при любой химической реакции

меньше нуля ($\Delta G < 0$), то эта реакция протекает в прямом направлении в соответствии с записью уравнения реакции. Если $\Delta G > 0$, то реакция идет в обратном направлении согласно записи уравнения реакции. Если же $\Delta G = 0$, то в системе устанавливается устойчивое химическое равновесие.

С учетом формулы (6.13), поскольку всегда $n > 0$ и $F > 0$, нетрудно видеть, что:

при $\Delta G < 0$ потенциал реакции $E > 0$ при $\Delta G > 0$ потенциал реакции $E < 0$

при $\Delta G = 0$ потенциал реакции $E = 0$, что и требовалось показать.

Аналогичные выводы справедливы и тогда, когда все реагенты находятся в стандартных состояниях:

при $\Delta G^\circ < 0$ стандартный потенциал реакции $E^\circ > 0$

при $\Delta G^\circ > 0$ стандартный потенциал реакции $E^\circ < 0$

при $\Delta G^\circ = 0$ стандартный потенциал реакции $E^\circ = 0$.

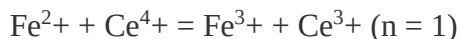
Заметим, что такая ситуация, когда все участники окислительно-восстановительной реакции одновременно находятся в стандартных состояниях (т.е. их активности,

концентрации и коэффициенты активности равны единице), часто практически нереализуема и ее следует рассматривать в качестве абстрактной, гипотетической.

Итак, действительно, знание знака потенциала реакции позволяет сделать вывод о направлении протекания реакции в данных условиях.

Рассмотрим некоторые примеры.

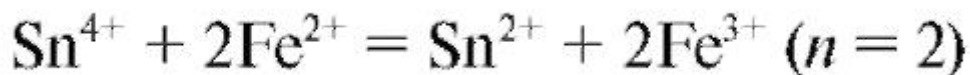
а) Определим, в каком направлении протекает в растворе реакция



при комнатной температуре, если все реагенты находятся в стандартных состояниях, т.е. их активности равны единице: $a(\text{Ce}^{4+}) = 1$, $a(\text{Ce}^{3+}) = 1$, $a(\text{Fe}^{3+}) = 1$, $a(\text{Fe}^{2+}) = 1$. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при комнатной температуре равны: для $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$ $E_1^\circ = 1,775$ для $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ $E_2^\circ = 0,77$ В.

В данном случае для определения направления протекания реакции необходимо рассчитать ее стандартный потенциал, поскольку все реагенты находятся в стандартных состояниях. Согласно изложенному выше $E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = 1,77 - 0,77 = 1,00$ В > 0. Следовательно, в заданных условиях реакция протекает в прямом направлении в соответствии с записью уравнения реакции: ионы Fe^{2+} окисляются ионами Ce^{4+} .

б) Определим, в каком направлении протекает в растворе реакция



при комнатной температуре, если все участники реакции находятся в стандартных состояниях (их активности равны единице), а стандартные окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар при комнатной температуре равны:

для $\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}$ $E_1^\circ = 0,15$; для $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ $E_2^\circ = 0,77$ В. Для определения направления протекания реакции поступаем аналогично предыдущему (см. пример «а»):

$$E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = 0,15 - 0,77 = -0,62 \text{ В} < 0.$$

Поскольку стандартный потенциал реакции оказался отрицательным, то реакция в заданных условиях протекает в обратном направлении, т.е. ионы железа(III) окисляют олово(II), а не наоборот.

в) Определим направление протекания реакции



при комнатной температуре, если активности реагентов равны $a(\text{I}_2) = 0,01$, $a(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,005$, $a(\text{I}^-) = 0,01$, $a(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = 0,005$ и стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при комнатной температуре

редокс-пар $\text{I}_2 | \text{I}^-$ и $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} | \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ равны соответственно

$$E_1^{\circ} = 0,621 \text{ В и } E_2^{\circ} = 0,090 \text{ В.}$$

В соответствии с изложенным выше в данном случае потенциал реакции можно выразить соотношением

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{I}^{-})^2 a(\text{S}_4\text{O}_6^{2-})}{a(\text{I}_2) a(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})^2}$$

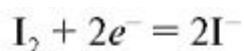
Подставляя соответствующие числовые значения, получаем:

$$E = 0,621 - 0,090 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,01^2 \cdot 0,005}{0,01 \cdot 0,005^2} = 0,522 \text{ В.}$$

Поскольку $E = 0,522 \text{ В} > 0$, то реакция в заданных условиях идет в прямом направлении: иод окисляет тиосульфат-ионы до тетраioniонов.

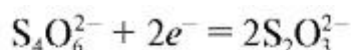
К тому же результату мы придем, если рассчитаем потенциал реакции не по уравнению (6.7), а как разность реальных окислительно-восстановительных потенциалов E_1 и E_2 редокс-пар $\text{I}_2 | \text{I}^{-}$ и $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} | \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ согласно уравнению (6.6).

Для первой редокс-пары полуреакцию и окислительно-восстановительный потенциал можно представить в виде:



$$E_1 = E_1^{\circ} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{I}_2)}{a(\text{I}^{-})^2} = 0,621 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,01}{0,01^2} = 0,680 \text{ В.}$$

Для второй редокс-пары:



$$E_2 = E_2^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{S}_4\text{O}_6^{2-})}{a(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})^2} = 0,090 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,005}{0,005^2} = 0,158 \text{ В.}$$

Для потенциала реакции имеем: $E = E_1 - E_2 = 0,680 - 0,158 = 0,522 \text{ В}$, что совпадает с результатом, рассчитанным по уравнению (6.7).

6.4. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЗНАЧЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ И НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар и, следовательно, потенциалы окислительно-восстановительных реакций зависят от природы реакции (т.е. от природы реагентов и растворителя), концентраций реагентов, рН среды, температуры, присутствия других веществ в растворе. От тех же факторов зависит и направление протекания окислительно-восстановительной реакции.

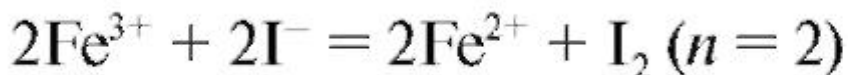
Рассмотрим конкретно зависимость потенциалов от указанных факторов.

Влияние концентрации реагентов - участников реакции. Это

влияние очевидно из рассмотрения уравнений Нернста (6.1)-(6.5), (6.7)-(6.12), связывающих реальные потенциалы и концентрации реагентов и позволяющих конкретно рассчитать, как влияет изменение концентрации того или иного реагента - участника реакции на окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар или на потенциал самой реакции.

Влияние pH среды. Величина pH растворов непосредственно влияет на потенциалы E и направление протекания окислительно-восстановительной реакции тогда, когда в реакции принимают участие ионы водорода, поскольку в этом случае как окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар, так и их разность - потенциал реакции, зависят от концентрации ионов водорода.

Так, например, в реакции



ионы водорода участия не принимают; потенциал реакции не зависит от активности ионов водорода:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{2+})^2 a(\text{I}_2)}{a(\text{Fe}^{3+})^2 a(\text{I}^-)^2}.$$

Следовательно, pH среды не влияет на направление протекания данной реакции.

Напротив, в окислительно-восстановительной реакции



непосредственно участвуют ионы водорода, поэтому потенциал этой реакции

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{AsO}_2^-)^2 a(\text{I}_2)}{a(\text{HAsO}_4^{2-})^2 a(\text{I}^-)^2 a(\text{H}^+)^3}$$

существенно зависит от pH среды. Здесь активность воды, как обычно, не указана, поскольку она постоянна.

Варьируя pH среды таких реакций, можно изменять потенциалы и тем самым оказывать влияние на протекание окислительно-восстановительных процессов.

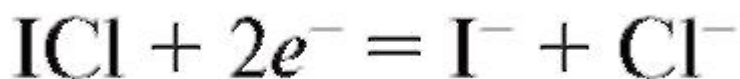
Заметим, что иногда pH среды влияет на характер протекания окислительно-восстановительных процессов в растворе даже тогда, когда ионы водорода не участвуют непосредственно в рассматриваемой реакции. Это объясняется влиянием pH среды не на данную реакцию, а на протекание побочных процессов.

Так, например, в цериметрии, в основе которой лежит полуреакция без участия ионов водорода



определение восстановителей ведут в сернокислой среде, поскольку именно в этой среде устойчив церий(IV) в форме сульфатных комплексов.

Другой пример. В основе хлоридиметрии лежит полуреакция



в которой хлорид иода ICl, акцептируя два электрона, дает иодион I^- и хлорид-ион Cl^- . Ионы водорода непосредственного участия в реакции не принимают. Тем не менее анализ не проводят в щелочных средах вследствие протекания побочной реакции



на которую расходуется некоторое количество хлорида иода, что может привести к заметной ошибке анализа.

Влияние добавок посторонних (индифферентных) ионов. В уравнения Нернста для окислительно-восстановительных потенциалов и потенциала реакции входят активности ионов - участников реакции. Значения этих активностей зависят от коэффициентов активности ионов, а последние - от ионной силы раствора. Ионная сила раствора

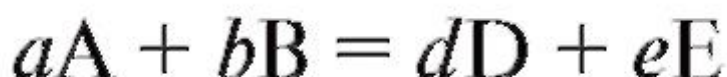
$$I_c = 0,5 \sum c_i z_i^2,$$

I_c определяется согласно формуле (3.2) как

т.е.

зависит от зарядов z_i и концентраций c_i всех ионов, присутствующих в растворе, как принимающих, так и не принимающих непосредственного участия в реакции. Следовательно, добавки посторонних (индифферентных) электролитов, изменяя ионную силу раствора, изменяют также и активности ионов - участников реакции, а потому меняются и соответствующие потенциалы. В каждом конкретном случае с использованием уравнений Нернста можно рассчитать, как изменятся окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар или потенциал реакции.

Влияние температуры. Рассмотрим уравнение Нернста, например, для потенциала окислительно-восстановительной реакции в общем виде



Согласно формуле (6.10) уравнение для потенциала реакции имеет вид:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{D})^d a(\text{E})^e}{a(\text{A})^a a(\text{B})^b}.$$

В этом уравнении от температуры существенно зависят стандартный потенциал E° и множитель RT/nF ; активности реагентов обычно мало изменяются при изменении температуры.

Следовательно, потенциал E также зависит от температуры. Если известна температурная зависимость стандартного потенциала

$E = f(T)$, то потенциал реакции можно рассчитать по уравнению (6.10) для любой температуры (активности реагентов также должны быть известны).

Влияние давления. Если при протекании окислительно-восстановительной реакции не выделяются и не поглощаются газообразные вещества, то потенциал реакции практически не зависит от внешнего давления. Если же в окислительно-восстановительной реакции непосредственно участвуют газообразные вещества, то потенциал такой реакции может заметно зависеть от давления, поскольку в этом случае в уравнение Нернста для потенциала реакции включаются (вместо активностей) парциальные давления газообразных реагентов.

Так, например, в основе нитритометрии лежит полуреакция редокс-пары $\text{NO}_2^- | \text{NO}$:

Считается, что реакция идет практически до конца, если степень превращения исходных веществ в продукты реакции составляет не

менее 99,99%. Для реакции типа $A + B = D$ это соответствует константе равновесия $K \geq 10^8$, как было показано в гл. 3 (раздел 3.2.2). Следовательно, в таком случае в соответствии с уравнением (6.14')

$$E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = (RT/nF) \ln K \geq (RT/nF) \ln 10^8.$$

Для комнатной температуры последнее неравенство переходит в неравенство (6.16):

$$E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ \geq 0,5/n, \quad (6.16)$$

поскольку

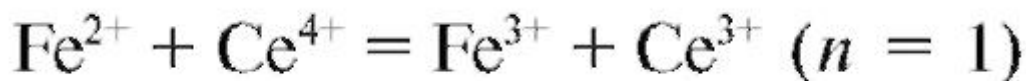
$$(2,3RT/nF) \lg 10^8 = (0,059/n) \lg 10^8 \approx 0,5/n.$$

Соотношение (6.16) позволяет количественно оценивать возможность протекания окислительно-восстановительной реакции практически до конца, если известен стандартный окислительно-восстановительный потенциал этой реакции и число электронов, принимающих участие в реакции.

Уравнения (6.14) и (6.14') позволяют рассчитывать константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, если известен стандартный потенциал этой реакции (или же стандартные окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар участников реакции). Наоборот, если известна константа равновесия окислительно-восстановительной реакции, то можно рассчитать ее стандартный потенциал.

Приведем конкретные примеры.

а) Рассчитаем константу равновесия реакции



при комнатной температуре, если потенциал этой реакции равен 1,00 В. В соответствии с уравнением (6.14'')

$$\lg K = (n/0,059) E^\circ = 1,0/0,059 = 16,95; \quad K = 10^{16,95} = 8,9 \cdot 10^{16},$$

т.е. равновесие практически нацело смещено в сторону продуктов реакции.

б) Рассчитаем константу равновесия реакции



при комнатной температуре, если ее потенциал равен -0,62 В. Аналогично предыдущему, согласно уравнению (6.14")

$$\lg K = (n/0,059)E^{\circ} = -(2/0,059) \cdot 0,062 = -21,02; \quad K = 10^{-21,02} \approx 10^{-21},$$

т.е. равновесие практически нацело сдвинуто в сторону исходных веществ.

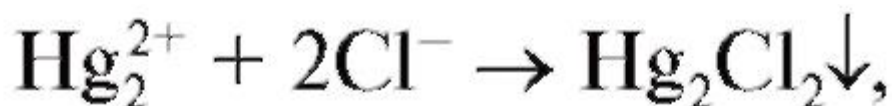
6.6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Окислительно-восстановительные реакции широко используются как в качественном, так и в количественном анализе. На этих реакциях основан целый ряд фармакопейных методик.

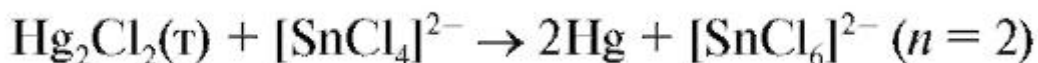
6.6.1. Окислительно-восстановительные реакции в качественном анализе

С помощью окислительно-восстановительных реакций в качественном анализе открывают катионы, анионы, нейтральные вещества. Приведем некоторые примеры.

Катионы «одновалентной» ртути(I) Hg_2^{2+} открывают, действуя на растворы солей ртути(II) раствором, который содержит хлоридные комплексы олова(II) $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ в солянокислой среде. При этом вначале выпадает белый осадок каломели Hg_2Cl_2 :



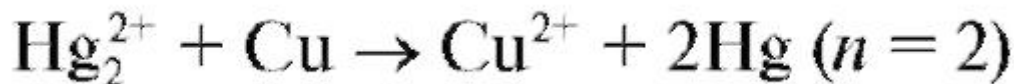
который затем темнеет вследствие выделения тонкодисперсной металлической ртути из-за протекания окислительно-восстановительной реакции



Олово(II) в этой реакции окисляется ртутью(I) до олова(IV):



Металлическая ртуть образуется также при погружении медной пластинки в раствор соли ртути(I):

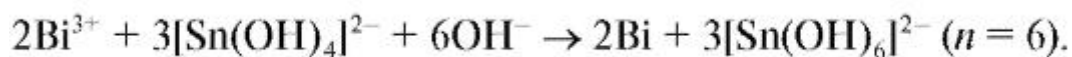


Соответствующие полуреакции:

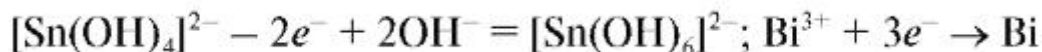


Поверхность медной пластинки покрывается при этом серым налетом амальгамы меди. При протирании поверхности она становится блестящей, что свидетельствует о присутствии в исходном растворе ртути(I).

Соединения олова(II) в щелочной среде при реакции с соединениями висмута(III) восстанавливают висмут(III) до металлического висмута. При этом олово(II) переходит в олово(IV):

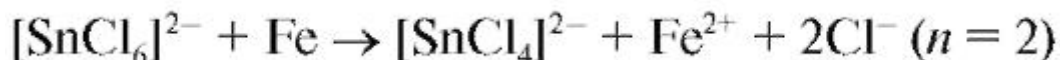


Соответствующие полуреакции:

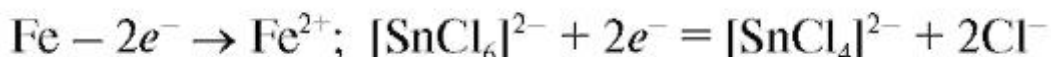


При этой реакции образуется черный осадок металлического висмута, на основании чего делают вывод об открытии либо олова(II), либо висмута(III).

При открытии олова(IV) его восстанавливают до олова(II), например, металлическим железом:



Полуреакции:

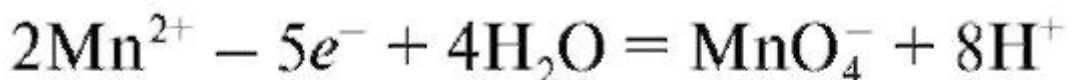


Затем открывают олово(II).

Для открытия катионов двухвалентного марганца Mn^{2+} их окисляют до перманганат-ионов MnO_4^- , которые окрашивают раствор в фиолетово-малиновый цвет. Например, при прибавлении твердого висмутата натрия NaBiO_3 к раствору, в котором присутствуют катионы Mn^{2+} , протекает реакция

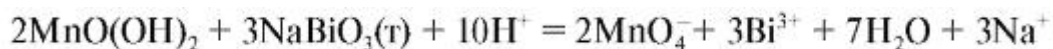


Полуреакции:



По появлению фиолетово-малиновой окраски конечного раствора судят о присутствии ионов Mn^{2+} в исходном анализируемом растворе.

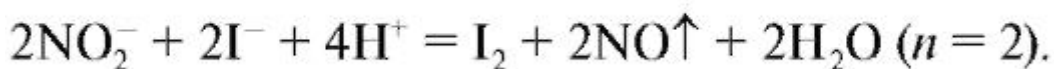
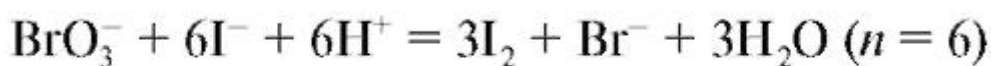
Аналогично перманганат-ион образуется при окислении твердым висмутатом натрия свежееосажденного гидроксида марганца(IV) $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



При этом конечный раствор также окрашивается в малиновый цвет. Окислительно-восстановительные реакции применяют и для открытия анионов. Разработана классификация анионов по трем

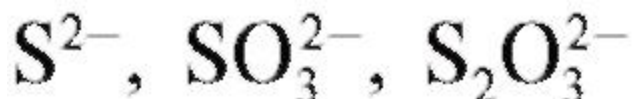
группам, основанная на их окислительно-восстановительных свойствах. Например,

BrO_3^- , бромат-анион, AsO_4^{3-} , арсенат-анион, NO_2^- , нитританион
вступают в реакции с иодидом калия, окисляя иодид-ионы I^- до свободного иода I_2 :



По появлению свободного иода (который обнаруживают, например, по посинению крахмала) судят о присутствии соответствующих анионов-окислителей в анализируемом растворе.

Анионы, обладающие выраженными восстановительными свойствами, окисляются



иодом I_2 (например, анионы



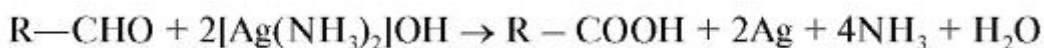
, или раствором перманганата калия KMnO_4 в сернокислой среде (например, перечисленные выше анионы, а также $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (при нагревании раствора), Cl^- (реагирует медленно), Br^- , I^- , CN^- , SCN^-). Эти реакции используют для открытия соответствующих анионов.

В фармацевтическом анализе для доказательства подлинности (идентификации) лекарственных веществ широко используют разнообразные групповые окислительно-восстановительные реакции, продукты которых обладают характерной окраской или другими аналитическими признаками. Ограничимся приведением лишь некоторых примеров.

Наличие альдегидных групп доказывают, окисляя альдегиды соединениями серебра, ртути, меди в щелочной среде. При этом катионы металлов восстанавливаются до свободных металлов. Типичный пример - фармакопейная реакция «образования серебряного зеркала». При действии аммиачного раствора серебра(I), содержащего



комплексы на альдегиды на чистых стеклянных стенках реакционного сосуда образуется тонкая блестящая пленка металлического серебра («серебряное зеркало»), а альдегиды окисляются до соответствующих кислот:



Эта реакция используется, например, для доказательства подлинности формалина



(раствор формальдегида HCHO), хлоралгидрата и других лекарственных веществ.

Присутствие в соединении фенольного гидроксила доказывают по образованию окрашенных продуктов реакции, окисляя анализируемое соединение хлорамином в растворе аммиака или нитритом натрия в кислой среде. При этом образуются окрашенные продукты реакции с хиноидной структурой. Например, фенол при окислении хлорамином в аммиачной среде окисляется до окрашенного в синий цвет индофенола.

Наличие в органическом соединении первичных ароматических аминогрупп доказывают по образованию окрашенных продуктов реакции, окисляя соединение

различными окислителями (хлорамином, дихроматом или перманганатом калия, пероксидом водорода в присутствии хлорида железа(III) и др.). Так определяют подлинность анестезина, фенацетина, парацетамола, новокаина и других лекарственных веществ.

При определении подлинности алкалоидов их окисляют концентрированной азотной кислотой до образования продуктов реакции с характерной окраской.

Аскорбиновую кислоту (витамин С) идентифицируют, используя в качестве реакции подлинности окисление этой кислоты нитратом серебра, 2,6-дихлорфенолиндофенолом, феррицианидом калия и другими окислителями. Аскорбиновая кислота окисляется до дегидроаскорбиновой, причем окисление нитратом серебра приводит к образованию темного осадка металлического серебра; окисление окрашенными растворами реагентов-окислителей - к их обесцвечиванию; окисление феррицианидом калия - к синему окрашиванию раствора.

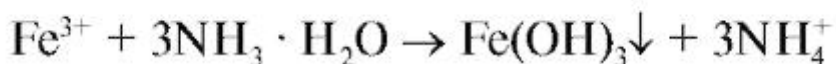
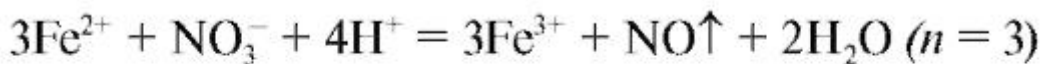
Во многих других случаях, описанных в Фармакопеях, окислительно-восстановительные реакции используют для определения подлинности фармакологически активных компонентов лекарственных средств.

6.6.2. Окислительно-восстановительные реакции в количественном анализе

Некоторые из методов количественного гравиметрического (весового) анализа основаны на использовании окислительно-восстановительных реакций.

Так, при гравиметрическом определении железа(II) его предварительно окисляют до железа(III), прибавляя концентрированную

азотную кислоту, после чего осаждают раствором аммиака в форме гидроксида железа(III), который затем прокаливают до оксида Fe_2O_3 и взвешивают. При этом протекают реакции:



Аналогично гравиметрически определяют иногда никель(II) в его соединениях, окисляя бромной водой никель(II) до никеля(III) с последующим осаждением гидроксида никеля(III), прокаливанием его до оксида Ni_2O_3 и взвешиванием последнего.

Один из разделов количественного титриметрического (объемного) анализа целиком основан на применении окислительно-восстановительных реакций - это окислительно-восстановительное титрование (оксидиметрия, редоксиметрия). К наиболее распространенным методам редоксиметрии относятся перманганатометрия, иодиметрия и иодометрия, хлориодиметрия, иодатометрия, броматометрия, бромометрия, нитритометрия, дихроматометрия, цериметрия. Все они являются фармакопейными и используются в анализе различных лекарственных веществ.

Для определения галогенов, серы, фосфора в органических соединениях используют метод сжигания образца в атмосфере кислорода, при котором протекают глубокие окислительно-восстановительные процессы. При этом продукты сгорания (окисления) растворяют (сорбируют) в поглощающей жидкости, после чего анализируют образовавшийся раствор.

При анализе растительного лекарственного сырья измельченный образец *озоляют*, т.е. *путем окислительного нагревания* и прокаливания в фарфоровом, кварцевом или платиновом тигле превращают в минеральный остаток - золу, которую

затем анализируют тем или иным способом. Превращение образца в золу также происходит вследствие протекания глубоких окислительно-восстановительных процессов.

Окислительно-восстановительные реакции используются и во многих других случаях.

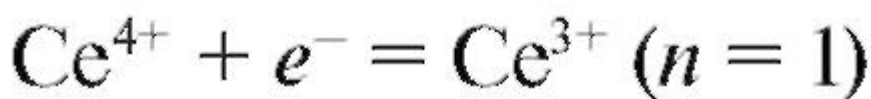
6.7. ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ К главе 6

В этом разделе термин «окислительно-восстановительный» для краткости обозначается буквами «ОВ».

6.7.1. Примеры

1. Рассчитайте реальный ОВ-потенциал системы, полученной при смешивании 80 мл раствора, содержащего церий(IV) при концентрации $c'(\text{Ce}^{4+}) = 0,150$ моль/л, с 20 мл раствора, содержащего церий(III) при концентрации $c'(\text{Ce}^{3+}) = 0,050$ моль/л. Коэффициенты активности ионов Ce^{4+} и Ce^{3+} считать равными 1. Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$ равен $E^\circ = 1,77$ В при комнатной температуре.

Решение. Для указанной редокс-пары ОВ-процесс можно описать полуреакцией



Реальный ОВ потенциал E для этой редокс-пары выражается при комнатной температуре уравнением

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + (0,059/n) \lg [a(\text{Ce}^{4+})/a(\text{Ce}^{3+})] = \\ &= 1,77 + 0,059 \lg [a(\text{Ce}^{4+})/a(\text{Ce}^{3+})], \end{aligned}$$

поскольку в данном случае $E^\circ = 1,77$ В, $n = 1$, активности компонентов $a(\text{Ce}^{4+}) = f(\text{Ce}^{4+})c(\text{Ce}^{4+}) = c(\text{Ce}^{4+})$, $a(\text{Ce}^{3+}) = f(\text{Ce}^{3+})c(\text{Ce}^{3+}) = c(\text{Ce}^{3+})$.

Найдем отношение концентраций $c(\text{Ce}^{4+})/c(\text{Ce}^{3+})$ в растворе, полученном после смешивания исходных растворов. Очевидно, что

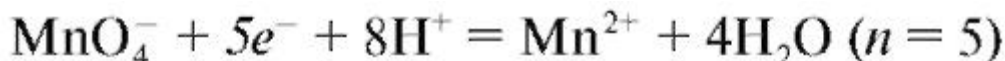
$$\begin{aligned} c(\text{Ce}^{4+}) &= c'(\text{Ce}^{4+})V(\text{Ce}^{4+})/[V(\text{Ce}^{4+}) + V(\text{Ce}^{3+})], \\ c(\text{Ce}^{3+}) &= c'(\text{Ce}^{3+})V(\text{Ce}^{3+})/[V(\text{Ce}^{4+}) + V(\text{Ce}^{3+})], \end{aligned}$$

где объемы исходных растворов $V(\text{Ce}^{4+}) = 0,080$ л, $V(\text{Ce}^{3+}) = 0,020$ л. Тогда $c(\text{Ce}^{4+})/c(\text{Ce}^{3+}) = c'(\text{Ce}^{4+})V(\text{Ce}^{4+})/c'(\text{Ce}^{3+})V(\text{Ce}^{3+}) = 0,150 \cdot 0,080/0,050 \cdot 0,020 = 12$;

$$E = 1,77 + 0,059 \lg 12 = 1,83 \text{ В.}$$

2. Рассчитайте реальный ОВ-потенциал электрода, опущенного в раствор, в котором активности ионов MnO_4^- и Mn^{2+} одинаковы, а $\text{pH} = 1$. Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ | \text{Mn}^{2+}$ равен $E^\circ = 1,51$ В при комнатной температуре.

Решение. В ОВ-процессе (в полуреакции)



участвуют, в отличие от предыдущего примера, ионы водорода, поэтому реальный ОВ-потенциал редокс-пары зависит от активности ионов

водорода:

$$E = E^{\circ} + (0,059/n) \lg [a(\text{MnO}_4^-)a(\text{H}^+)^8/a(\text{Mn}^{2+})]. \quad \text{Согласно}$$

усло-

$$\text{вию } a(\text{MnO}_4^-) = a(\text{Mn}^{2+}); n = 5; a(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1}.$$

$$E^{\circ} = 1,51 + (0,059/5) \lg(10^{-1})^8$$

Поэтому

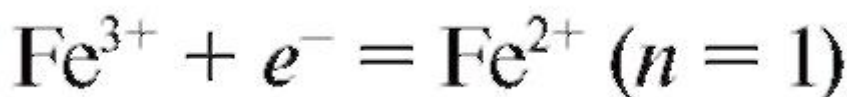
$$= 1,42 \text{ В.}$$

3. Рассчитайте, чему равно отношение активностей окисленной и восстановленной



форм редокс-пары в водном растворе, если известно, что для этой редокс-пары реальный и стандартный ОВ-потенциалы равны соответственно $E = 0,71 \text{ В}$ и $E^{\circ} = 0,77 \text{ В}$ при комнатной температуре.

Решение. Для рассматриваемой редокс-пары можно записать:



и реальный ОВ-потенциал при комнатной температуре

$$E = E^{\circ} + (0,059/n) \lg [a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+})].$$

равен:

$$\text{Следовательно, } \lg[a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+})] = n(E - E^{\circ})/0,059 = 1 \cdot (0,71 - 0,77)/0,059 \approx -1.$$

$$a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+}) = 0,1.$$

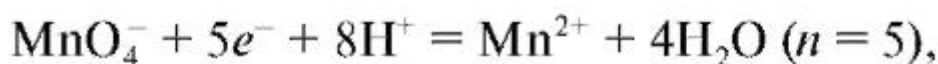
Отсюда:

4. Смешали сернокислые водные растворы перманганата калия KMnO_4 с

$$\text{концентрацией } \frac{c(\text{KMnO}_4)}{c'(\text{MnSO}_4)} = 0,10 \text{ моль/л и сульфата марганца(II)}$$

MnSO_4 концентрацией $= 0,40 \text{ моль/л}$ в объемном соотношении 4:1. Рассчитайте значение pH полученного раствора, если реальный и стандартный ОВ-потенциалы редокс-пары $\text{MnO}_4^-/\text{H}^+ | \text{Mn}^{2+}$ равны соответственно $E = 1,17 \text{ В}$ и $E^{\circ} = 1,51 \text{ В}$. Коэффициенты активности ионов принять равными единице.

Решение. Как и в разобранный выше примере 2, можно записать



$$E = E_1^{\circ} + (0,059/5) \lg [a(\text{MnO}_4^-)a(\text{H}^+)^8/a(\text{Mn}^{2+})].$$

Поскольку

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg a(\text{H}^+), \text{ то выразим } \lg a(\text{H}^+) \text{ из}$$

написанного выше уравнения для реального ОВ-потенциала:

$$5(E - E^\circ)/0,059 = \lg [a(\text{MnO}_4^-)/a(\text{Mn}^{2+})] + \lg a(\text{H}^+)^8,$$

$$8 \lg a(\text{H}^+) = 5(E - E^\circ)/0,059 - \lg [a(\text{MnO}_4^-)/a(\text{Mn}^{2+})],$$

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\{\lg [a(\text{MnO}_4^-)/a(\text{Mn}^{2+})] - 5(E - E^\circ)/0,059\}/8.$$

Для вычисления значения pH по этому уравнению необходимо найти отношение активностей $a(\text{MnO}_4^-)/a(\text{Mn}^{2+})$. Поскольку по условию коэффициенты активности ионов равны 1, то активности ионов

в растворе равны их концентрации:

$$a(\text{MnO}_4^-) = c(\text{MnO}_4^-),$$

$$a(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{Mn}^{2+}).$$

$$a(\text{MnO}_4^-)/a(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{MnO}_4^-)/c(\text{Mn}^{2+}).$$

Поэтому

Рассчитаем концентрации $c(\text{MnO}_4^-)$ и $c(\text{Mn}^{2+})$. Так как исходные растворы KMnO_4 и MnSO_4 смешаны в соотношении 4:1, то очевидно, что

$$\begin{aligned} c(\text{MnO}_4^-) &= c(\text{KMnO}_4) = 4c'(\text{KMnO}_4)/(4 + 1) = \\ &= 0,8c'(\text{KMnO}_4) = 0,080 \text{ моль/л}; \end{aligned}$$

$$c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{MnSO}_4) = c'(\text{MnSO}_4)/(4 + 1) = 0,2c'(\text{MnSO}_4) = 0,080 \text{ моль/л};$$

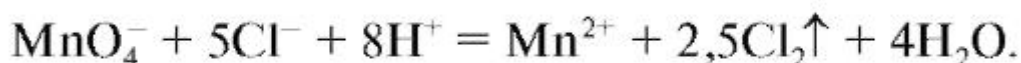
$$c(\text{MnO}_4^-)/c(\text{Mn}^{2+}) = 1.$$

Окончательно имеем:

$$\text{pH} = [\lg 1 - 5(1,17 - 1,51)/0,059]/8 = 3,60.$$

5. Покажите, можно ли в стандартных состояниях веществ окислить хлорид-ионы Cl^- перманганат-ионами MnO_4^- в кислой среде при комнатной температуре. Стандартные ОВ-потенциалы редокс-пар $\text{MnO}_4^-/\text{H}^+ | \text{Mn}^{2+}$ и $\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$ равны соответственно 1,51 и 1,36 В.

Решение. Реакцию окисления хлорид-ионов перманганат-ионами в кислой среде можно записать в виде:



Чтобы эта реакция протекала в прямом направлении, потенциал реакции (ее ЭДС) должен быть положителен. В рассматриваемом случае все реагенты находятся в стандартных состояниях, поэтому потенциал реакции равен ее стандартному потенциалу (стандартной ЭДС) E° . Согласно (6.6) для стандартного потенциала рассматриваемой

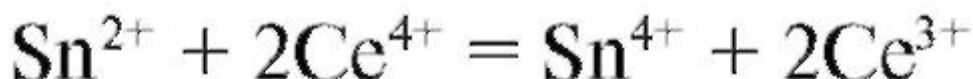
реакции имеем
соответственно стандартные потенциалы редокс-пар

$$E^{\circ} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ}, \text{ где } E_1^{\circ} \text{ и } E_2^{\circ} -$$

$$\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ | \text{Mn}^{2+} \text{ и } \text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$$

Подставляя в это уравнение числовые значения стандартных потенциалов обеих редокс-пар, получаем:

8. Рассчитайте константу равновесия K реакции



протекающей в водном растворе при комнатной температуре. Стандартные ОВ-потенциалы редокс-пар $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$ и $\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}$ при комнатной температуре соответственно равны 1,77 и 0,15 В.

Решение. Согласно уравнению (6.14") для десятичного логарифма константы равновесия имеем: $\lg K = nE^{\circ}/0,059$, где n - число электронов, принимающих участие в данной ОВ-реакции, E° - стандартная ЭДС (стандартный потенциал) этой реакции, равная в данном случае $E^{\circ} = 1,77 - 0,15 = 1,62$ В. Подставляя это значение E° в выражение для $\lg K$ и учитывая, что $n = 2$, получаем:

$$\lg K = 2 \cdot 1,62/0,059 = 54,915, K = 8,2 \cdot 10^{53}.$$

9. Оцените полноту окисления железа(II) при комнатной температуре двумя разными окислителями: раствором сульфата церия(IV) и раствором азотной кислоты HNO_3 . Стандартные ОВ потенциалы редокс-пар $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$; $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ и $\text{NO}_3^-, \text{H}^+ | \text{NO}$ равны соответственно 1,77, 0,77 и 0,96 В при комнатной температуре.

Решение. Полноту окисления железа(II) в двух рассматриваемых реакциях



можно оценить, сравнивая константы равновесия этих реакций K_1 и K_2 . В соответствии с уравнением (6.14") эти константы равны:

$$\lg K_1 = 1 \cdot (1,77 - 0,77)/0,059 = 16,95;$$

$$K_1 = 8,9 \cdot 10^{16},$$

$$\lg K_2 = 3 \cdot (0,96 - 0,77)/0,059 = 9,66;$$

$$K_2 = 4,6 \cdot 10^9.$$

$$\text{Отношение } K_1/K_2 = 8,9 \cdot 10^{16}/4,6 \cdot 10^9 = 1,9 \cdot 10^7.$$

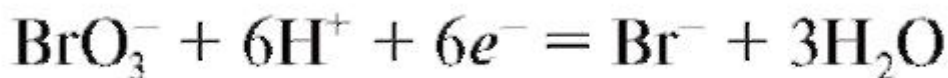
Таким образом, сульфат церия(IV) полнее окисляет железо(II), чем азотная кислота.

6.7.2. Задачи

1. Рассчитайте ОВ-потенциал редокс-пары $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ при комнатной температуре при следующих условиях: а) активности окисленной и восстановленной форм равны: $a(\text{Fe}^{3+}) = a(\text{Fe}^{2+})$; б) отношение активностей $a(\text{Fe}^{3+}) : a(\text{Fe}^{2+}) = 10$; в) отношение активностей $a(\text{Fe}^{3+}) : a(\text{Fe}^{2+}) = 0,1$. Стандартный ОВ-потенциал данной редокс-пары при комнатной температуре равен $E^{\circ} = 0,771$ В. *Ответ:* 0,771; 0,830; 0,712 В.

2. Определите ОВ-потенциал редокс-пары $\text{BrO}_3^-/\text{H}^+ \mid \text{Br}^-$, если концентрации $c(\text{BrO}_3^-) = c(\text{Br}^-) = c(\text{H}^+) = 0,01$ моль/л, а стандартный

ОВ-потенциал этой редокс-пары при комнатной температуре $E^\circ = 0,45$ В. ОВ-полуреакция может быть представлена в виде:



Коэффициенты активности ионов принять равными единице. *Ответ:* 1,33 В.

3. Рассчитайте ОВ-потенциал редокс-пары $\text{IO}_3^-/\text{H}^+ \mid \text{I}^-$ в водном растворе, для которого $\text{pH} = 2$, а активности окисленной и восстановленной форм равны $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л соответственно. Стандартный ОВ-потенциал данной редокс-пары при комнатной температуре равен 1,08 В; число электронов, принимающих участие в ОВ-процессе, равно $n = 6$. *Ответ:* 0,94 В.

4. Как изменится ОВ-потенциал электрода, погруженного в раствор, содержащий хлорат-ионы ClO_3^- и хлорид-ионы Cl^- при их одинаковых активностях, если pH этого раствора уменьшить от 5 до 1? Стандартный ОВ-потенциал редокс-пары $\text{ClO}_3^-/\text{H}^+ \mid \text{Cl}^-$ при комнатной температуре равен $E^\circ = 1,45$ В; $n = 6$. *Ответ:* потенциал возрастет на 0,24 В.

5. Рассчитайте ОВ-потенциал редокс-пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{H}^+ \mid \text{Cr}^{3+}$ в растворе, полученном при смешивании 100 мл раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с концентрацией $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,10$ моль/л, 50 мл раствора хлорида хрома CrCl_3 с концентрацией $c(\text{CrCl}_3) = 0,10$ моль/л и 100 мл раствора серной кислоты H_2SO_4 с концентрацией $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,125$ моль/л. Коэффициенты активности ионов принять равными единице. Стандартный ОВ-потенциал редокс-пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{H}^+ \mid \text{Cr}^{3+}$ при комнатной температуре равен $E^\circ = 1,33$ В; $n = 6$. *Ответ:* 1,21 В.

6. В 200 мл раствора серной кислоты с концентрацией 0,028 моль/л растворили 0,400 г сульфата железа(II) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и 0,304 г сульфата железа(II) FeSO_4 . Определите, чему равен ОВ-потенциал редокс-пары $\text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}^{2+}$ в полученном растворе с учетом ионной силы раствора (коэффициенты активности ионов не равны нулю). Стандартный ОВ-потенциал указанной редокс-пары при комнатной температуре равен 0,771 В. *Ответ:* 0,74 В.

7. Реальный ОВ-потенциал редокс-пары $\text{Sn}^{4+} \mid \text{Sn}^{2+}$ при комнатной температуре равен 0,20 В. Рассчитайте, чему равно отношение активностей окисленной и восстановленной форм $a(\text{Sn}^{4+})/a(\text{Sn}^{2+})$ в данном растворе. Стандартный ОВ-потенциал указанной редокс-пары при комнатной температуре равен $E^\circ = 0,15$ В. *Ответ:* 50.

8. При каком значении pH водного раствора реальный ОВ-потенциал редокс-пары

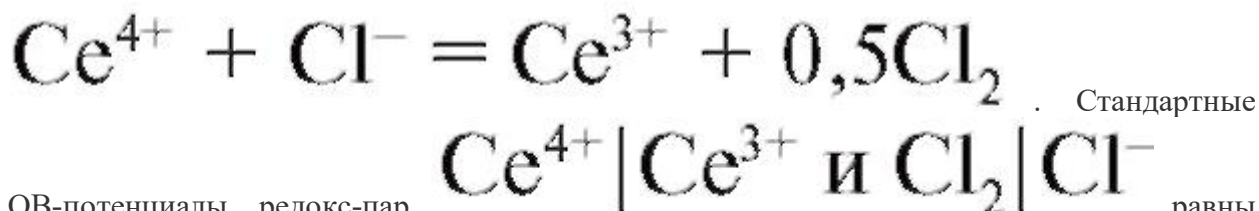


в кислой среде составляет $E = 1,28$ В при комнатной температуре, если активности окисленной и восстановленной форм одинаковы

$$a(\text{BrO}_3^-) = a(\text{Br}^-)$$

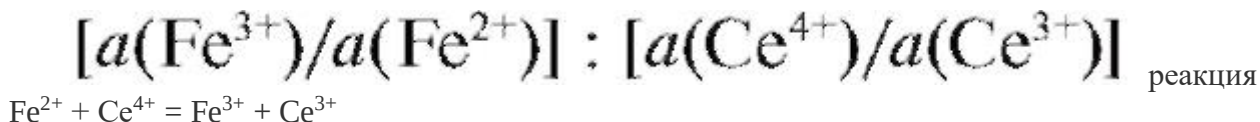
. Стандартный ОВ потенциал данной редокс-пары равен $E^\circ = 1,45$ В при комнатной температуре; $n = 6$. *Ответ:* 2,88.

9. Покажите, можно ли в стандартных состояниях веществ осуществить при комнатной температуре реакцию окисления хлоридионов Cr ионами церия(IV):

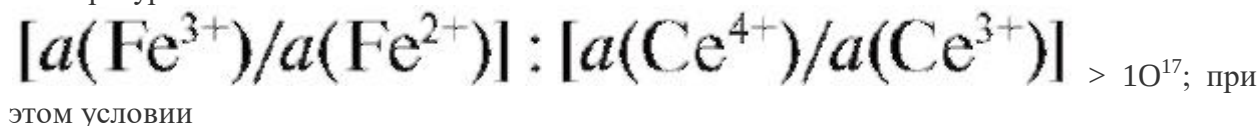


ОВ-потенциалы редокс-пар соответственно $E_1^0 = 1,77 \text{ В}$ и $E_2^0 = 1,36 \text{ В}$ при комнатной температуре. *Ответ:* можно, так как ЭДС реакции положительная.

10. Покажите, при каком отношении активностей реагентов

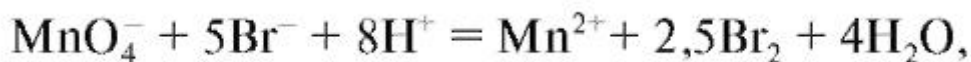


будет протекать в обратном направлении при комнатной температуре. Стандартные ОВ-потенциалы редокс-пар $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$ равны соответственно 0,77 и 1,77 В при комнатной температуре. *Ответ:*

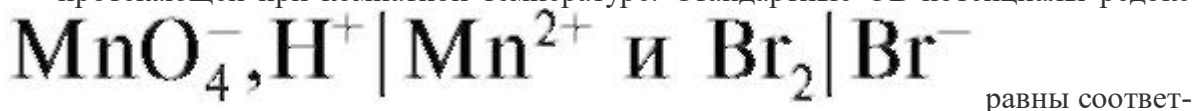


реальный ОВ-потенциал редокс-пары $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ будет больше реального ОВ-потенциала редокс-пары $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$.

11. Рассчитайте константу равновесия реакции



протекающей при комнатной температуре. Стандартные ОВ-потенциалы редокс-пар



ственно 1,51 и 1,087 В при комнатной температуре. *Ответ:* $7 \cdot 10^{35}$.

12. Рассчитайте константу равновесия реакции



при комнатной температуре. Стандартные ОВ-потенциалы редокс-пар $\text{I}_2 | \text{I}^-$ и $\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{H}_2\text{O}$ равны при комнатной температуре 0,621 и 1,77 В соответственно. *Ответ:* 10^{39} .

ГЛАВА 7. РАВНОВЕСИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И ИХ РОЛЬ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (В АНАЛИТИКЕ)

И дик и чуден был вокруг весь божий мир...

М.Ю. Лермонтов (1814-1841) «Демон»

7.1. ВВЕДЕНИЕ

комплексные (координационные) соединения широко распространены в живой и неживой природе, применяются в промышленности, сельском хозяйстве, науке, медицине. Так, хлорофилл - это комплексное соединение магния с порфиринами, гемоглобин содержит комплекс железа(II) с порфириновыми циклами. Многочисленные минералы, как правило, представляют собой координационные соединения металлов. Значительное число лекарственных препаратов содержит комплексы металлов в качестве фармакологически активных веществ, например инсулин (комплекс цинка), витамин В₁₂ (комплекс кобальта), платинол (комплекс платины) и т.д. В широком смысле слова почти все соединения металлов можно считать комплексными соединениями.

Часто при получении лекарственных препаратов на основе фармакологически активных комплексных соединений удается понизить токсичность как металла, так и лигандов, связанных в комплексе, и модифицировать в желаемом направлении их биологическую активность. Так, весьма ядовитый цианид калия теряет свою токсичность при связывании в ферроцианид (желтая кровяная соль) или в феррицианид (красная кровяная соль) калия.

От координационных (комплексных) соединений металлов следует отличать *молекулярные комплексы* -соединения, образованные нейтральными молекулами, обычно не содержащими металлы, например бензола с йодом, хинона с гидрохиноном и т.п.

Основателем координационной теории комплексных соединений является швейцарский химик Альфред Вернер (1866-1919); за работы в этой области ему в 1913 г. присуждена Нобелевская премия.

Название «комплексное соединение» впервые, по-видимому, встречается у немецкого химика В. Оствальда (1853_1932).

7.2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА комплексНЫХ (КООРДИНАЦИОННЫХ) СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Затруднительно дать исчерпывающее и безукоризненное определение комплексного соединения, несмотря на неоднократно предпринимавшиеся попытки. По словам известного русского ученого в области координационной химии Ю.Н. Кукушкина, «Наиболее лаконичное определение комплексных (координационных) соединений, хотя и не охватывающее всего их многообразия, следующее - это соединения, образованные из простых, способных к самостоятельному существованию»¹.

комплексные (координационные) соединения образуют как металлы, так и неметаллы. В аналитической химии чаще всего используют *комплексные соединения металлов (координационные соединения металлов)*, поэтому в данной главе будем рассматривать в основном именно эти соединения.

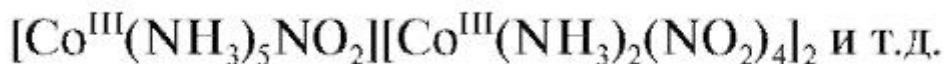
комплексное соединение (или сокращенно *комплекс*) состоит из атома *металла-комплексообразователя* М, с которым связаны *лиганды* (старое название - *адденды*) L. Атом М и лиганды L образуют *внутреннюю сферу* комплекса (или *внутреннюю координационную сферу* комплекса). Эта внутренняя сфера комплекса обычно при написании формулы соединения заключается в квадратные скобки. Лигандами могут быть нейтральные молекулы (обычно - основного характера), отрицательно заряженные анионы (*ацидогруппы*). *Простые* положительно заряженные катионы в роли лигандов не выступают. Если внутренняя сфера комплекса несет отрицательный или положительный заряд, то для компенсации этого заряда (все индивидуальные соединения в обычных условиях - электронейтральные) необходимы ионы, образующие *внешнюю сферу*. Во внешней сфере могут находиться не только ионы, но и нейтральные молекулы, очень часто - молекулы воды (в том числе так называемая кристаллизационная вода).

¹ Соросовский образовательный журнал. - 1997. - № 12. - С. 59-64.

а) Рассмотрим комплекс состава $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ - тригидрат гексацианоферрата(II) калия (ферроцианид калия, желтая кровяная соль). Здесь в роли атома металла-комплексобразователя выступает железо(II), в роли лигандов - цианогруппы CN^- . Железо(II) и шесть цианогрупп образуют внутреннюю координационную сферу комплекса, что в написанной выше химической формуле соединения обозначено квадратными скобками. Во внешней сфере в данном случае находятся четыре катиона калия K^+ (они компенсируют отрицательный заряд внутренней сферы $[Fe(CN)_6]^{4-}$) и три молекулы воды.

б) В комплексах платины(II) $m/?aHc-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $K_2[PtCl_4]$ и $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ в первом соединении внешняя сфера отсутствует, поскольку внутренняя сфера комплекса электрически нейтральна. Во втором соединении во внешней сфере находятся два катиона калия K^+ , поскольку внутренняя сфера $[PtCl_4]^{2-}$ несет отрицательный заряд. В третьем соединении во внешней сфере имеются два хлорид-иона Cl^- , так как внутренняя сфера комплекса $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ заряжена положительно.

Иногда в роли внешней сферы одного комплекса выступает внутренняя сфера другого комплекса, например в соединениях состава:



Нейтральные молекулы (но не ионы!), находящиеся во внешней сфере, называют (за исключением молекул воды или другого растворителя) *клатратными* молекулами, а сами такие соединения - *клатратными* соединениями (*соединениями включения*).

Так, например, в комплексе никеля(II) состава $NiI_2 \cdot 10A$, где A - молекула карбамида $OC(NH_2)_2$, имеются десять молекул карбамида, однако только шесть из них входят во внутреннюю сферу комплекса. Четыре остальные молекулы карбамида и два иодид-иона образуют внешнюю сферу. Эти четыре молекулы карбамида являются клатратными молекулами. Состав комплекса в целом можно представить следующим образом: $[NiA_6]I_2 \cdot 4A$. Данный комплекс относится к числу клатратных соединений.

Заметим, что иногда клатратные соединения рассматривают по-иному.

Лиганд L образует с металлом-комплексобразователем M координационную связь различной химической природы (ионная, ковалентная, полярная; по происхождению - донорно-акцепторная, дативная). Координационная связь может быть ординарной (ординарной), двойной, тройной.

В комплексных соединениях, содержащих во внутренней сфере два центральных атома металла-комплексобразователя, возможно в некоторых случаях существование и

четверной связи (одна σ -связь, две π -связи и одна δ -связь - «дельта-связь»), например, между двумя атомами рения в комплексе



Наличие чет-

верной связи объясняется участием в ней валентных d - или даже f -электронов, что невозможно для органических соединений со связями углерод-углерод (только одинарные, двойные или тройные связи).

В дальнейшем координационную связь металл-нейтральный лиганд будем обозначать стрелкой, направленной от лиганда к металлу: $M \leftarrow L$, например, $Ag \leftarrow NH_3, H_2O \rightarrow Co, Pt \leftarrow P(CH_3)_3$ и т.д.

Координационную связь металл-ацидогруппа будем обозначать чертой (без указания или с указанием зарядов): $M-L$, например $Fe-CN$, $Ag-S_2O_3$, Sb^V-Cl и т.д.

Заметим, что иногда под координационной связью подразумевают только донорно-акцепторную связь: $M \leftarrow L$. Однако подобные терминологические разночтения обычно не приводят к недоразумениям, если ясно, о чем идет речь.

Координационное число центрального атома металла - это число координационных связей, образуемых атомом металла-комплексобразователя с лигандами. Координационное число может иметь значения 2; 3; 4; 5; 6 и т.д. вплоть до 12 (например, для некоторых соединений редкоземельных металлов). Наиболее часто встречаются координационные числа 2; 4; 6. Координационные числа выше 8 встречаются реже.

Как правило, координационное число атома металла не совпадает с его степенью окисления: обычно координационное число атома металла выше его степени окисления.

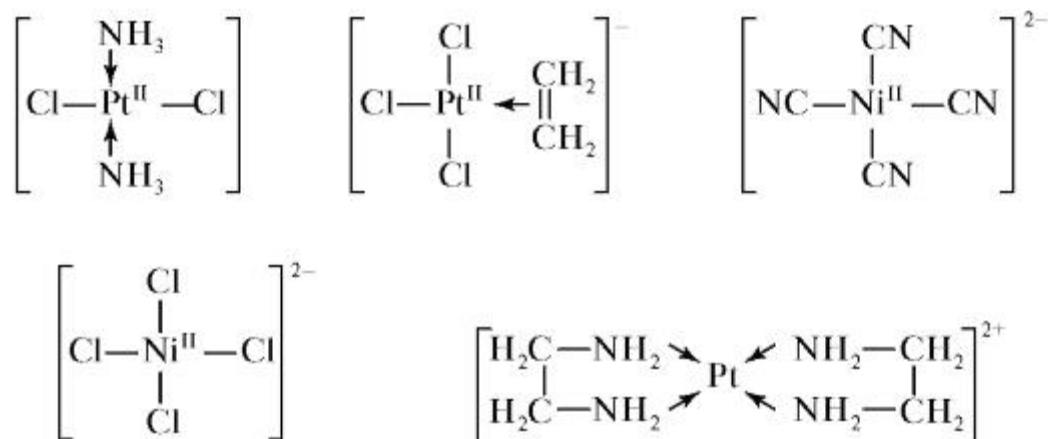
комплексы металлов с разными координационными числами: а) координационное число 2:



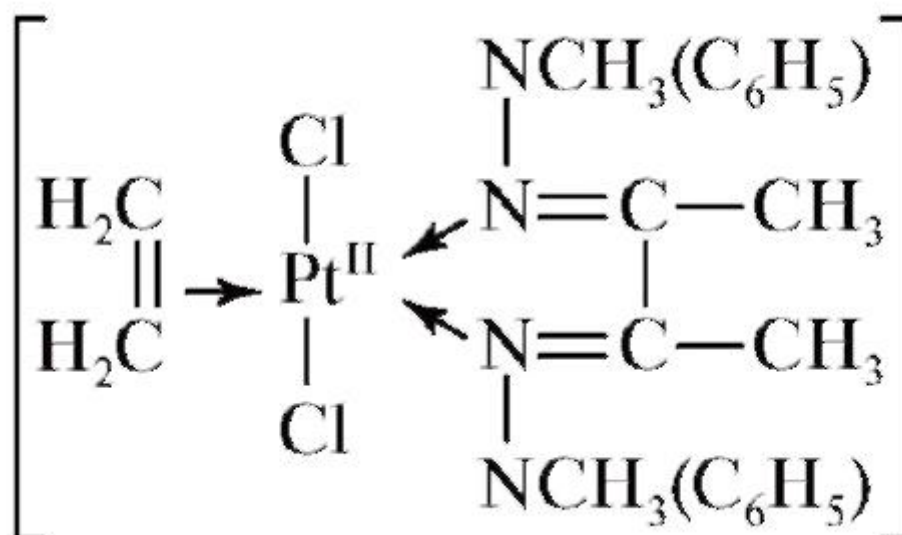
б) координационное число 3:



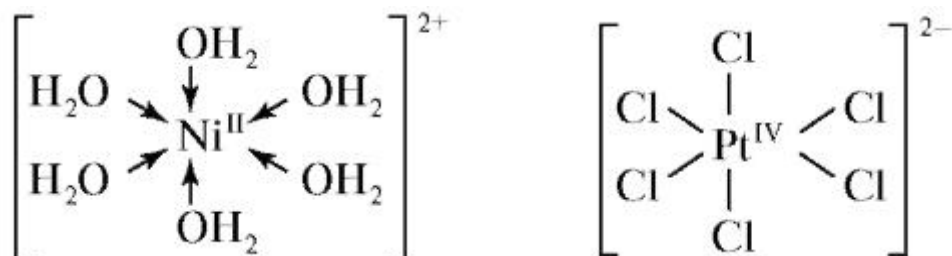
в) координационное число 4:



г) координационное число 5:

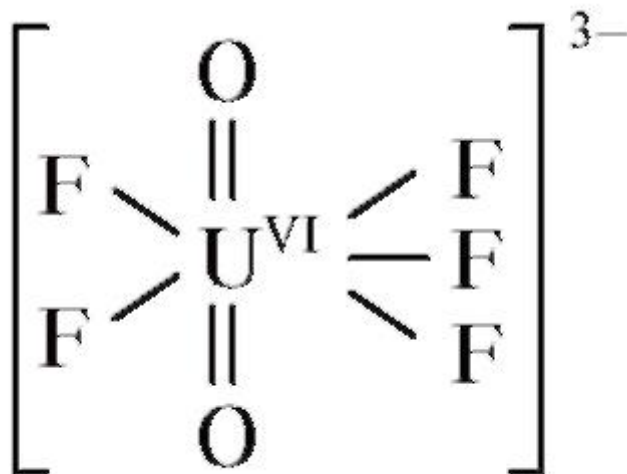


д) координационное число 6:



е) координационное число 7. В комплексе уранила (т.е. содержащем уранильную группу UO_2^{2+}) состава $\text{K}_3[\text{UO}_2\text{F}_5]$ атом урана(VI) имеет

координационное число, равное 7 - пять координационных мест занимают фторолиганды и два - атомы кислорода уранильной группы:

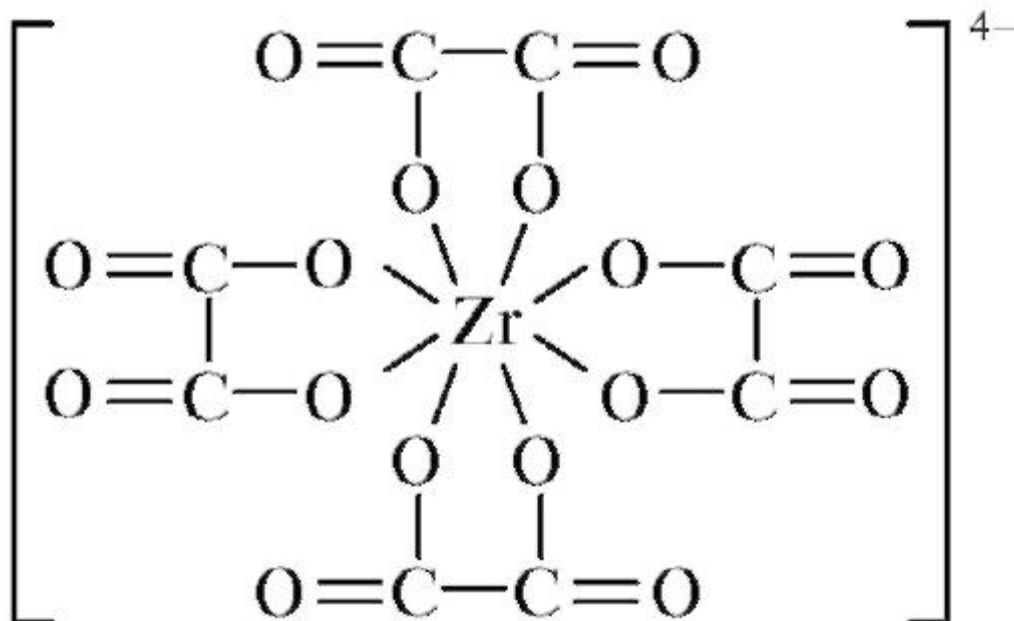


ж) координационное число 8. В комплексном анионе $[\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ атом циркония(IV) окружен восемью атомами кислорода четырех оксалатогрупп, что *схематически* можно

изобразить

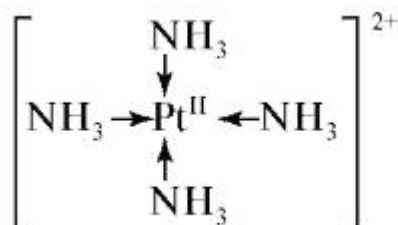
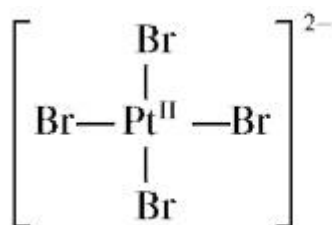
следующим

образом:

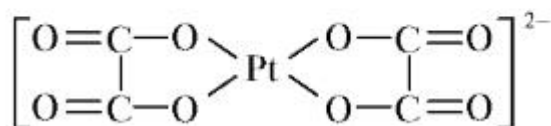
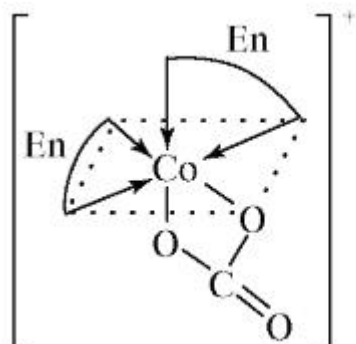


Число координационных связей, образуемых одним и тем же лигандом с одним атомом металла-комплексобразователя, называется *дентатностью* (старое название - *координационная емкость*). Лиганды могут быть *монодентатными* и *полидентатными* (би-, три-, тетра-, пента-, гексадентатными).

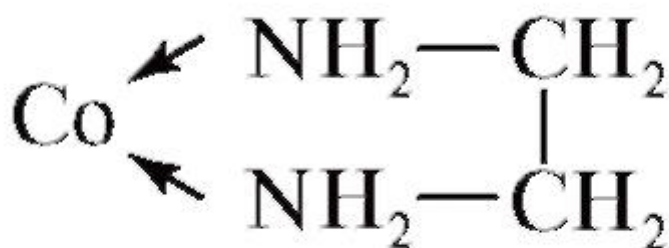
К *монодентатным* лигандам относятся анионы F^- , Cl^- , Br^- , I^- , H^- , CN^- , NO_2^- , SCN^- и т.д., нейтральные молекулы, имеющие только один донорный атом - аммиак NH_3 , амины, например первичные RNH_2 (R - органический радикал), молекулы воды и т.д. Они обычно образуют только одну координационную связь (если исключить из рассмотрения возможность образования *мостиковых* связей между двумя атомами металла). Связи с монодентатными лигандами осуществляются, например, в следующих комплексных ионах квадратного строения:



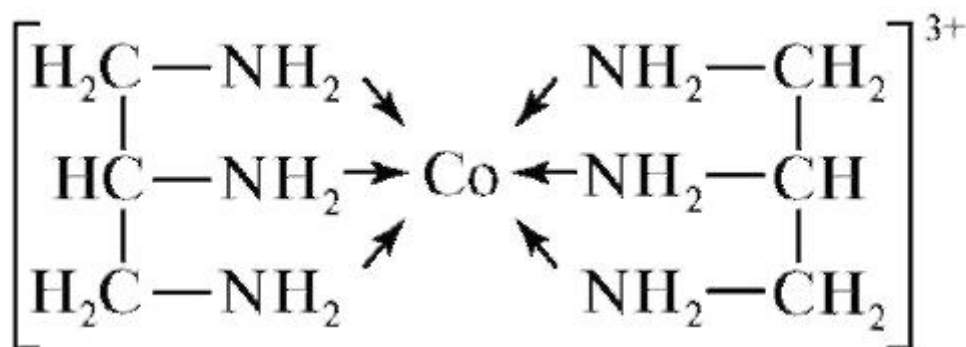
Бидентатные лиганды функционируют, например, в комплексе кобальта(III) $[\text{CoEn}_2\text{CO}_3]^+$ октаэдрического строения и в комплексе платины(II) $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ квадратной конфигурации (En - сокращенное обозначение молекулы этилендиамина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$):



Здесь каждая из двух молекул этилендиамина реализует бидентатную координацию в металлоцикле



К *тридентатным* лигандам относится, например, триаминопропан $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ в комплексе кобальта(II)



Триидентатную координацию могут осуществлять также диэтилентриамин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (через три донорных атома азота), анион иминодиуксусной кислоты $\text{OOCCH}_2\text{-NH-CH}_2\text{COO}$ (координируется к атому металла через атом азота и через два отрицательно заряженных атома кислорода каждой из карбоксильных групп) и другие лиганды.

К лигандам, которые могут реализовать *тетраидентатную* координацию, относятся триэтилететрамин $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (может координироваться через все четыре атома азота), анион нитрилтриуксусной кислоты $\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_3^{3-}$ (может

связываться с атомом металла-комплексобразователя через атом азота и через три отрицательно заряженных атома кислорода каждой карбоксильной группы), триаминотриэтиламин $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ (способен координироваться через все четыре атома азота) и другие лиганды, в основном - молекулы органических соединений или их анионы.

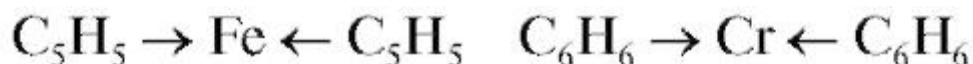
Пентаидентатную координацию может осуществлять анион этилендиаминтриуксусной кислоты $\text{OOCCH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$, который способен образовывать пять координационных связей - через два атома азота и через три (отрицательно заряженных) атома кислорода каждой карбоксильной группы.

В роли *гексаидентатного* лиганда может выступать, например, анион этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУК) $(\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$, который способен координироваться через два атома азота и через четыре (отрицательно заряженных) атома кислорода каждой из карбоксильных групп.

Полиидентатные лиганды не обязательно должны реализовать свою максимальную дентатность. Они могут занимать и меньшее число координационных мест по сравнению с максимально возможным.

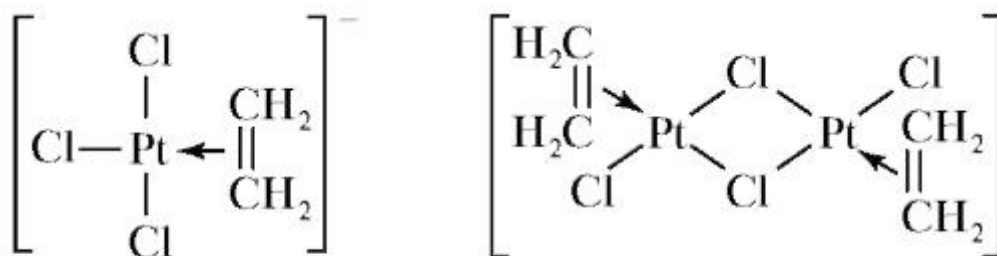
Иногда понятия координационного числа центрального атома М или дентатности лиганда формально становятся неопределенными, например, в ферроцене $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ - ди-

π -циклопентадиенилжелезе (C_5H_5 - циклопентадиенил, т.е. однократно депротонированная молекула циклопентадиена C_5H_6), в дибензолхроме $Cr(C_6H_6)_2$:



Здесь атом металла (железа или хрома) связан не с каким-то определенным донорным атомом лиганда, а целиком со всем лигандом - циклопентадиенилом C_5H_5 или молекулой бензола C_6H_6 . Соединения подобного типа называют *сэндвичевыми* соединениями или *ароматическими комплексами металлов* (если лиганд - ароматическое соединение). Они представляют собой частный случай π -комплексов. К последним относят координационные соединения металлов с лигандами, имеющими ненасыщенные (двойные или тройные) связи, причем эти связи и играют роль донорных центров. Хрестоматийный пример - соль Цейзе состава $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] \cdot H_2O$, во внутренней сфере которой ненасыщенная молекула этилена C_2H_4 связана с атомом платины(II) за счет

π -электронного облака двойной связи $C=C$, как показано ниже в формуле (I):



(I)

(II)

Другим примером π -комплексов может служить соединение платины(II), схематически представленное формулой (II).

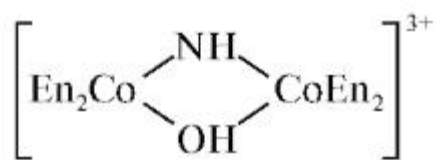
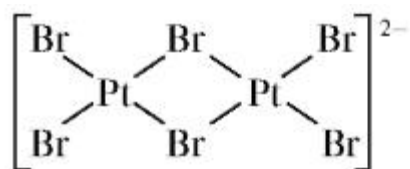
Комплексные соединения могут быть *катионного, анионного типа* и *комплексами-неэлектролитами* (точнее - слабыми электролитами). Внутренняя сфера комплексов катионного типа несет положительный заряд, например: $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[PtEn_2]^{2+}$, $[Co(NCS)_2En_2]^+$.

Внутренняя сфера комплексов анионного типа несет отрицательный заряд, например: $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, $[Sb(OH)_6]^-$, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, $[HgI_4]^{2-}$, $[Cu(NO_2)_6]^{4-}$ и т.д.

Внутренняя сфера комплексов-неэлектролитов не несет никакого электрического заряда, например: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[Ni(ДМГ)_2]$, где ДМГ - молекула диметилглиоксима ($H_3CC=NOH$), $[ZnL_2]$, где HL - молекула 8-оксихинолина, и т.д.

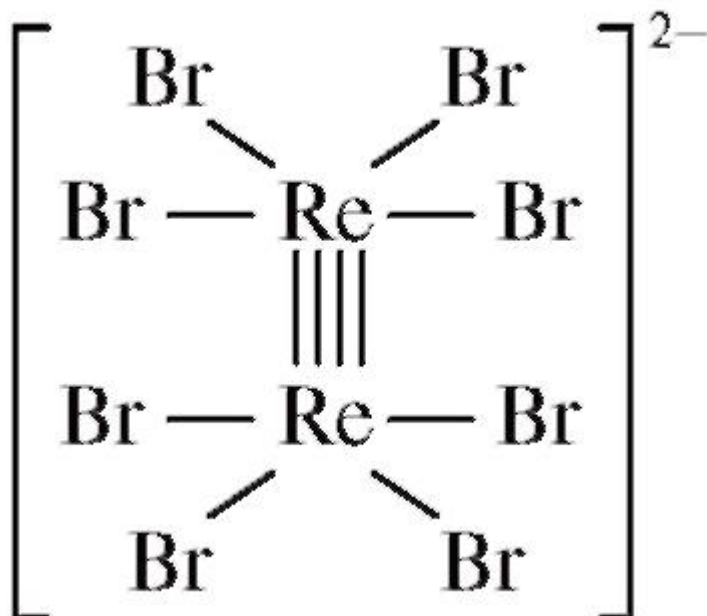
Если комплекс содержит только один атом металла-комплексообразователя, то он называется *однойдерным (монойдерным)*. Если он содержит два или более атомов металла-комплексообразователя, то он называется *многоядерным* или *полиядерным* (биядерным, триядерным и т.д.). Так, например, комплекс $[PdCl_4]^{2-}$, имеющий только один атом палладия(II), является однойдерным, а комплекс платины $[Pt_2(NH_3)_2Cl_4]$, содержащий два атома платины(II), - биядерным.

К многоядерным комплексам относятся также следующие соединения: биядерные комплекс платины(II) анионного типа и комплекс кобальта(III) катионного типа:



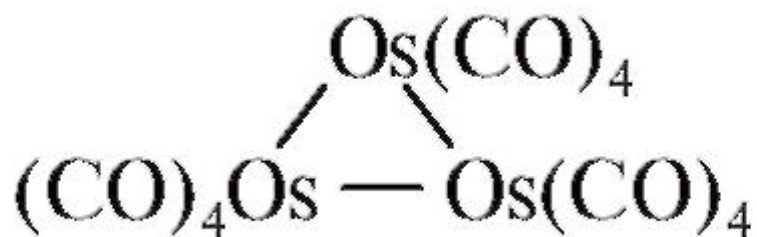
где En - молекула этилендиамина;

двухъядерный комплекс рения анионного типа:



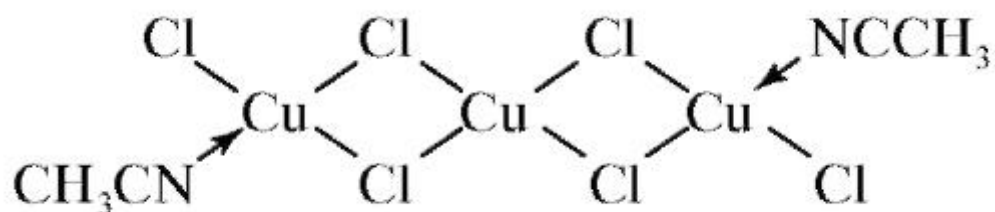
со связью рений-рений; кратность этой связи, как считают, равна четырем;

трехъядерный нейтральный карбонильный комплекс осмия:



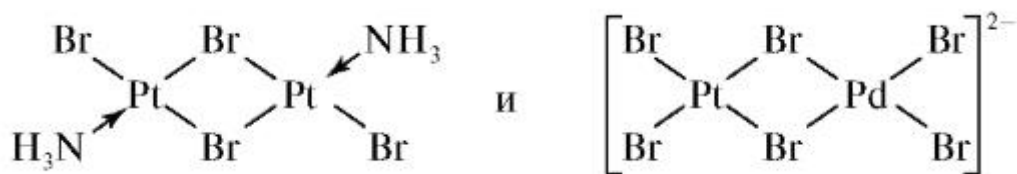
со связями осмий-осмий;

трехъядерный нейтральный комплекс меди(II):



Если полиядерные комплексы содержат атомы металла одинаковой химической природы, то они называются *гомометаллическими*. Если же в полиядерном комплексе

имеются атомы металла-комплексобразователя разной химической природы, то такие комплексы называются *гетерометаллическими*. Так, из двух биядерных комплексов



первый является гомометаллическим (оба атома металла - атомы платины(II)), а второй - гетерометаллическим (содержит один атом платины и один атом палладия).

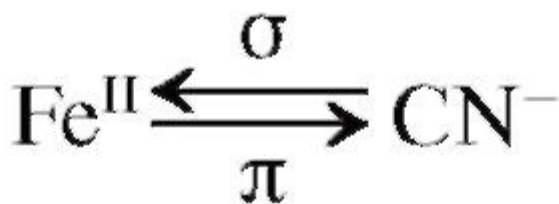
Если лиганд связан в полиядерном комплексе одновременно с двумя или тремя атомами металла, то такой лиганд называется *мостиковым*, как, например, два хлоролиганда и два бромолганда в вышеуказанных биядерных комплексах. В многоядерных комплексах могут

осуществляться также связи металл-металл. Если связей металл-металл достаточно много (обычно - больше трех), то такие комплексы называются *кластерными соединениями* или *кластерами* (слово «кластер» в переводе на русский язык означает «рой», «скопление», «гроздь»).

Координационная связь металл-лиганд, как уже отмечалось, может быть одинарной (ординарной), двойной, тройной (и даже четверной связью металл-металл в некоторых комплексах). Так, в тетрааммиачном комплексе меди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ имеются четыре полярные ковалентные одинарные координационные связи, донорно-акцепторные по

происхождению: $\text{Cu}^{II} \leftarrow \text{NH}_3$. Каждая такая координационная связь медь(II)-аммиак образуется за счет оттягивания «свободной» электронной пары от молекулы аммиака на пустую атомную орбиталь меди(II), что в записи химической формулы обозначается стрелкой, направленной от донора к акцептору. Донором электронной пары, таким образом, является молекула аммиака, акцептором электронной пары - медь(II). В результате обобществления электронных пар и образуются четыре координационные связи медь(II)-аммиак.

В комплексном ферроцианид-ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ имеются шесть координационных связей железо(II)-цианогруппа, которые можно условно обозначить следующим образом:



Эти координационные связи - двойные ковалентные (полярные), состоящие из одного донорно-акцепторного σ -компонента и одного дативного π -компонента. Механизм образования этой связи приближенно можно представить следующим образом.

Цианид-ион CN^- имеет «свободную» электронную пару, которая оттягивается при комплексообразовании к атому железа(II), в результате чего возникает σ -донорно-акцепторная (от лиганда к металлу) составляющая координационной связи. Кроме того, атом железа(II) с d-электронной конфигурацией $3d^6$ может донировать d-электроны на

пустую (разрыхляющую) молекулярную π -орбиталь цианогруппы, в результате чего

возникает **π**-дативная (от металла к лиганду) составляющая координационной связи. В итоге обобществления электронов как лиганда (цианогруппа), так и металла (железо(II)) образуется двойная ковалентная полярная координационная связь железо(II)цианогруппа. Вследствие всех этих перераспределений электронной плотности в шести координационных связях железо(II)-цианогрупп-

па положительный заряд на атоме железа(II) уже не равен двум, а отрицательный заряд на цианогруппе также уже не равен минус единице. Другими словами, в действительности в ферроцианид-ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ нет ни катиона Fe^{2+} , ни анионов CN^- , а существует устойчивая группировка связанных между собой металла-комплексобразователя и лигандов.

Аналогичная картина характерна и для большинства других комплексов металлов, в которых многозарядные катионы металлов в действительности не существуют, поскольку комплекс состоит не из «чистых» ионов, а из центрального атома металла и лигандов, обобществивших свои электроны. Поэтому, говоря о координационных соединениях металлов, правильнее называть металл-комплексобразователь не ионом, а указывать его состояние (степень) окисления, например: железо(II), а не ион Fe^{2+} ; серебро(I), а не катион Ag^+ ; олово(IV), а не катион Sn^{4+} ; висмут(III), а не ион Bi^{3+} и т.д. Также предпочтительно называть формально отрицательно заряженные лиганды, *находящиеся во внутренней сфере комплекса*, не анионами (ионами), а соответствующими ацидогруппами, например: цианогруппа, а не цианид-ион CN^- ; нитрогруппа, а не нитрит-ион NO_2^- ; хлоролиганд, а не хлорид-ион Cl^- и т.д.

Вообще, как правило, эффективный положительный заряд на центральном атоме металла-комплексобразователя меньше его степени окисления.

Отметим, что сказанное относится к *частицам внутренней координационной сферы*. Во внешней же сфере присутствуют катионы или анионы с зарядами, соответствующими их ионному состоянию. Например, в комплексе $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ во внешней сфере имеются четыре катиона калия K^+ . Во внешней сфере комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ находится хлорид-ион Cl^- и т.д.

Проведенное выше краткое рассмотрение природы координационной связи является упрощенным и лишь в качественной форме отражает реальную картину. Наиболее распространены три подхода к пониманию природы химической связи в координационных соединениях металлов: теория кристаллического поля, метод валентных связей и теория молекулярных орбиталей.

В комплексах металлов возможна стабилизация «необычных» валентных состояний центрального атома металла, которые не встречаются в «простых» соединениях тех же металлов: нулевые, низкие, высокие положительные степени окисления или даже *отрицательные*

валентные состояния (анионы) металла. Чаще всего стабилизация нетипичных валентных состояний металла наблюдается в карбонильных (лиганды - молекулы оксида углерода CO), цианидных (лиганды - цианогруппы CN^-), фторидных (лиганды - анионы F^-) и в некоторых других комплексах, содержащих лиганды, способные как донировать, так и акцептировать электронную плотность при образовании координационных связей. Так, например, в карбонильных комплексах $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$, $[\text{Mo}(\text{CO})_5]^{2-}$, $[\text{W}(\text{CO})_5]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ присутствуют атомы металлов в валентных состояниях соответственно хром(2-), молибден(2-), вольфрам(2-), железо(2-), кобальт(1-). В комплексах $[\text{PtF}_6]^-$, $[\text{NiF}_6]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$, $[\text{CuF}_6]^{3-}$, $[\text{AgF}_4]^-$ проявляется нетипичное состояние окисления - соответственно платина(V), никель(IV), никель(I), никель(0), медь(III), серебро(III). В

некоторых кристаллических комплексных соединениях щелочных металлов с краун-эфирами обнаружены анионы щелочных металлов, например анион натрия Na^+ .

Известно большое число других комплексов, в которых центральный атом металла существует в нетипичных состояниях окисления. Наиболее удовлетворительное объяснение природы стабилизации нетипичных валентных состояний дается в рамках метода молекулярных орбиталей.

Геометрическая конфигурация (пространственное строение) внутренней сферы комплексов бывает различной: линейная, треугольная, квадратная, тетраэдрическая, октаэдрическая, пирамидальная, бипирамидальная и т.д., в зависимости от природы центрального атома металла, лигандов, внешнесферного окружения. Структура комплексов экспериментально чаще всего устанавливается рентгеноструктурным и спектральными методами.

7.3. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ комплексНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ И НЕСТОЙКОСТИ комплексов

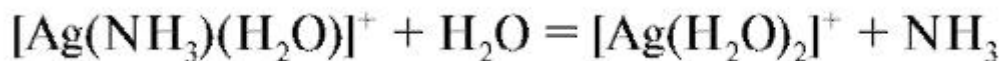
комплексные соединения катионного и анионного типа чаще всего растворимы в воде. В их водных растворах устанавливаются химические равновесия, иногда - довольно сложные. комплексные электролиты, как правило, малорастворимы в воде; растворившаяся часть этих комплексов ведет себя как слабый электролит.

Так, при растворении аммиачного комплекса серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ или ферроцианида калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ вначале происходит *первичная электролитическая диссоциация* - отщепляются ионы внешней сферы:

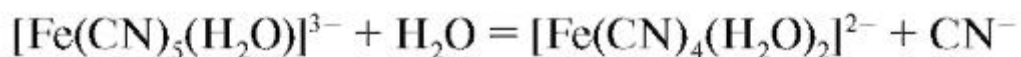


При первичной диссоциации комплекса, имеющего ионы во внешней сфере, соединение ведет себя как сильный электролит - распадается на ионы нацело.

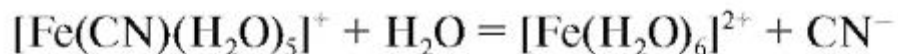
Затем происходит *вторичная диссоциация* комплекса уже по типу слабого электролита - отщепляются лиганды внутренней сферы. Так, в случае аммиачного комплекса серебра происходит последовательное замещение молекул аммиака молекулами воды:



Аналогично в случае ферроцианид-иона:



.....



Каждая ступень диссоциации внутренней сферы комплекса характеризуется своей константой химического равновесия.

В вышеприведенных химических уравнениях фигурируют молекулы воды (растворителя), замещающие лиганды при их отщеплении во внутренней сфере комплекса. На практике обычно в записи уравнений молекулы воды для краткости не указываются. В дальнейшем мы будем следовать этой традиции.

Рассмотрим равновесия комплексообразования в общем виде. Пусть при реакции ионов металла М с лигандами L последовательно протекают процессы ступенчатого комплексообразования (для краткости ниже заряды не указаны):



.....



$$\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$$

где все активности - равновесные; $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ - истинные термо-

динамические константы равновесия, т.е. константы ступенчатого комплексообразования. Произведение констант ступенчатого комплексообразования равно, как нетрудно убедиться, полной константе образования комплекса (полной

константе устойчивости) β :



$$\beta = \frac{a(ML_n)}{a(M)a(L)^n}, \quad (7.2)$$

$$\beta = \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n. \quad (7.3)$$

Если коэффициенты активности реагентов равны единице (условие, которое бывает справедливо для сильно разбавленных растворов), то равновесные активности равны равновесным концентрациям. Тогда константа устойчивости комплекса равна его концентрационной константе устойчивости:

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}, \quad (7.4)$$

где все концентрации - равновесные.

При постоянной и достаточно большой ионной силе раствора ($I_c = 1 - 4$) концентрационная константа устойчивости также постоянна, даже если коэффициенты активности сильно отличаются от единицы, а растворы не являются сильно разбавленными.

Чем больше константа устойчивости, тем прочнее комплекс в растворе, тем полнее ионы металла М связываются в комплекс.

Реакция диссоциации комплекса в общем виде (без указания зарядов)



характеризуется полной истинной термодинамической константой равновесия (константой нестойкости, константой неустойчивости, константой диссоциации комплекса) K_H :

$$K_H = \frac{a(M)a(L)^n}{a(ML_n)}, \quad (7.5)$$

Аналогично для ступенчатых констант нестойкости $K_{H,i}$:

$$\begin{aligned} ML_n &= ML_{n-1} + L, & K_{H,n} &= \frac{1}{\beta_n} = \frac{a(ML_{n-1})a(L)}{a(ML_n)} \\ ML_{n-1} &= ML_{n-2} + L, & K_{H,n-1} &= \frac{1}{\beta_{n-1}} = \frac{a(ML_{n-2})a(L)}{a(ML_{n-1})} \\ &\dots\dots\dots & & \\ ML &= M + L, & K_{H,1} &= \frac{1}{\beta_1} = \frac{a(M)a(L)}{a(ML)} \end{aligned}$$

Очевидно, что константа устойчивости (как полная, так и ступенчатая) есть величина, обратная константе нестойкости (неустойчивости):

$$\beta = 1/K_H. \quad (7.6)$$

Произведение всех ступенчатых констант нестойкости, как нетрудно показать, равно полной константе нестойкости комплекса:

$$K_{H,1} K_{H,2} \dots K_{H,n} = K_H.$$

Константы устойчивости комплексов часто имеют очень высокие числовые значения, поэтому обычно приводят не величины самих констант устойчивости, а их десятичные

логарифмы $\lg \beta$. Для констант нестойкости принято давать их показатели $pK_H = -\lg K_H$

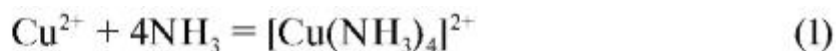
Заметим, что в литературе константы устойчивости и константы нестойкости разные авторы обозначают по-разному. Мы здесь и в дальнейшем константы устойчивости

комплексов будем обозначать буквой β (с индексами или без индексов), а константы нестойкости комплексов - символом K_H (с дополнительными индексами или без них).

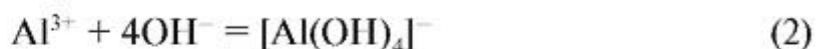
Истинные термодинамические константы устойчивости и нестойкости комплексов (константы, выраженные через равновесные активности) зависят только от природы реагентов, растворителя и температуры и не зависят от концентраций. Концентрационные константы

устойчивости и нестойкости комплексов (т.е. константы, выраженные через равновесные концентрации) дополнительно зависят также и от концентраций реагентов, ионной силы раствора. Поэтому обычно, приводя числовое значение концентрационной константы устойчивости или нестойкости комплекса, кроме записи химического уравнения соответствующего равновесия (в прямой или скрытой форме), необходимо указывать не только температуру, но и ионную силу раствора I_c .

В качестве примера, поясняющего сказанное выше, приведем логарифмы полных концентрационных констант устойчивости некоторых комплексов в водных растворах при температуре 20-30 °C:



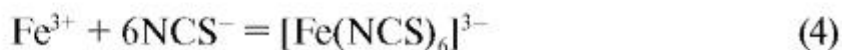
$$\beta = [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4; \lg \beta = 12,03; I_c = 0.$$



$$\beta = [[\text{Al}(\text{OH})_4]^-] / [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^4; \lg \beta = 33; I_c = 0.$$



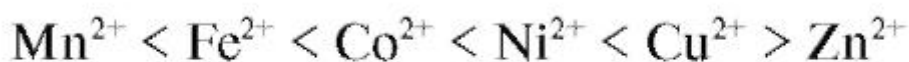
$$\beta = [[\text{HgI}_4]^{2-}] / [\text{Hg}^{2+}] [\text{I}^-]^4; \lg \beta = 29,83; I_c = 0,5.$$



$$\beta = [[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}] / [\text{Fe}^{3+}] [\text{NCS}^-]^6; \lg \beta = 3,23; I_c = 0.$$

Экспериментально установлено, что константы устойчивости комплексов различных металлов однотипного состава и строения с лигандами, образующими координационные

связи через донорные атомы кислорода или азота, часто изменяются в последовательности:



Эта последовательность называется *рядом Ирвинга-Уильямса*. Она имеет также и теоретическое обоснование.

В табл. 7.1 приведены в качестве иллюстрации логарифмы констант устойчивости аммиачных комплексов указанных металлов состава $[\text{M}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ и $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, где М - атом металла-комплексобразователя, при температуре, близкой к комнатной, и ионной силе растворов $I_c = 0$ (для комплекса марганца(II) ионная сила $I_c = 2$).

Таблица 7.1. Логарифмы констант устойчивости аммиачных комплексов металлов

Комплекс	lgβ					
	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
$[\text{M}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	1,3	2,2	3,50	4,79	7,33	4,43
$[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	-	3,7	5,07	7,47	12,03	9,08

Знание констант устойчивости комплексов позволяет рассчитывать равновесные концентрации частиц в растворах, проводить сравнительную оценку прочности комплексов и т.д. Если, например, организм пересыщен соединениями какого-либо металла, что приводит к его отравлению различной степени сложности, то в организм вводят антидоты - нетоксичные лиганды (некоторые комплексоны, унитиол и др.), которые образуют устойчивые растворимые комплексы с этим металлом, выводящиеся затем из организма естественным путем. Если, напротив, в организме ощущается недостаток каких-либо металлов (например, дефицит железа при малокровии), то при лечении в организм вводят комплексные соединения этих металлов умеренной прочности.

7.4. УСЛОВНЫЕ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ комплексов

Лиганды в растворе могут находиться в различных формах и участвовать в побочных равновесиях (т.е. помимо участия в равновесии комплексообразования). Если, например, свободный лиганд обладает выраженными основными свойствами (типичный случай), то он может взаимодействовать с кислотами и присоединять протоны. Таких побочных равновесий может быть несколько. Чтобы учесть все формы нахождения лиганда в растворах, вводят понятие *условной концентрационной константы устойчивости комплекса* или *условной концентрационной константы нестойкости комплекса*, которые по форме написания аналогичны формулам для концентрационных констант устойчивости и нестойкости комплекса.

Пусть в растворе существует равновесие (7.1) с концентрационной константой устойчивости (7.4). Тогда за условную концентрационную константу устойчивости комплекса принимается величина β', описываемая (здесь для простоты - без указания зарядов частиц) соотношением (7.7):

$$\beta' = \frac{[ML_n]}{[M][c_L]^n}, \quad (7.7)$$

где $[ML_n]$ и $[M]$ - равновесные концентрации комплекса и ионов металла-комплексообразователя соответственно;

$[c_L]$ - сумма равновесных концентраций всех форм лиганда, присутствующих в растворе, за исключением лигандов, связанных во внутренней сфере комплекса.

Аналогичное выражение (7.7') можно записать (также без указания зарядов частиц) и для условной концентрационной константы нестойкости комплекса K'_H :

$$K'_H = \frac{[M][c_L]^n}{[ML_n]}. \quad (7.7')$$

Отношение $[L]/[c_L]$ называется *активной долей лиганда* (α -доля, коэффициент конкурирующих реакций). Оно характеризует мольную долю лигандов в растворе, находящихся в свободном (не связанном в комплекс) состоянии:

$$\alpha = [L]/[c_L] \text{ и } [L] = \alpha[c_L] \quad (7.8)$$

(эту величину также обозначают с подстрочным индексом: α_L).

Заметим, что иногда под коэффициентом конкурирующих реакций подразумевают не

α , а обратную величину $1/\alpha$.

Связь между концентрационной константой устойчивости комплекса β и его условной концентрационной константой устойчивости β' можно установить следующим образом.

Подставим в выражение (7.4) для β величину $[L]$ согласно уравнению (7.8) и учтем соотношение [7.7]. Тогда:

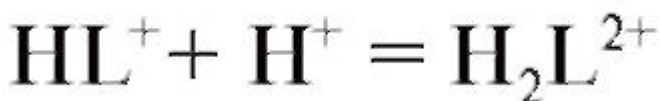
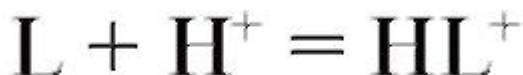
$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = \frac{[ML_n]}{[M][c_L]^n} \cdot \frac{1}{\alpha^n} = \frac{\beta'}{\alpha^n}. \quad (7.9)$$

$$\beta \text{ и } \beta': \beta = \beta'/\alpha^n.$$

Формула (7.9) устанавливает связь между

Условные константы устойчивости и нестойкости комплексов в действительности не являются истинными термодинамическими константами какого-либо химического равновесия. Их числовые значения изменяются с изменением *условий* проведения реакций, например концентраций реагентов побочных реакций. Тем не менее, они используются в практических расчетах, так как позволяют формально учитывать побочные реакции с участием лигандов.

Пусть, например, лиганд L является основанием по БренстедуЛоури и участвует, кроме реакции комплексообразования (7.1), в побочных реакциях:



Соответствующие концентрационные константы кислотной диссоциации K_1 и K_2 кислот HL^+ и H_2L^{2+} будут равны:

$$K_1 = \frac{[H^+][L]}{[HL^+]} \text{ и } K_2 = \frac{[H^+][HL^+]}{[H_2L^{2+}]}.$$

Рассчитаем, используя эти выражения, равновесные концентрации $[HL^+]$ и $[H_2L^{2+}]$:

$$[HL^+] = [H^+][L]/K_1; \quad [H_2L^{2+}] = [H^+][HL^+]/K_2 = [H^+]^2[L]/K_1K_2.$$

Сумма равновесных концентраций всех форм лиганда в растворе (кроме связанных в комплексе) $[c_L]$ будет в данном случае равна:

$$\begin{aligned} [c_L] &= [L] + [HL^+] + [H_2L^{2+}] = [L] + [H^+][L]/K_1 + [H^+]^2[L]/K_1K_2 = \\ &= [L](1 + [H^+]/K_1 + [H^+]^2/K_1K_2). \end{aligned}$$

Введя α_L -долю лиганда, которую в данном случае обозначим через α_L , можем записать:

$$[L]/[c_L] = 1/(1 + [H^+]/K_1 + [H^+]^2/K_1K_2) = \alpha_L.$$

Тогда согласно уравнению (7.8) имеем:

$$\frac{1}{\alpha_L} = \frac{[c_L]}{[L]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1K_2}.$$

В рассматриваемом случае в соответствии с уравнениями (7.7), (7.9) получаем: n

$$\beta' = \frac{[ML_n]\alpha_L^n}{[M][L]^n} = \beta\alpha_L^n = \frac{\beta}{1 + [H^+]/K_1 + [H^+]^2/K_1K_2},$$

т.е. условная константа устойчивости комплекса β' зависит от концентрации ионов водорода - от pH раствора.

Аналогично можно ввести условную константу устойчивости комплекса при наличии иных побочных реакций (побочных равновесий).

Заметим, что введенное выше понятие условной константы устойчивости справедливо при наличии относительно простого равновесия (7.1). В других случаях, в зависимости от конкретной ситуации, в понятие условной константы устойчивости вкладывают несколько иной смысл. Так, например, под условной константой устойчивости комплексонов металлов - комплексов металлов с анионами четырехосновной этилендиаминтетрауксусной кислоты, обозначаемой для краткости H_4Y , иногда (но не всегда) подразумевают величину

$$\beta' = \frac{[c_{MY}]}{[c_M][c_Y]},$$

где $[c_{MY}]$ - сумма равновесных концентраций всех форм комплексонов данного металла в растворе ($[MY]$, $[MHY]$, $[MOHY]$ и др.; здесь заряды комплексов не указаны); $[c_M]$ - сумма равновесных концентраций всех форм данного иона металла, не входящих в комплексоны ($[M]$, $[MOH]$ и др.; заряды ионов не указаны);

$$[c_Y] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] +$$



Встречаются и другие формулы для условных констант устойчивости. Общим во всех случаях при введении понятия условной константы устойчивости является то, что в выражении для концентрационной константы равновесия образования комплекса вместо равновесной концентрации одного или нескольких участников реакции (равновесия) используют суммарные (иногда - аналитические) концентрации всех (или не всех) форм данного участника реакции, присутствующих в растворе.

Некоторые другие понятия, используемые при описании комплексообразования в растворах. Кроме констант устойчивости и нестойкости, коэффициентов конкурирующих реакций при описании равновесия комплексообразования достаточно широко используют

такие понятия, как функция закомплексованности $F(L)$, функция распределения α_i , функция образования β_n .

Функция закомплексованности $F(L)$ определяется формулой

$$F(L) = \frac{[c_M]}{[M]} = \frac{1}{\alpha_M},$$

где $[c_M] = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$ - аналитическая концен-

трация ионов металла, т.е. сумма равновесных концентраций всех форм ионов данного металла, присутствующих в растворе, $[M]$ - равновесная концентрация свободных (не связанных в комплексы) ионов

металла. Таким образом, функция закомплексованности $F(L)$ - это отношение общей суммарной концентрации ионов металла в растворе к равновесной концентрации его

незакомплексованной формы. Функция распределения α_i , определяется формулой

$$\alpha_i = [ML_i]/[c_M],$$

где $[ML_i]$ - равновесная концентрация i -го комплекса в растворе;

$i = 1; 2; 3, \dots$ Следовательно, функция распределения отражает мольную долю (α -долю) i -го комплекса $[ML_i]$ в растворе.

Функция образования β_n рассчитывается по уравнению

$$\bar{n} = ([c'_L] - [L])/[c_M],$$

где
аналитическая концентрация лиганда.

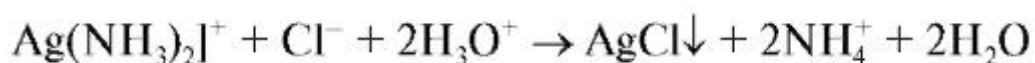
Другими словами, функция образования $\bar{n}$ - это среднее координационное число (среднее *лигандное* число), характеризующее среднее число лигандов, связанных с одним центральным атомом металлокомплексообразователя.

7.5. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ

Влияние pH среды. Изменение pH раствора влияет на процессы комплексообразования, особенно в тех случаях, когда в реакциях образования комплексов или же в побочных реакциях лигандов участвуют ионы водорода.

Так, аммиачный комплекс серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ может существовать

в нейтральных и слабощелочных растворах, тогда как в кислой среде он разрушается с выделением осадка хлорида серебра AgCl:

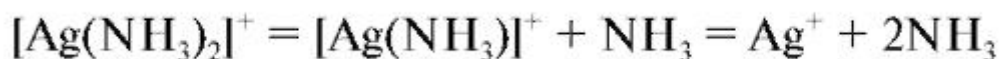


Довольно часто для полноты связывания ионов металла в комплекс реакции комплексообразования проводят в слабощелочной среде. При этом подавляется взаимодействие лигандов с ионами водорода, возрастает равновесная концентрация лигандов, равновесие (7.1) смещается вправо, т.е. увеличивается степень связывания ионов металла в комплекс. Однако в сильнощелочных средах комплексообразование обычно не проводят, чтобы избежать гидролиз ионов металлов и образование гидроксидов металлов.

Влияние концентрации лиганда. Чем больше концентрация лиганда, тем полнее металл связывается в комплекс. Действительно, при увеличении концентрации лиганда L равновесие (7.1) смещается вправо и концентрация «свободных» ионов металла уменьшается.

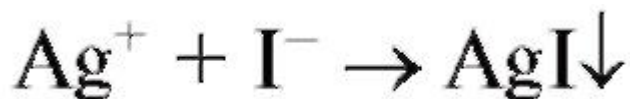
Влияние посторонних ионов, образующих малорастворимые соединения с металлом-комплексообразователем. Введение в растворы посторонних ионов иногда может привести к разрушению комплексов.

Рассмотрим, например, равновесия в растворе комплекса серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (без указания молекул воды, замещающих молекулы аммиака при их отщеплении из внутренней сферы комплекса):



Поскольку этот комплекс довольно устойчив (логарифм константы устойчивости $\lg \beta$ при комнатной температуре равен $\lg \beta = 7,21$), то в обычных условиях равновесие смещено влево - в сторону образования комплекса

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. При введении в раствор иодид-ионов возможно выпадение осадка иодида серебра AgI вследствие протекания реакции



поскольку произведение растворимости иодида серебра $K_s^\circ(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$ очень мало - на несколько порядков меньше произведения растворимости хлорида серебра: $K_s^\circ(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

Влияние ионной силы раствора. Ионная сила раствора также оказывает влияние на равновесия комплексообразования, поскольку с изменением ионной силы раствора изменяются равновесные активности ионов - участников реакций и, следовательно, соотношение между равновесными концентрациями реагентов.

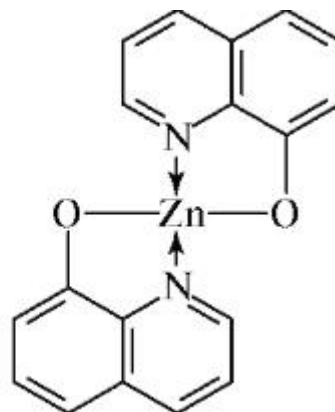
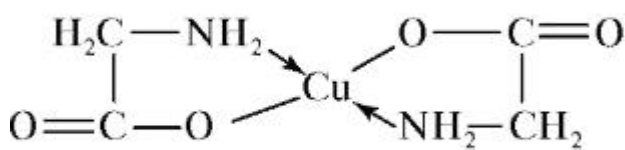
Влияние температуры. Константы устойчивости и нестойкости комплексов, как и любые другие константы химического равновесия, зависят от температуры, поэтому с изменением температуры равновесие комплексообразования смещается в ту или иную сторону.

7.6. ТИПЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АНАЛИТИКЕ

В химическом анализе используют комплексные соединения практически всех типов - катионного, анионного, комплексные электролиты, комплексы с неорганическими и органическими

лигандами, моноядерные, многоядерные и т.д. Рассмотрим кратко некоторые важнейшие типы комплексов, наиболее часто используемые в химическом анализе.

Внутрикомплексные соединения (ВКС) - координационные соединения металлов с одинаковыми или различными бидентатными (обычно органическими) ацидолигандами, связанными с одним и тем же атомом металла-комплексообразователя через одну отрицательно заряженную и одну нейтральную донорные группы с образованием одинаковых или различных внутренних металлоциклов (*хелатных циклов*), не содержащие внешнесферные ионы и являющиеся комплексами-неэлектролитами. Примером ВКС могут служить глицинат меди(II) и оксихинолилат цинка:

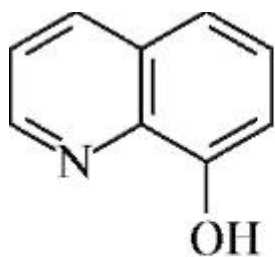


Глицинат меди(II) представляет собой комплекс меди(II) с анионами α-аминоуксусной кислоты - глицина. Оксихинолинат цинка - комплекс цинка с остатком 8-оксихинолина; это - малорастворимое в воде соединение, используется для определения цинка.

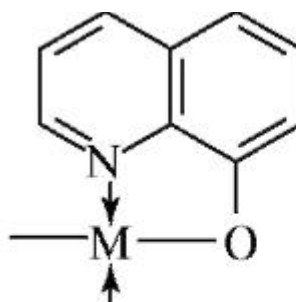
К ВКС относятся также такие практически важные соединения, как оксихинолинаты металлов состава ML_n (L - депротонированный по фенольной группе остаток 8-оксихинолина, n - степень окисления металла M), комплексы металлов с оксиоксимами, нитрозогидроксиламинами, нитрозофенолами, различными аминокислотами и др.

ВКС представляют собой частный случай *хелатных* комплексных соединений (*хелатов*) металлов (ХКС), т.е. координационных соединений металлов с одинаковыми или различными отрицательно заряженными или нейтральными полидентатными лигандами (органическими или неорганическими), имеющих один или несколько одинаковых или различных хелатных циклов. Термин «хелат» (*chelate* - клешневидный) предложен в 1920 г. Морганом и Дрю. Хелаты, в отличие от ВКС, могут быть комплексами катионного, анионного

типа или комплексами-неэлектролитами, содержать во внутренней координационной сфере или только полидентатные, либо одновременно один или несколько полидентатных и монодентатные лиганды и иметь или не иметь внешнесферные ионы. Различие между ВКС и ХКС иногда (но не всегда) не делается: любые ХКС, содержащие хотя бы один хелатный цикл, нередко называют ВКС. Поэтому в широком смысле слова все ХКС в последнее время относят к ВКС (однако в специальной литературе - не всегда). В ХКС один и тот же полидентатный лиганд образует один или несколько хелатных циклов, причем этот лиганд может быть би-, три-, тетра-, пента-, гексадентатным. Так, в комплексах с 8-оксихинолином (оксином) реализуются пятичленные металлоциклы:



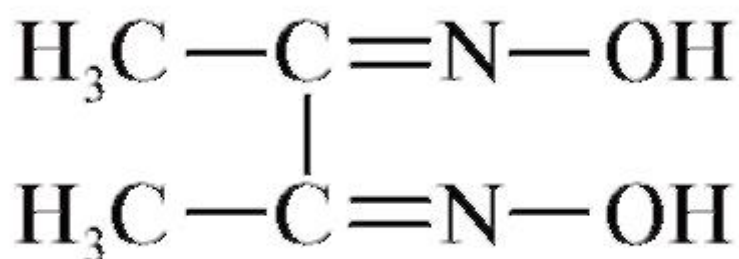
8-оксихинолин



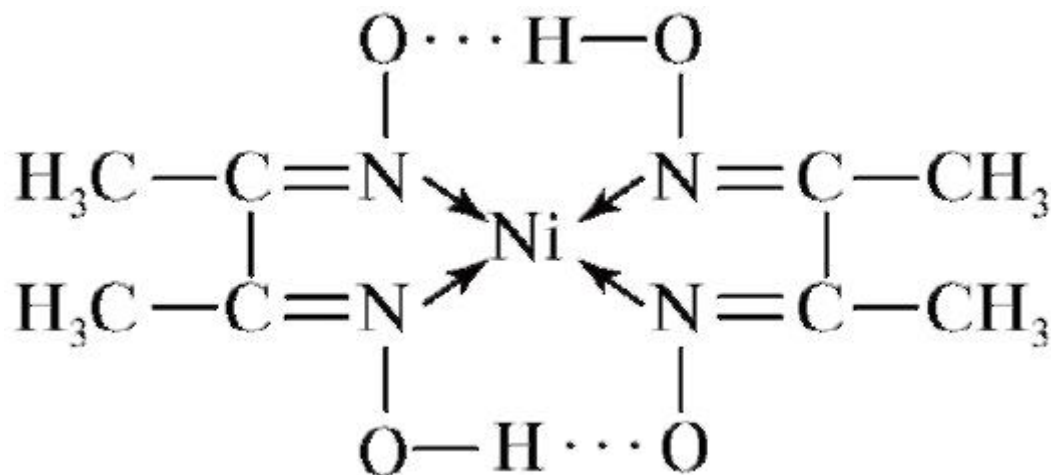
металлоцикл с депротонированным остатком 8-оксихинолина

Примером может служить вышеописанный оксихинолинат цинка или оксихинолинат магния MgL_2 (символом HL обозначена молекула 8-оксихинолина), осаждающийся из растворов в виде осадка темнозеленого цвета и используемый для определения магния.

В комплексах металлов с диметилглиоксимом



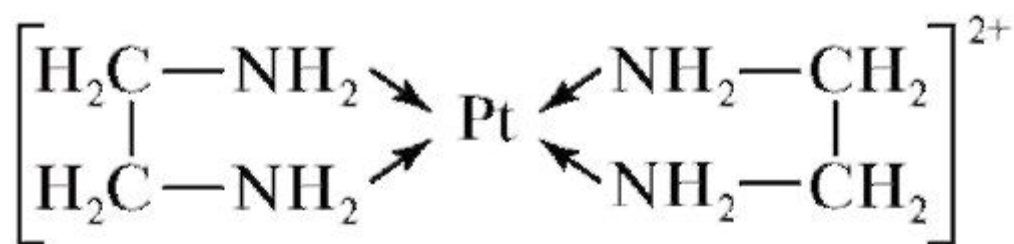
реализуются более сложные металлоциклы, как, например, в комплексе никеля(II):



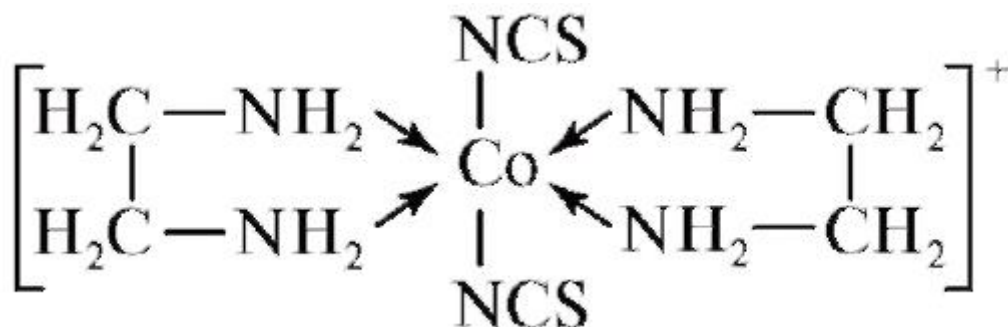
Здесь точками обозначены внутримолекулярные водородные связи. Этот нейтральный комплекс (никельдиметилглиоксим) представляет

собой малорастворимое в воде соединение красного цвета; применяется для определения никеля(II).

Большую группу хелатных комплексов образует этилендиамин $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (часто для краткости обозначаемый, как уже отмечалось выше, En или en), дающий пятичленные металлоциклы, например, в комплексе платины(II)



Два аналогичных металлоцикла содержатся в комплексе кобальта(II) наряду с двумя монодентатными тиоцианатогруппами:



Этот комплекс применяется для определения серебра(I), висмута(III) в форме



К ХКС относятся такие практически важные вещества, как соединения металлов с основаниями Шиффа, комплексоны, фталоцианины металлов, порфирины, хлорофилл, гемоглобин, витамин В₁₂, инсулин, ферритин и многие другие.

Полидентатные лиганды образуют в ВКС и ХКС обычно четырех(сравнительно редко), пяти-, шести-, семичленные металлоциклы. Значительно реже осуществляются трехчленные металлоциклы или хелатные циклы с числом членов более 7. ВКС и ХКС чаще всего образуются при реакциях солей металлов с соответствующими нейтральными исходными лигандами или их солями в растворах в подходящих условиях, а также при реакциях внутрисферного замещения и внутрисферного превращения лигандов. ВКС - обычно малорастворимые в воде, часто окрашенные вещества, могут экстрагироваться (иногда избирательно) органическими растворителями, не смешивающимися с водой. ХКС обладают различной растворимостью и окраской, зависящими от природы как металла-комплексобразователя, так и лигандов, внешней сферы. ВКС и ХКС более устойчивы при диссоциации в растворах (табл. 7.2), чем комплексы тех же металлов с монодентатными лигандами, образующими аналогичные

координационные связи. Повышенная устойчивость пяти- и шестичленных металлоциклов известна как *правило циклов Чугаева*. Наиболее устойчивы комплексы с пятичленными хелатными циклами, менее устойчивы - соединения с шестичленными хелатными циклами (табл. 7.3). Соединения с трех-, четырехчленными металлоциклами и с циклами, содержащими более шести звеньев, обычно гораздо менее устойчивы. Стабильность ВКС и ХКС возрастает с увеличением числа металлоциклов в комплексе. Повышение устойчивости хелатных циклических структур («хелатный эффект» по Шварценбаху; 1952), особенно пятичленных хелатных циклов, обусловлено благоприятными стерическими условиями, электронными эффектами, в большой степени - статистическим (энтропийным) эффектом - возрастанием энтропии при переходе от нециклических структур к циклическим вследствие увеличения разупорядоченности системы, а также кинетическим эффектом.

Таблица 7.2. Сравнение констант устойчивости β нециклических аммиачных и циклических этилендиаминовых комплексов никеля(II)

Реакция*	$\lg\beta$
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	5,00
$\text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	7,87
$\text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3 = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	8,61
$\text{Ni}^{2+} + \text{En} = [\text{NiEn}]^{2+}$	7,51
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{En} = [\text{NiEn}_2]^{2+}$	13,86
$\text{Ni}^{2+} + 3\text{En} = [\text{NiEn}_3]^{2+}$	18,28

* Координационное число никеля(II) здесь везде равно шести. Молекулы воды, дополняющие координацию до шести, не указаны.

Таблица 7.3. Константы устойчивости ($\lg\beta$) хелатов меди(II) с 5- и 6-членными металлоциклами с однотипными координационными связями

Реакция*	Металлоциклы	$\lg P$
$\text{Cu}^{2+} + \text{En} = [\text{CuEn}]^{2+}$	Пятичленные	10,72
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{En} = [\text{CuEn}_2]^{2+}$		20,03
$\text{Cu}^{2+} + \text{tn} = [\text{Cutn}]^{2+}$	Шестичленные	9,98
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{tn} = [\text{Cutn}_2]^{2+}$		17,17

*Лиганд tn - триметилендиамин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

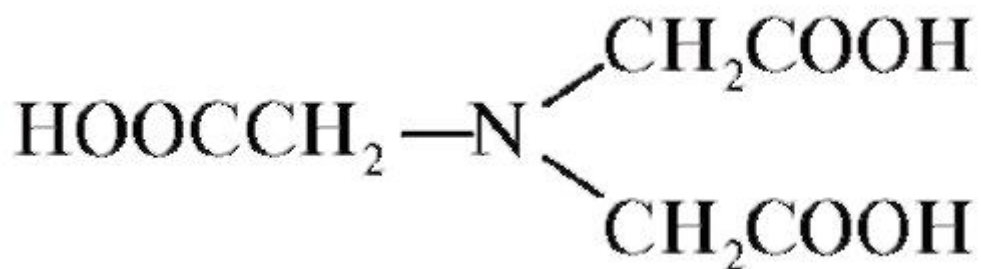
ВКС и ХКС широко применяются в аналитической химии для определения металлов, при их осаждении и разделении, а также в качестве катализаторов, красителей и пигментов, основы фармакологически активных препаратов, стабилизаторов вин, препятствующих их окислению, для уменьшения жесткости воды и т.д. Примерно в 1/3 всех работ, публикуемых по аналитической химии, применяются ХКС или ВКС.

комплексонаты металлов - частный случай ХКС - используются в количественном анализе для определения катионов различных металлов.

комплексонаты - координационные соединения металлов с анионами комплексонов - полиосновных аминокарбоновых или аминофосфорных кислот. Анионы комплексонов обычно выступают в роли полидентатных лигандов.

Примеры комплексонов:

а) комплексон I или нитрилотриуксусная кислота



является трехосновной кислотой; в координации с атомом металла комплексообразователя могут участвовать атом азота и три депротонированные карбоксильные группы. При этом образуются хелатные металлоциклы.

б) комплексон II или этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУК) - четырехосновная органическая кислота



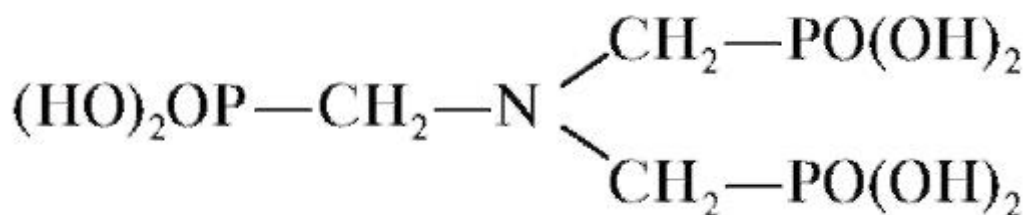
Обычное сокращенное обозначение этой кислоты - H_4Y .

в) комплексон III или «трилон Б» - двузамещенная натриевая соль ЭДТУК ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). В индивидуальном кристаллическом состоянии существует в форме дигидрата $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Распространенное сокращенное обозначение этого комплексона - ЭДТА (этилендиаминтетраацетат).

Максимальная дентатность полностью депротонированных ЭДТУК и ЭДТА равна, как указывалось в разделе 7.1, шести, т.е. этот

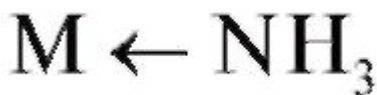
лиганд может занимать до шести координационных мест во внутренней координационной сфере, образуя координационные связи через оба атома азота и через четыре карбоксильные группы, отщепившие протоны. При этом возникают несколько хелатных циклов, вследствие чего образующиеся комплексы металлов обладают высокой устойчивостью.

г) Нитрилотриметиленфосфовая кислота



является полидентатным лигандом; образует координационные связи с атомом металла-комплексобразователя через атом азота и атомы кислорода депротонированных фосфовых остатков.

Аммины, или амминокомплексы, или аммиакаты, или аммиачные комплексы металлов - координационные соединения металлов, содержащие молекулы координированного (т.е. связанного с атомом металла) аммиака. Молекулу аммиака, выступающую в роли монодентатного лиганда, называют *аммином*. Молекула аммиака связана с атомом металла донорно-акцепторной координационной связью через атом азота по схеме:



. Донор электронной пары - атом

азота, акцептор электронов - атом металла. Направление стрелки, обозначающей донорно-акцепторную связь, указывает направление донирования электронов. Аммины могут быть комплексами катионного типа (например,



. Часто к амминам относят также

комплексы, содержащие, кроме аммиака, другие лиганды

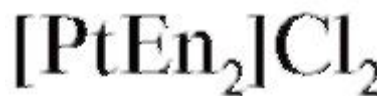


(например, , хотя, строго говоря, подобные соединения амминами не являются. Широко используются в химическом анализе.

Аминокомплексы - координационные соединения металлов с нейтральными лигандами. Часто это комплексы катионного типа с органическими лигандами, например:



, где Py - молекула пиридина:



, где

En, как обычно, молекула этилендиамина, и др. *Ацидокомплексы* - координационные соединения, содержащие во внутренней сфере только ацидогруппы, т.е. отрицательно заряженные лиганды, в роли которых обычно выступают анионы кислот.

Ацидокомплексы чаще всего относятся к комплексам-электролитам анионного типа,

например: $K_4[Fe(CN)_6]$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $K[Sb(OH)_6]$ и т.д. Для ацидокомплексов характерны реакции внутрисферного замещения ацидогрупп на другие лиганды или молекулы растворителя,

реакции гидролиза (сольволиза), изомеризации, обмена внешнесферных ионов и другие реакции, определяющиеся природой центрального атома металла, ацидогрупп и внешними условиями.

Очень широко применяются в качественном и количественном химическом анализе.

Типичными представителями ацидокомплексов являются *гидроксокомплексы* - координационные соединения, содержащие во внутренней сфере одну или несколько гидроксильных групп (гидроксогрупп) OH^- , связанных с центральным атомом через атом кислорода. комплексы, содержащие мостиковые группы OH^- , т.е. гидроксогруппы, связанные одновременно с двумя центральными атомами металла, называются *оловыми* соединениями, процесс их образования называется *оляцией*, а сами мостиковые гидроксогруппы - *ол-группами*. Гидроксокомплексы могут существовать в форме комплексов катионного типа (например: $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$, $[Be(H_2O)OH]^+$ и др.), анионного типа (например: $[Cu(OH)_4]^{2-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(H_2O)(OH)Cl_4]^-$, $[Pb(OH)_6]^{4-}$ и т.д.) и нейтральных комплексов-неэлектролитов (например: $[Sn(H_2O)_2Cl_3(OH)]$, $[CrPy_2(H_2O)(OH)_3]$, где Py - молекула пиридина, и т.д.). Иногда гидроксокомплексы катионного и анионного типа называют также гидроксосолями или основными солями. Для соединений этого типа характерны реакции оксоляции (например: $[W(OH)F_5] = [WOF_5]^- + H^+$), протонирования (например: $[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+ = [Cr(H_2O)_6]^{3+} + H_2O$), внутрисферного замещения гидроксогрупп другими лигандами или молекулами растворителя, полимеризации - с образованием оловых или оксо соединений.

Ацидоаминокомплексы - координационные соединения металлов, содержащие во внутренней сфере как нейтральные лиганды, так и ацидогруппы (например: $[Co(NH_3)_5NO_3]^{2+}$ - используется при определении полумикроколичеств фосфатов; $[CoEn_2(NCS)_2]^+$ - используется для определения висмута(III) в форме $[CoEn_2(NCS)_2][BiI_4]$ и т.д.).

К комплексным соединениям относят (до некоторой степени - условно) также *изополикислоты* и *гетерополикислоты*.

Примером солей изополикислот могут служить калиевые соли дихромовой кислоты $K_2Cr_2O_7$ и трихромовой кислоты $K_3Cr_3O_{10}$.

К гетерополикислотам относятся такие соединения, как фосфорно-молибденовая кислота $H_3[PO_4(MoO_3)_{12}] \cdot H_2O$, фосфорновольфрамовая кислота $H_3[PO_4(WO_3)_{12}] \cdot nH_2O$, мышьяковомолибденовая кислота $H_3[AsO_4(MoO_3)_{12}] \cdot nH_2O$ и т.д. Используются при открытии и определении фосфора, мышьяка.

7.7. ПРИМЕНЕНИЕ комплексных соединений в химическом АНАЛИЗЕ

комплексные соединения широко используются в качественном и количественном анализе. Проиллюстрируем кратко на примерах основные направления их аналитического применения.

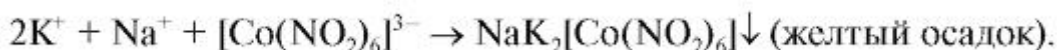
Осаждение катионов и анионов из растворов. Катионы калия K^+ осаждают с помощью гексахлороплатината натрия $Na_2[PtCl_6]$ или платинахлористоводородной кислоты:



Осаждение катионов калия можно также проводить с помощью



гексанитрокобальтата(II) натрия



Еще менее растворим в воде гексанитрокобальтат(II) калия и



серебра(I)
растворов

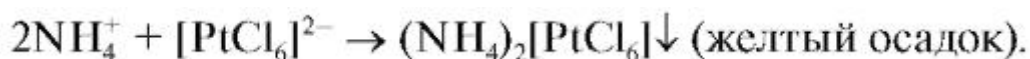
осаждающийся из водных

в виде оранжево-желтого осадка.

Осаждение катионов аммония NH_4^+ можно осуществить растворами гексахлороплатината натрия $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ или платинахлористоводородной кислоты

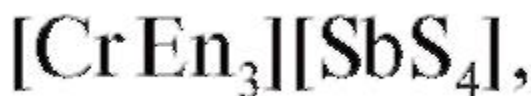


(как и катионов калия):



Висмут(II) осаждают из водных растворов в форме комплекса $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{HbCl}_6]$.

Аналогично можно осадить из водных растворов сурьму(V) в виде устойчивого и



весьма малорастворимого комплекса

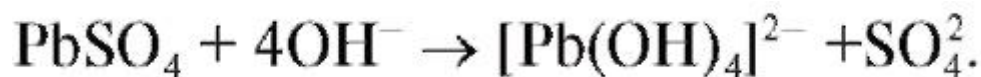
где

En - молекула этилендиамина. Это очень удобный и быстрый метод определения полумикроколичеств сурьмы.

Растворение осадков. Для растворения осадка хлорида серебра AgCl используют реакцию образования растворимого комплекса



Обработка щелочами при нагревании осадка сульфата свинца PbSO_4 приводит к его растворению вследствие образования растворимого комплекса



Разделение ионов путем дробного осаждения или дробного растворения. Ионы



кадмия и цинка, обладающие близкими свойствами, можно разделить дробным осаждением с последующим их определением. Для этого в раствор,

содержащий смесь катионов кадмия и цинка, вводят тиокарбамид



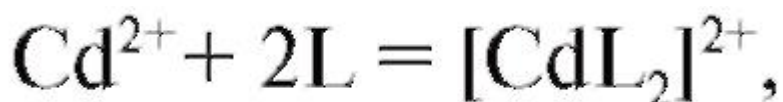
и затем комплекс



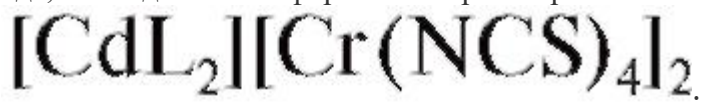
хрома(III)
тиокарбамид-

ный комплекс кадмия

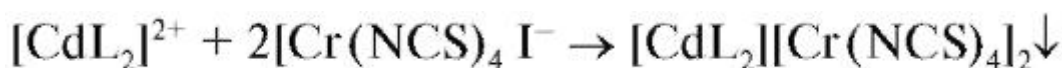
. Образующийся растворимый



где L - молекула тиокарбамида, осаждается в форме малорастворимого осадка

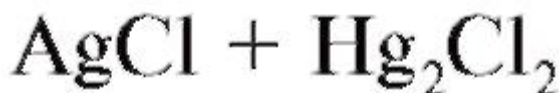


красного цвета - комплекса состава



Осадок кадмиевого комплекса можно отделить от маточника, в котором остаются катионы цинка.

Другой пример - отделение серебра из смеси хлоридов серебра и ртути:



. Осадок, состоящий из этой смеси, обрабаты-

вают раствором аммиака. Серебро переходит в раствор вследствие образования



растворимого комплекса

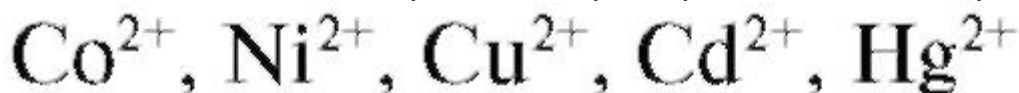


Хлорид ртути(I)

остается в осадке, который постепенно

темнеет вследствие выделения металлической ртути при реакции хлорида ртути(I) с аммиаком.

Аналогично можно перевести в раствор из осадков гидроксидов катионы



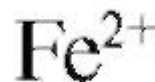
в форме

растворимых аммиачных

комплексов, тогда как гидроксиды магния, марганца, железа, сурьмы, висмута остаются в осадке, поскольку не образуют растворимых аммиакатов.

Открытие ионов по изменению окраски раствора вследствие образования окрашенных комплексов. Многие комплексные соединения обладают характерной окраской, что

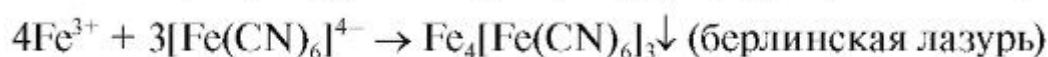
позволяет использовать их для открытия ионов в растворе. Так, катионы



или

Fe^{3+} можно открыть по образованию темно-синих осадков «турнбулевой сини» $\text{Fe}_3^{\text{II}} [\text{Fe}^{\text{III}} (\text{CN})_6]_2$ и «берлинской лазури» $\text{Fe}_4^{\text{III}} [\text{Fe}^{\text{II}} (\text{CN})_6]_3$ при реакциях с феррицианид-ионом $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и ферроцианид-ионом $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

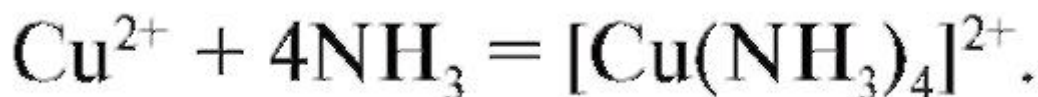
соответственно:



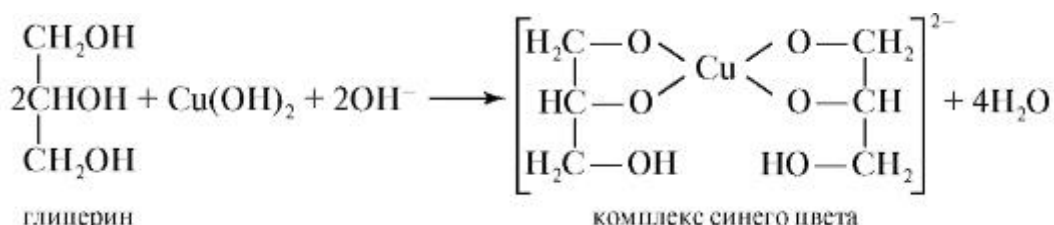
Ионы Fe^{3+} можно открыть также по образованию в растворе окрашенных в красный цвет тиоцианатных комплексов железа(II):



Катионы меди(II) Cu^{2+} открывают, действуя раствором аммиака на раствор, содержащий катионы Cu^{2+} . При этом протекает реакция образования растворимого аммиачного комплекса меди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ярко-синего цвета:

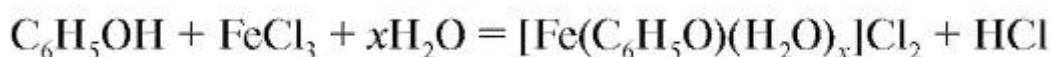


Определение подлинности лекарственных препаратов по функциональным группам. Многоатомные спирты открывают реакцией с гидроксидом меди(II), который в присутствии этих спиртов в щелочной среде растворяется с образованием комплексных соединений интенсивно синего цвета:



Эту реакцию можно использовать для открытия глюкозы, глицерина и других многоатомных спиртов.

Характерной реакцией на фенолы и их производные является цветная реакция с хлоридом железа(II) FeCl_3 в водном или водноспиртовом растворе:



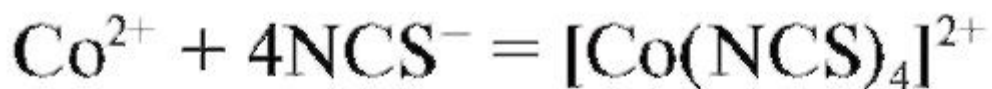
В щелочной среде комплексы разрушаются.

Подобные окрашенные комплексы образуют с хлоридом железа(II) многие соединения, содержащие фенольный гидроксил, например: резорцин, салицилат натрия, фенолсалицилат, салициламид, мезатон, хинозол, пиридоксин, фтивазид, гидрохлорид сальсозина или хлортетрациклина, рутин, гидротартрат адреналина, хиниофон и другие лекарственные вещества.

Реакции образования комплексных соединений используются для определения подлинности многих других лекарственных препаратов: витаминов и антивитаминов (например, аскорбиновой кислоты, ретинола ацетата), антибиотиков (пенициллинов, стрептомицинов, тетрациклинов), алкалоидов (морфин, кодеин, папаверин) и т.д.

Маскирование ионов в растворе (устранение их мешающего действия). Ионы, мешающие открытию других ионов в растворе, нередко можно связывать в прочные комплексы с помощью подходящих лигандов, что понижает концентрацию их аквакомплексов в растворе и тем самым устраняет их мешающее действие.

Рассмотрим, например, возможность открытия ионов Co^{2+} в присутствии катионов Fe^{3+} реакцией с тиоцианат-ионами NCS^- . Ионы Co^{2+} образуют с тиоцианат-ионами



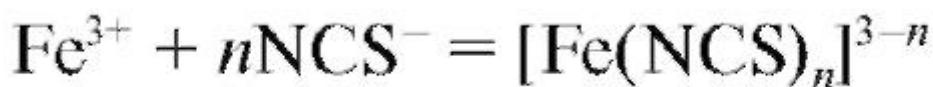
Тетратиоцианатный комплекс кобальта(II) не очень устойчив

$$(\lg \beta = 2,20, \text{ т.е. } \beta = 1,6 \cdot 10^2)$$

, и в разбавленных растворах равновесие сильно смещено влево. Ионы Fe^{3+} также образуют с тиоцианат-ионами окрашенные (в красный цвет) тиоцианатные комплексы



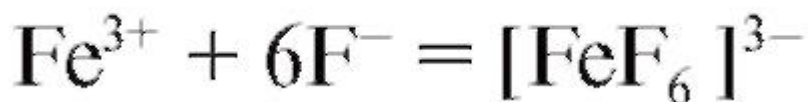
:



При $n = 6$ константа устойчивости комплекса железа(III) $\beta = 1,7 \cdot 10^3$ ($\lg \beta = 3,23$), т.е. этот комплекс несколько устойчивее тиоцианатного комплекса кобальта(II). На фоне окрашенного комплекса железа(II) окраску соединения кобальта(II) заметить практически невозможно, т.е. катионы Fe^{3+} мешают открытию ионов Co^{2+} . Мешающее действие катионов железа(III) можно подавить введением в раствор фторид-ионов F^- . В присутствии этих анионов железо(III) связывается в очень прочный бесцветный комплекс

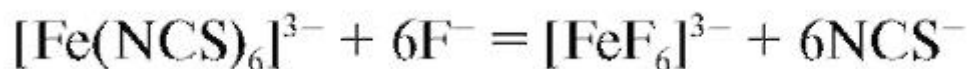


:



$$\beta = 7 \cdot 10^{11} \quad (\lg \beta = 11,86)$$

ко порядков превышающей константу устойчивости тиоцианатного комплекса железа(III). Последний в присутствии фторид-ионов разрушается и переходит во фторидный комплекс железа(III):



Действительно, концентрационная константа этого равновесия

$$K = \frac{[\text{FeF}_6]^{3-} [\text{NCS}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-} [\text{F}^-]^6} \cdot [\text{Fe}^{3+}]$$

им числитель и знаменатель правой части этого уравнения на получим: Тогда

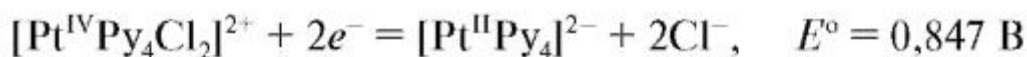
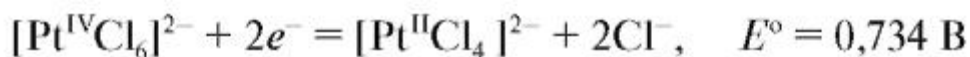
$$K = \frac{[\text{FeF}_6]^{3-}}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{F}^-]^6} \cdot \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{NCS}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}} = \frac{\beta([\text{FeF}_6]^{3-})}{\beta([\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-})} = \frac{7 \cdot 10^{11}}{1,7 \cdot 10^3} = 4,1 \cdot 10^8$$

Значение константы равновесия ($4,1 \cdot 10^8$) достаточно большое, поэтому равновесие практически полностью сминуто вправо - в сторону образования фторидного комплекса железа(II), т.е. тиоцианатный комплекс практически разрушается.

Ион кобальта Co^{2+} в этих условиях не образует прочных фторидных комплексов.

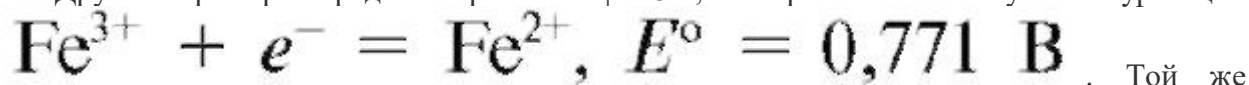
Для маскирования ионов металлов (устранение мешающего действия) используют их связывание в хлоридные, тиосульфатные, аммиачные комплексы, в комплексоны. Основное условие, которое должно при этом выполняться, состоит в том, что образующийся комплекс, в который связываются мешающие ионы, должен обладать высокой устойчивостью (высоким значением константы устойчивости β), а определяемый ион, напротив, не должен образовывать устойчивые комплексы с маскирующим агентом.

Изменение окислительно-восстановительных потенциалов редокс-систем. Образование различных комплексов влияет на величину ОВ-потенциала редокс-пар. Рассмотрим, например, редокс-пару $\text{Pt}^{4+} | \text{Pt}^{2+}$, которой соответствует полуреакция $\text{Pt}^{4+} + 2e^- = \text{Pt}^{2+}$. Ионы Pt^{4+} и Pt^{2+} в растворе не существуют. Они всегда присутствуют в форме комплексов, причем природа лигандов и состав комплексов влияют на величину ОВ-потенциала:

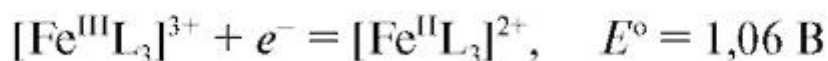
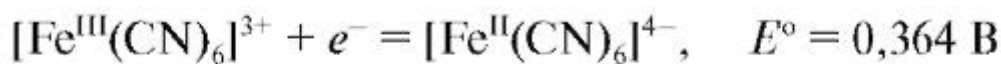


Здесь величины стандартного ОВ-потенциала даны для 0,1 моль/л водных растворов HCl при комнатной температуре.

Другой пример - редокс-пара $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$, которой соответствует полуреакция



Той же редокс-паре в комплексах соответствуют уже другие величины стандартного ОВ-потенциала:



(здесь L - молекула 1,10-фенантролина $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$).

Изменения значений ОВ-потенциала, как мы видим, могут быть весьма значительными.

Концентрирование веществ. Для концентрирования веществ иногда используют образование комплексов, которые затем экстрагируют из большого объема водной фазы в малый объем жидкой органической фазы.

Так, например, проводят экстракцию катионов кадмия Cd^{2+} в форме оксихинолинового комплекса из водных растворов хлороформным раствором 8-оксихинолина.

Определение катионов металлов люминесцентным методом. Комплексообразование используют в люминесцентном анализе для перевода ионов в люминесцирующий комплекс.

Так, катионы цинка Zn^{2+} в присутствии бензоина $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COC}_6\text{H}_5$ образуют комплексы, обладающие интенсивной флуоресценцией.

Люминесцентным методом можно открывать и определять катионы бериллия Be^{2+} , алюминия Al^{3+} , галлия Ga^{3+} , индия In^{3+} , скандия Sc^{3+} в присутствии морина, который образует комплексные соединения с этими катионами; ионы бериллия - также и в присутствии 1-амино-4-оксиантрахинона и т.д.

Фиксирование точки эквивалентности в титриметрическом анализе. Образование или разрушение комплексов используется для определения конца титрования. Это явление подробно рассматривается в курсе титриметрического анализа.

7.8. ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ К главе 7

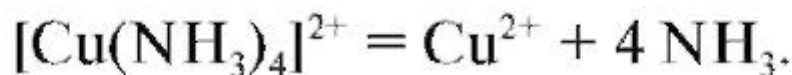
7.8.1. Примеры

1. Рассчитайте равновесные концентрации ионов меди(II) $[\text{Cu}^{2+}]$ и аммиака $[\text{NH}_3]$ в водном растворе комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ с его

исходной концентрацией 0,1000 моль/л. Логарифм полной концентрационной константы устойчивости комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ равен

$$\lg \beta = 12,03 \quad (\beta = 10^{12,03})$$

Решение. В водном растворе комплекс диссоциирует по схеме:



(Здесь и далее молекулы воды, входящие в состав комплексов или окружающие ионы, для простоты не указаны.)

В качестве константы устойчивости комплексного катиона можно принять концентрационную константу β :

$$\beta = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}.$$

Обозначим равновесную концентрацию ионов меди(II) $[\text{Cu}^{2+}] = c$. Тогда равновесная концентрация аммиака будет равна $[\text{NH}_3] = 4c$. Равновесную концентрацию комплексного катиона можно в данном случае приблизительно принять равной его исходной концентрации, поскольку константа устойчивости довольно большая, комплекс устойчив, степень его диссоциации, следовательно, сравнительно мала:

$$\alpha \ll 1, \text{ т.е. } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 0,1000 - 0,1000\alpha = 0,1000(1 - \alpha) \approx 0,1000 \text{ моль/л.}$$

$$\beta = 0,1000/c(4c)^4 = 0,1000/4^4 c^5.$$

Тогда:

Решая это уравнение относительно

c , получаем:

$$c^5 = 0,1000/4^4 \beta = 0,1000/4^4 \cdot 10^{12,03}; c \approx 8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Следовательно:

$$[\text{Cu}^{2+}] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л; } [\text{NH}_3] = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

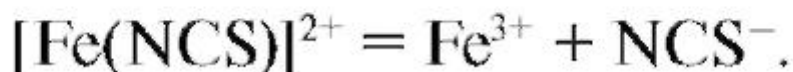
2. Рассчитайте равновесные концентрации ионов железа(II) $[\text{Fe}^{3+}]$ и тиоцианат-ионов

(роданид-ионов) $[\text{NCS}]^-$ в водном растворе

комплекса $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$ с исходной концентрацией послед-

него, равной $c = 0,0100$ моль/л. Логарифм концентрационной константы устойчивости комплексного катиона $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ равен $\lg \beta = 3,03$ ($\beta = 10^{3,03} = 10^3$).

Решение. В водном растворе комплекс диссоциирует:



(молекулы воды для простоты здесь не указаны). В качестве константы устойчивости комплексного катиона $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$ можно приближенно использовать концентрационную константу:

$$\beta = \frac{[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{NCS}^-]}.$$

Константа устойчивости невелика ($\lg \beta = 3,03$), комплекс нестойк, поэтому в данном случае степень диссоциации α комплексного катиона нельзя считать намного меньше единицы. Поэтому вначале определим величину α , а затем рассчитаем равновесные концентра-

ции $[\text{Fe}^{3+}]$ и $[\text{NCS}^-]$. При равновесии, очевидно, $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{NCS}^-] = \alpha c$;

$$[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+} = c - \alpha c = (1 - \alpha)c, \quad \text{Тогда:}$$

$$\beta = (1 - \alpha)c / \alpha^2 c^2 = (1 - \alpha) / \alpha^2 c;$$

$$\beta c \alpha + \alpha - 1 = 0.$$

Решая это квадратное уравнение относительно α ,

получаем:

$$\alpha = (-1/2\beta c) \pm [(1/4\beta^2 c^2) + (1/\beta c)]^{1/2} = (-1/(2 \cdot 10^3 \cdot 10^{-2}) \pm$$

$$\pm [(1/4 \cdot 10^6 \cdot 10^{-4}) + (1/10^3 \cdot 10^{-2})]^{1/2} \approx -0,05 \pm 0,32.$$

Следовательно,

$\alpha = 0,27$ (отрицательное значение корня отбрасываем как не имеющее физического смысла). Зная степень диссоциации α , находим равновесные концентрации ионов:

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{NCS}^-] = \alpha c = 0,27 \cdot 0,0100 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Равновесная концентрация комплексного катиона оказывается равной $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+} = 0,0100 - 0,0100 \cdot 0,27 = 7,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, т.е. существенно отличается от его исходной концентрации $10 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Если бы мы пренебрегли величиной α по сравнению с единицей, то, поступая, как в первом примере, получили бы:

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{NCS}^-] = (0,0100/\beta)^{1/2} = (0,0100 \cdot 10^{-3})^{1/2} \approx 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

т.е. допустили бы ошибку, равную

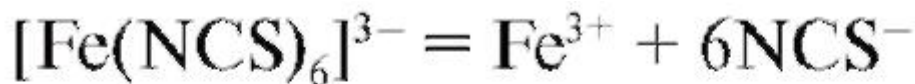
$$(3,16 \cdot 10^{-3} - 2,70 \cdot 10^{-3}) \cdot 100\% / (2,70 \cdot 10^{-3}) \approx 17\%.$$

3. В случае малостойких комплексов (особенно - сложного состава) ошибка в определении равновесных концентраций может быть еще больше, чем в предыдущем примере, если пренебрегать величиной α по сравнению с единицей.

Рассчитаем, например, в таком приближении $(\alpha \ll 1)$ равновесные концентрации ионов $[\text{Fe}^{3+}]$ и $[\text{NCS}^-]$ в водном растворе комплекса

$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ с исходной концентрацией этого комплексного аниона, равной, как и в предыдущем примере, 0,0100 моль/л. Логарифм концентрационной константы устойчивости $\lg \beta = 3,23$.

Решение. Рассуждая по аналогии с первым примером, можем записать:



$$\beta = \frac{[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{NCS}^-]^6} = \frac{0,0100}{c(6c)^6},$$

где $c = [\text{Fe}^{3+}]$ - равновесная концентрация ионов железа(II). Решая полученное уравнение относительно концентрации c , получаем:

$$c^7 = 0,0100/6^6\beta = 10^{-2}/(6^6 \cdot 10^{-2}); \quad c = 0,0386 \text{ моль/л}.$$

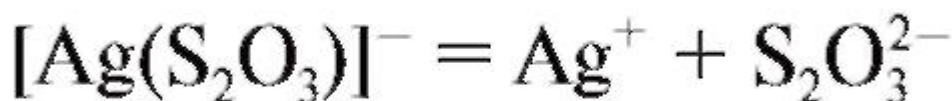
Рассчитанная равновесная концентрация ионов железа(II) $[\text{Fe}^{3+}] = 0,0386$ моль/л нереальна, так как она превышает исходную концентрацию комплекса (0,0100 моль/л), что невозможно.

Таким образом, условие $\alpha \ll 1$ можно применять только для очень стабильных комплексов с высокими значениями констант устойчивости, когда имеются основания

считать, что это условие реально. В остальных случаях в расчетах необходимо принимать во внимание числовое значение α .

4. Рассчитайте равновесные концентрации ионов серебра(I), тиосульфат-ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и комплексного аниона $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ в водном растворе комплекса $\text{K}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$ с исходной концентрацией $c = 0,100$ моль/л. Логарифм концентрационной константы устойчивости указанного комплексного аниона равен $\lg \beta = 8,82$.

Решение. В водном растворе комплекса существует равновесие:



с концентрационной константой устойчивости

$$\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}$$

Равновесные

концентрации

равны:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \alpha c,$$

$$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^- = c(1 - \alpha), \text{ где } \alpha$$

степень диссоциации комплексного аниона.

Тогда:

$$\beta = c(1 - \alpha)/\alpha^2 c^2 = (1 - \alpha)/\alpha^2 c; \beta c \alpha^2 + \alpha - 1 = 0.$$

Решая

последнее квадратное уравнение относительно α , получаем, как и в примере 2:

$$\alpha \approx -(1/2\beta c) \pm [(1/4\beta^2 c^2) + (1/\beta c)]^{1/2} = -(1/2 \cdot 10^{7,82}) \pm [(1/4 \cdot 10^{15,64}) + 1/10^{7,82}]^{1/2} \approx$$

$$\approx (10^{-7,82})^{1/2} \approx 1,28 \cdot 10^{-4}$$

(отрицательны

й корень отбрасываем как не имеющий физического смысла). Следовательно:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \alpha c = 1,28 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-1} \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^- = c(1 - \alpha) = 0,1(1 - 1,3 \cdot 10^{-5}) \approx 0,1 \text{ моль/л}.$$

Ясно, что в данном случае $\alpha = 1,28 \cdot 10^{-4} \ll 1$, и расчеты практиче-

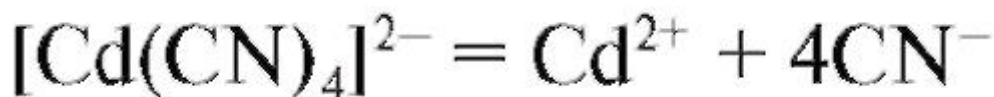
ски можно проводить в том же приближении, что и в первом примере, сразу приближенно принимая равновесную концентрацию комплекса равной его исходной концентрации 0,100 моль/л. При этом получим тот же результат

$$[\text{Ag}^+] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

5. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов кадмия $[\text{Cd}^{2+}]$ в 0,100 моль/л

водном растворе комплекса $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, содержащем цианид калия KCN при концентрации $c(\text{KCN}) = 1,0$ моль/л. Логарифм

концентрационной константы устойчивости комплексного аниона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ равен $\lg \beta = 17,11$. *Решение.* Равновесие в растворе комплекса:



Концентрационная константа устойчивости комплекса:

$$\beta = \frac{[[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^4}.$$

Поскольку константа устойчивости комплексного аниона $\beta = 10^{17,11}$ велика, то можно приближенно считать степень его

диссоциации $\alpha \ll 1$, а его равновесную концентрацию - равной исходной концентрации

$$c: [[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}] = c = 0,100 \text{ моль/л.}$$

Равновесную концентрацию цианид-ионов можно принять равной концентрации цианида калия

$$[\text{CN}^-] = c(\text{KCN}) = 1,0 \text{ моль/л,}$$

поскольку количеством цианид-ионов, образующихся при диссоциации комплексного аниона, можно пренебречь как ничтожно малым по сравнению с их количеством, введенным в раствор с цианидом калия, который как сильный электролит диссоциирует полностью на

ионы K^+ и CN^- . Тогда:

$$\beta = 0,1/[\text{Cd}^{2+}] \cdot 1^4; [\text{Cd}^{2+}] = 0,1/\beta = 0,1/10^{-17,11} = 10^{-18,1} = 7,8 \cdot 10^{-19} \text{ моль/л.}$$

6. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов алюминия в 1,0 моль/л водном

растворе комплекса $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ при pH = 11.

Логарифм концентрационной константы устойчивости комплексного аниона $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ равен $\lg \beta = 33$.

Решение. Равновесие в растворе комплексного

аниона: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- = \text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^-$ Конце
нтрационная константа устойчивости:

$$\beta = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^4}.$$

Поскольку значение константы устойчивости велико $(\beta = 10^{33})$, то
можно принять приближение
 $\alpha \ll 1$. Тогда $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \approx 1,0 \text{ моль/л.}$

Равновесная концентрация гидроксильных ионов определяется величиной pOH раствора:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14; \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 11 = 3; [\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Найдем равновесную концентрацию иона алюминия:

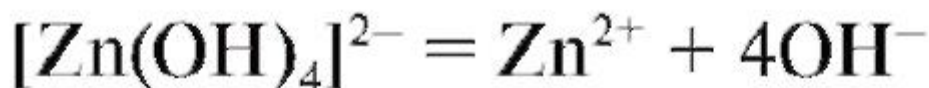
$$[\text{Al}^{3+}] = [\text{Al}(\text{OH})_4]^- / \beta [\text{OH}^-]^4 = 1 / [10^{33} (10^{-3})^4] = 10^{-21} \text{ моль/л.}$$

7. Определите, как изменится равновесная концентрация ионов цинка в 1,0 моль/л

водном растворе комплекса $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, если pH раствора
увеличить от 11 до 12. Логарифм концентрационной константы устойчивости

комплексного аниона равен $\lg \beta = 14,8$.

Решение. В растворе устанавливается равновесие:



Концентрационная константа устойчивости:

$$\beta = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}}{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^4}.$$

Числовое значение этой константы достаточно большое ($\beta = 10^{14,8}$), поэтому можно воспользоваться приближением $\alpha \ll 1$, т.е. $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} = 1,0$ моль/л. В этом

приближении $[\text{Zn}^{2+}] = 1,0/\beta[\text{OH}^-]^4$. Рассчитаем $[\text{Zn}^{2+}]_1$ и $[\text{Zn}^{2+}]_2$ равновесные концентрации ионов цинка при двух зна-

чениях pH раствора pH₁ 11 и pH₂ 12 соответственно, поступая, как в предыдущем примере 6:

$$\text{pOH}_1 = 14 - \text{pH}_1 = 14 - 11 = 3; [\text{OH}^-]_1 = 10^{-3};$$

$$[\text{Zn}^{2+}]_1 = 1/10^{14,8}(10^{-3})^4 = 10^{-2,8},$$

$$\text{pOH}_2 = 14 - \text{pH}_2 = 14 - 12 = 2; [\text{OH}^-]_2 = 10^{-2};$$

$$[\text{Zn}^{2+}]_2 = 1/10^{14,8}(10^{-2})^4 = 10^{-6,8}.$$

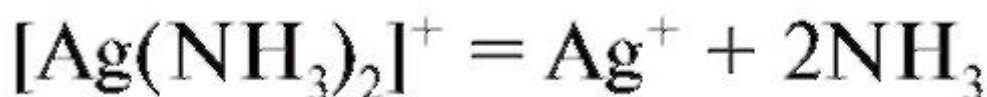
Следовательно, при увеличении pH раствора от 11 до 12 равновесная концентрация ионов цинка уменьшается в 10^4 раз.

8. Выясните, образуется ли осадок иодида серебра AgI, если к водному раствору

комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ с концентрацией 0,2 моль/л прибавить равный объем 0,2 моль/л водного раствора иодида натрия NaI. Логарифм концентрационной константы устойчивости комплексного катиона

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ равен $\lg \beta = 7,23$. Произведение растворимости $K_s^\circ(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

Решение. В водном растворе комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, как и все комплексы ионного типа, полностью отщепляет анион внешней сферы. Внутренняя координационная сфера диссоциирует частично по схеме:

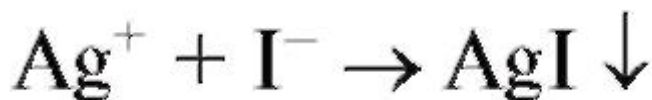


Так как константа устойчивости комплексного катиона $\beta = 10^{7,23}$ довольно большая, то степень его диссоциации α мала и можно ограничиться приближением $\alpha \ll 1$.

Иодид натрия как сильный электролит в водном растворе распадается на ионы нацело:



так что концентрация иодид-ионов в растворе равна концентрации исходного иодида натрия. Так как в растворе присутствуют ионы Ag^+ и I^- , то возможно образование малорастворимого осадка иодида серебра:



Осадок образуется, если ионное произведение $c(\text{Ag}^+)c(\text{I}^-)$ будет превышать произведение растворимости $K_s^\circ(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-7}$.

Следовательно, для решения вопроса о том, образуется или не образуется осадок иодида серебра в рассматриваемых условиях, требуется найти величину ионного произведения и сравнить его с произведением растворимости. Если окажется, что

$c(\text{Ag}^+)c(\text{I}^-) > K_s^\circ(\text{AgI})$, то при смешивании растворов осадок образуется. Если же $c(\text{Ag}^+)c(\text{I}^-) < K_s^\circ(\text{AgI})$, то осадок не образуется.

Найдем концентрации ионов серебра $c(\text{Ag}^+)$ и иодид-ионов $c(\text{I}^-)$ в момент смешивания растворов. С учетом того, что при смешивании равных объемов растворов концентрации растворенных веществ уменьшаются в 2 раза, имеем: $c(\text{I}^-) = 0,2:2 = 0,1$ моль/л;

концентрация комплекса $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 0,2:2 = 0,1$ моль/л.

Рассчитаем концентрацию ионов серебра(I), равную его равновесной концентрации, возникающей при диссоциации комплексного катиона:

$c(\text{Ag}^+) = [\text{Ag}^+]$. Константа устойчивости комплексного катиона

$$\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}.$$

Поскольку при диссоциации комплексного катиона $[\text{NH}_3] = 2[\text{Ag}^+]$, то

$$\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+](2[\text{Ag}^+])^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{4[\text{Ag}^+]^3}; \quad [\text{Ag}^+] = \left(\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{4\beta} \right)^{\frac{1}{3}};$$

$$[\text{Ag}^+] = (0,1/4 \cdot 10^{7,23})^{1/3} = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = c(\text{Ag}^+).$$

Поэтому ионное произведение $c(\text{Ag}^+)c(\text{I}^-) = 1,14 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,14 \cdot 10^{-4}$, что намного

превышает произведение растворимости $K_s^\circ(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$. При смешивании растворов образуется осадок иодида серебра AgI.

9. Рассчитайте полную константу устойчивости β и полную константу нестойкости K_n тетрааммина цинка в водном растворе при 30 °C и ионной силе раствора $I_c = 2$, если логарифмы ступенчатых констант

$$\lg \beta_1 = 2,37$$

устойчивости в тех же условиях равны:

$$\lg \beta_2 = 2,44, \lg \beta_3 = 2,50, \lg \beta_4 = 2,15$$

Решение. Полная константа устойчивости β равна произведению ступенчатых констант устойчивости: $\beta = \beta_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4$. Очевидно, что

$$\lg \beta = \lg \beta_1 + \lg \beta_2 + \lg \beta_3 + \lg \beta_4 = 2,37 + 2,44 + 2,50 + 2,15 = 9,46, \text{ откуда}$$

$$\beta = 10^{9,46} = 2,88 \cdot 10^9.$$

Полная константа нестойкости K_n комплекса есть величина, обратная константе его устойчивости:

$$K_n = 1/\beta = 10^{-9,46} = 3,5 \cdot 10^{-10}$$

10. Рассчитайте истинные термодинамические константы устойчивости р и

нестойкости K_n комплексного аниона $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ в водном растворе, если равновесные активности ионов равны:

$$a([\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}) = 0,003, a(\text{Co}^{2+}) = 0,080, a(\text{NCS}^-) = 0,523.$$

Решение. В растворе комплексный анион диссоциирует:



Истинная термодинамическая константа устойчивости

$$\beta = \frac{a([\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-})}{a(\text{Co}^{2+})a(\text{NCS}^-)^4} = \frac{0,003}{0,080(0,523)^4} = 0,50.$$

Истинная термодинамическая константа нестойкости $K_n = 1/\beta = 1/0,50 = 2$. комплекс в водных растворах неустойчив и равновесие существенно смещено вправо - в сторону его диссоциации.

11. Определите объем 25,10% водного раствора гидроксида натрия, необходимого для растворения 9,94 г гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Плотность указанного раствора гидроксида натрия равна 1,275 г/см³ при температуре 20 °С.

Решение. Гидроксид цинка в присутствии щелочи растворяется с образованием гидросокомплекса цинка:



На растворение одного моля гидроксида цинка (99,41 г) расходуется два моля гидроксида натрия ($2 \cdot 39,997 = 79,99$ г). Следовательно, для растворения 9,94 г гидроксида цинка потребуется

$$m(\text{NaOH}) = 9,94 \cdot 79,99/99,41 = 7,999 \approx 8 \text{ г}$$

гидроксида натрия. По условию 25,10 г NaOH содержатся в 100/1,275 = 78,4 мл раствора. Поэтому 8 г NaOH содержатся в $78,4 \cdot 8/25,10 = 25$ мл раствора. Итак, для растворения заданного количества гидроксида цинка требуется 25 мл раствора гидроксида натрия указанной концентрации.

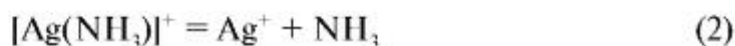
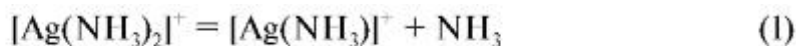
7.8.2. Задачи

1. Вычислите истинные термодинамические константы устойчивости β и нестойкости K_H комплексного катиона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ в водном растворе, если равновесные активности реагентов в этом растворе равны: $a([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = 0,10$, $a(\text{Co}^{3+}) = 1,5 \cdot 10^{-6}$, $a(\text{NH}_3) = 9,0 \cdot 10^{-6}$. Ответ: $\beta = 1,3 \cdot 10^{35}$, $K_H = 7,7 \cdot 10^{-36}$.

2. Рассчитайте концентрационные константы устойчивости и нестойкости комплексного аниона $[\text{PbI}_4]^{2-}$, если в водном 1,0 моль/л растворе комплекса $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$ равновесные концентрации ионов свинца(II) и иодид-ионов равны: $[\text{Pb}^{2+}] = 0,054$ моль/л, $[\text{I}^-] = 0,216$ моль/л. Ответ: $\lg \beta = 3,93$, $\beta = 8,51 \cdot 10^3$, $K_H = 1,18 \cdot 10^{-4}$.

3. Рассчитайте полную константу устойчивости β и полную константу нестойкости $K_{H,1}$ комплексного катиона $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в водном растворе при 30 °C и ионной силе раствора, равной 2, если логарифмы ступенчатых констант устойчивости $\lg \beta_1 = 2,65$, $\lg \beta_2 = 2,10$, $\lg \beta_3 = 1,44$ и $\lg \beta_4 = 0,93$. Ответ: $\lg \beta = 7,12$, $\beta = 1,32 \cdot 10^7$, $K_H = 7,58 \cdot 10^{-8}$.

4. Найдите ступенчатую константу устойчивости β_1 и ступенчатую константу нестойкости $K_{H,1}$ для равновесия (1) в водном растворе, если логарифм ступенчатой константы устойчивости для равновесия (2) равен $\lg \beta_2 = 3,32$, а логарифм полной константы устойчивости, соответствующей равновесию (3), равен $\lg \beta = 7,23$ (ионную силу раствора принять равной нулю, температура близка к комнатной).



Ответ: $\lg \beta_1 = 3,91$, $\beta_1 = 8,13 \cdot 10^3$, $K_{H,1} = 1,23 \cdot 10^{-4}$.

5. Определите равновесные концентрации ионов железа(III) и цианид-ионов CN^- в водном 1,0 моль/л растворе феррицианида калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Логарифм константы устойчивости комплексного феррицианид-иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ равен 43,9. *Ответ:* $[\text{Fe}^{3+}] = 1,1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $[\text{CN}^-] = 6,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

6. Рассчитайте равновесные концентрации ионов железа(III) и фторид-ионов F^- в водном растворе, содержащем комплекс $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ с концентрацией 0,1 моль/л. Логарифм константы устойчивости комплексного аниона $[\text{FeF}_6]^{3-}$ равен $\lg \beta = 16,10$. *Ответ:* $[\text{Fe}^{3+}] = 7,76 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{F}^-] = 4,66 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

7. Рассчитайте степень диссоциации а комплексного аниона $[\text{Ag}(\text{SO}_4)]^-$ и равновесные концентрации ионов $[\text{Ag}^+]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[[\text{Ag}(\text{SO}_4)]^-]$ в водном растворе, в котором исходная концентрация указанного комплексного аниона равна $c([\text{Ag}(\text{SO}_4)]^-) = 0,1$ моль/л. Логарифм константы устойчивости комплексного аниона равен $\lg \beta = 0,31$ (ионная сила $I_c = 2$, температура близка к комнатной). *Ответ:* $\alpha = 0,85$, $[\text{Ag}^+] = 0,085$ моль/л, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,085$ моль/л.

7.9. НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Существуют три основных подхода к номенклатуре комплексных соединений:

1) традиционные специфические вненоменклатурные названия, по которым различным комплексным соединениям присваивались специальные наименования;

2) номенклатура, предложенная основателем координационной теории швейцарским химиком Альфредом Вернером (1866-1919), принятая и несколько измененная его последователями;

3) номенклатура, рекомендованная в 1960 г. комиссией по номенклатуре неорганических соединений Международного союза по чистой и прикладной химии (ИЮПАК - ШРАС - International Union of Pure and Applied Chemistry).

В современной научно-технической и учебной литературе, в Фармакопеях разных стран используются все три подхода, хотя можно отметить тенденции к преимущественному применению номенклатуры, рекомендованной ИЮПАК как наиболее логически обоснованной.

Традиционные вненоменклатурные названия. Здесь отсутствует какая-либо единая логическая схема. Координационным соединениям присвоены исторически сложившиеся названия, например: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - желтая кровяная соль, ферроцианид калия; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - красная кровяная соль, феррицианид калия; $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ - хлороплатинит калия; $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ - хлороплатинат калия; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ - первое основание Рейзе; *транс*- $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$ - второе основание Рейзе; *цис*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ - хлорид Пейроне; $\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$ - соль Эрдмана; $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ - турнбулева синь; $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ - берлинская лазурь и т.д.

Номенклатура, предложенная А. Вернером. *комплексные катионы*. Вначале называют отрицательно заряженные лиганды внутренней сферы с окончанием на -о (хлоро-, бром-, нитро-, родано- и т.д.). Если их число больше одного, то перед названиями лигандов добавляют числительные ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д.

Затем называют нейтральные лиганды, причем молекулу воды называют *акво*, молекулу аммиака - *аммин*. Если число нейтральных лигандов больше одного, то добавляют числительные ди-, три-, тетра- и т.д.

После нейтральных лигандов называют атом металла-комплексобразователя и в последнюю очередь - внешнесферные анионы. При этом наименование атома металла составляют из корня его латинского названия с характерным окончанием, в зависимости от степени окисления центрального атома металла. Окончания эти следующие:

Степень окисления	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Окончание	-а	-о	-и	-е	-ан	-он	-ин	-ен

Проиллюстрируем сказанное примерами: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ - тетраамминплатохлорид; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ - дихлоротетраамминплатехлорид; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ - хлоропентаамминкобальтисульфат; $[\text{CoEn}(\text{NH}_3)_2\text{Y}_2\text{O}(\text{NO}_2)\text{Br}_2]$ - нитроэтилендиаминдиамминаквокобальтибромид; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CQ}_3]\text{Cl}$ - карбонатотетраамминкобальтихлорид; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ - хлоропентаамминхромихлорид.

Комплексные анионы. Вначале называют отрицательно заряженные лиганды с соответствующими числительными (ди-, три-, тетра- и т.д.). Затем называют нейтральные молекулы, после чего идет название металла с соответствующим окончанием, характеризующим его степень окисления, к которому добавляют еще суффикс *-ам*. Затем в родительном падеже называют внешнесферный катион: $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ - тетранитродиаамминкобальтиат калия; $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ - тетрахлороплатоат калия; $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ - трихлороэтиленплатоат калия (здесь C_2H_4 - молекула этилена); $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ - дицианоаргентаат калия; $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ - гексахлороплатеат калия; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - гексацианоферроат калия; $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - гексацианоферриат натрия.

Нейтральные комплексы. Название строят аналогично предыдущему, за исключением того, что к наименованию металла-комплексобразователя не прибавляют никаких окончаний: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ - дихлородиаамминплатина; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ - тринитротриаамминкобальт;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$ - тетрабромодиаамминплатина; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]$ - хлородинитротриаамминкобальт; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3]$ - трироданотриаамминхром; $[\text{RhPy}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}]$ - хлорооксалатотрипиридинродий (здесь Py - молекула пиридина).

Номенклатура, рекомендованная Международным союзом по чистой и прикладной химии. Эту номенклатуру в известном смысле можно рассматривать как усовершенствованную и модернизированную номенклатуру А. Вернера.

Лиганды называются так же, как и в Вернеровской номенклатуре, т.е. наименования отрицательно заряженных лигандов оканчиваются на -о, а нейтральные лиганды имеют обычные названия.

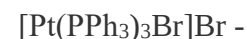
Одноядерные комплексы. Вначале называют катион, затем - анион. При перечислении лигандов сначала называют отрицательно заряженные, затем - нейтральные с соответствующими числительными (ди-, три-, тетра- и т.д.). После этого называют атом металла-комплексобразователя, указывая после названия металла его степень окисления римскими цифрами в круглых скобках слитно, *не отделяя* обозначение степени окисления от основы названия. Символ (O) используют для обозначения нулевой степени окисления.

Если комплекс представляет собой анион, то к названию центрального атома добавляют суффикс *-ат*.

Если лиганды представляют собой сложные многоатомные молекулы, то вместо числительных ди-, три-, тетра- и т.д. используют числительные бис-, трис-, тетракис-, пентакис-, гексакис-.

Проиллюстрируем сказанное примерами: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ - тетраамминплатина(II)хлорид; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ - дихлоротетраамминплатина(IV)хлорид; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ - хлоропентаамминкобальт(III) сульфат; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ - гексамминкобальт(III)хлорид; $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ - калийтетранитродиаамминкобальтат(III); $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ - калийтетрахлороплатинат(II); $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ - калийтрихлороэтиленплатинат(II); $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ - калийгексахлороплатинат(IV); $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3]$ - трироданотриаамминхром(III); $[\text{RhPy}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}]$ - хлорооксалатотрипиридинродий(III); $[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3$ - трис(этилендиамин)кобальт(III)хлорид; $[\text{Fe}(\text{CN})(\text{CNCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_5]\text{Cl}$ -

цианопентакис(бензилизоцианид)железо(II)хлорид;
бромотрис(трифенилфосфин)платина(II)бромид.

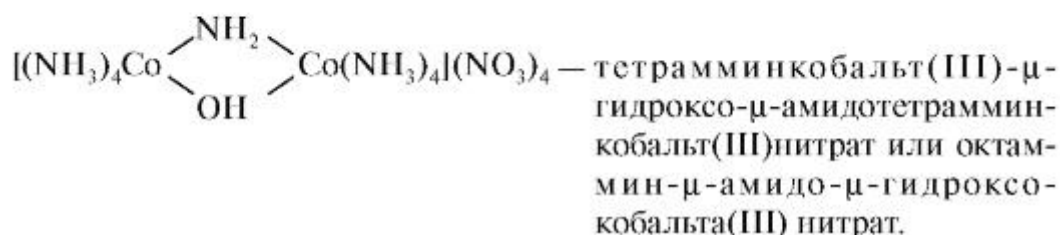
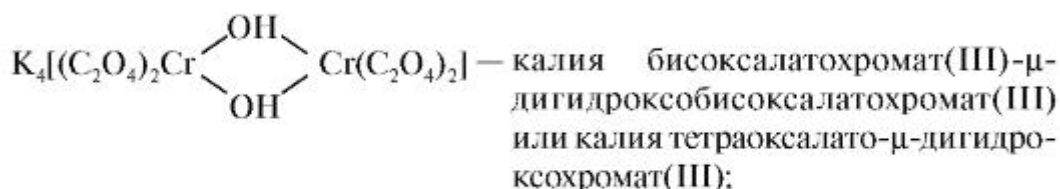
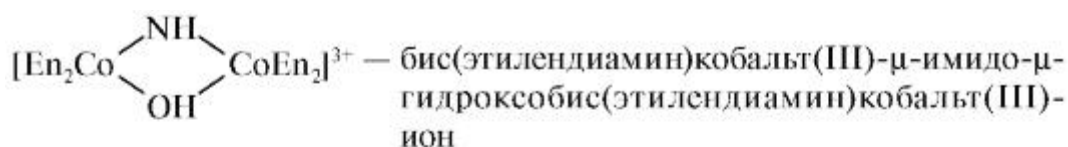


Если катион называют в родительном падеже, что на русском языке не только допускается, но и применяется в большинстве случаев в научной, научно-технической и учебной литературе, то

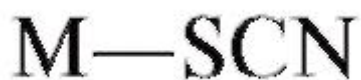
наименования катиона и аниона пишут отдельно: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ - гексамминкобальта(III) хлорид или хлорид гексамминкобальта(III); $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ - калия тетрахлороплатинат(II) или тетрахлороплатинат(II) калия; $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ - натрия гексахлороплатинат(IV) или гексахлороплатинат (IV) натрия.

В литературе, публикуемой на русском языке, катион в родительном падеже не обязательно называют первым: гораздо чаще его называют после аниона.

Многоядерные комплексы. В многоядерных комплексах мостиковые лиганды обозначают символом μ (мю) перед их наименованием, например:



Специфические вноменклатурные названия некоторых комплексов или лигандов. *Амбидентатный лиганд* - лиганд, содержащий несколько (чаще всего - два) электронодонорных центра. При этом, однако, в координации участвует один центр. Пример - амбидентатная группа NCS^- :



- группа NCS^- координирована через атом серы, это - тиоцианатогруппа;



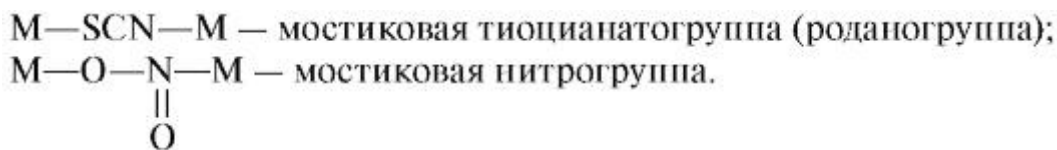
- та же группа NCS^- координирована через атом азота, это - изотиоцианатогруппа.

Другой пример - координация амбидентатной группы NO_2^- :

$\text{M}-\text{NO}_2$ - группа координирована через атом азота, это - нитрогруппа;

$\text{M}-\text{ONO}$ - группа координирована через один из атомов кислорода, это - нитритогруппа.

Амбидентатные лиганды могут выступать и в роли мостиковых лигандов (координация осуществляется через оба донорных центра), но тогда их уже не называют амбидентатными, например:



Существуют и многие другие специфические названия комплексов и лигандов, сравнительно редко используемых в аналитической химии.

ГЛАВА 8. ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (В АНАЛИТИКЕ)

Задача естествознания заключается в том, чтобы изучать явления как органического, так и неорганического мира в отношении их причин и следствий.

Юлиус Роберт Майер (1814-1878) - выдающийся немецкий естествоиспытатель и врач, один из творцов закона сохранения и превращения энергии

8.1. ВВЕДЕНИЕ

Органические вещества широко применяются в аналитической химии вообще и в фармацевтическом анализе в частности. Еще с начала нашей эры было известно, что настой чернильных дубильных орешков можно применять в качестве пробы на железо. Много столетий спустя (1815) было установлено, что крахмал в присутствии иода окрашивается в синий цвет.

Первым синтетическим специфическим органическим реагентом для химического анализа считается реактив Грисса-Илошвая (предложен П. Гриссом в 1879 г. и подробно изучен Л. Илошваем в 1889 г.) - смесь α -нафтиламина и сульфаниловой кислоты, которая дает красную окраску с нитрит-ионами. В 1885 г. М.А. Ильинский и Г. Кнорре предложили α -нитрозо- β -нафтол в качестве реагента для открытия и определения кобальта. Эта реакция оказалась примерно в 120 раз чувствительнее применявшейся ранее аналитической реакции катионов кобальта с нитритом калия. В 1905 г. Л.А. Чугаев в работе «О новом чувствительном реагенте на никель» (опубликованной в «Докладах немецкого химического общества») предложил диметилглиоксим в качестве реагента на никель и затем в своей докторской диссертации (1906) изложил результаты иссле-

дований в рассматриваемой области. Предложенный Л.А. Чугаевым диметилглиоксим и поныне является непревзойденным аналитическим реагентом на никель.

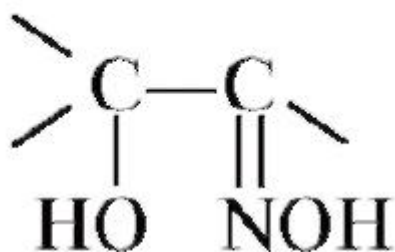
В настоящее время известно очень большое число синтетических органических реагентов, применяемых в химическом анализе, благодаря трудам (помимо названных выше ученых) И.П. Алимарина, А.К. Бабко, Р. Берга, Ю.А. Золотова, И.М. Коренмана, В.И. Кузнецова, Л.М. Кульберга, В.А. Назаренко, А.Т. Пилипенко, С.Б. Саввина, Ф. Файгля, Г. Шварценбаха и других исследователей.

8.2. РЕАКЦИИ, ОСНОВАННЫЕ НА ОБРАЗОВАНИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

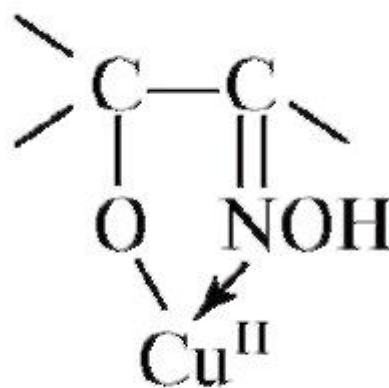
При таких аналитических реакциях преимущественно (хотя и не всегда) применяются циклообразующие лиганды, способные к построению хелатных комплексов, особенно - внутрикомплексных соединений и комплексонов металлов. Молекулы подобных лигандов должны содержать функционально-аналитические группы (ФАГ), способные

образовывать с атомами металлокомплексобразователей относительно прочные координационные связи, чаще всего - устойчивые металлоциклы. В состав ФАГ могут входить группы OH, SH, NH, C=O, C=S, гетероатомы азота и др.

Так, например, ионы меди(II) Cu^{2+} при взаимодействии с органическими соединениями - α -ацилоиноксимами - образуют комплексы зеленого цвета, содержащие пятичленные металлоциклы:



ФАГ

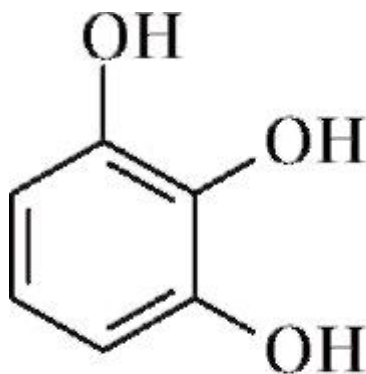


металлоцикл

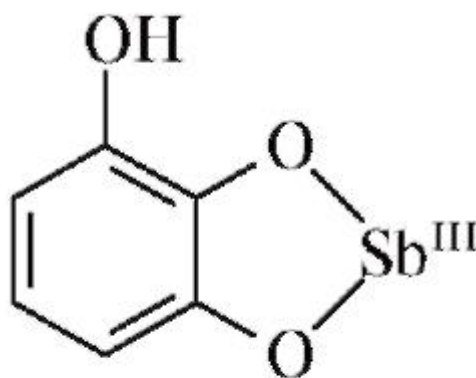
При реакциях ионов кадмия Cd^{2+} с органическими реагентами состава Ar-N=N-NH-Ar' (Ar и Ar' - арильные радикалы), содержащими в качестве ФАГ диазоаминогруппу, образуются комплексы красного цвета.

Сурьма(III) дает малорастворимые белые осадки комплексов с лигандами, имеющими в качестве ФАГ две соседние фенольные группы

в ароматическом ядре, например с пирогалолом. Образующиеся комплексы содержат пятичленные металлоциклы:



пирогалол



металлоцикл

В настоящее время известно значительное число ФАГ.

Наличие ФАГ в органической молекуле является необходимым, но не всегда достаточным условием, позволяющим использовать данное органическое соединение в качестве аналитического реагента. Требуется во многих случаях также присутствие *аналитико-активных групп* (ААГ), обычно не образующих непосредственно координационные связи с центральным атомом металла-комплексобразователя, но усиливающих аналитический эффект ФАГ. Сочетание ФАГ, ААГ вместе с центральным атомом определяемого металла дает «аналитический узел», играющий решающую роль в соответствующей аналитической реакции.

Понятие о ФАГ и ААГ было введено Л.М. Кульбергом.

К некоторым основным критериям применения внутрикомплексных соединений в химическом анализе относятся:

а) малая растворимость комплексного соединения в тех случаях, когда их используют для осаждения ионов металлов из растворов;

б) наличие интенсивной характерной окраски образующихся комплексов, если их используют для открытия или определения ионов металлов по окраске раствора;

в) достаточно высокая устойчивость образующихся комплексов (большие значения констант устойчивости).

Для обеспечения этих критериев необходимо соблюдение, по крайней мере, следующих условий:

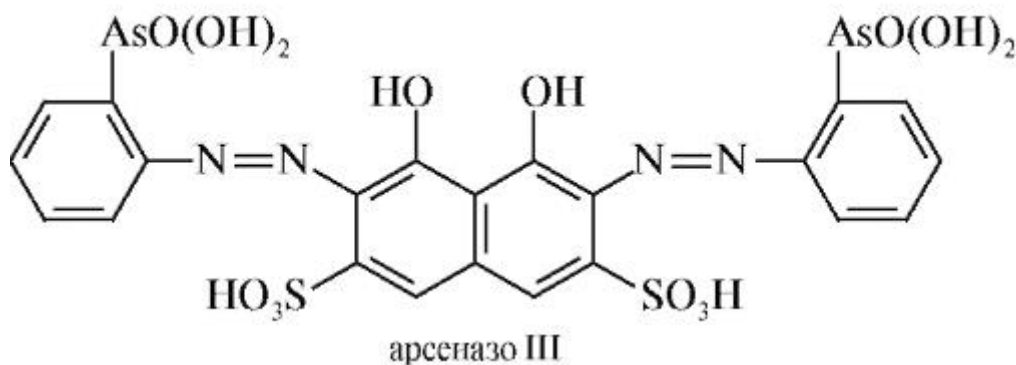
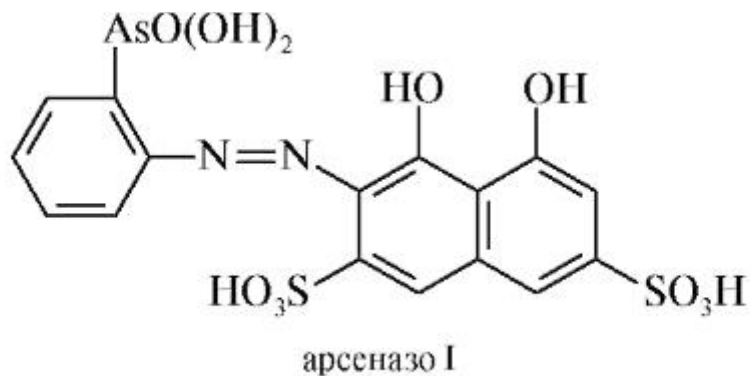
1) молекулы органических реагентов должны содержать ФАГ;

2) ФАГ должны иметь такую пространственную конфигурацию и взаимное расположение донорных атомов (азота, кислорода, серы, фосфора, мышьяка и др.), чтобы могла реализоваться возможность образования наиболее устойчивых пяти- и шестичленных металлоциклов;

3) молекула органического лиганда должна иметь, по возможности, большую молекулярную массу - это понижает погрешности определения металлов.

На практике процессы комплексообразования часто сочетают с экстракцией.

Некоторые органические реагенты позволяют открывать или определять целый ряд катионов. К числу таких органических реагентов относятся соединения группы арсеназо, содержащие мышьяк, азогруппы, SO_3H , OH (арсеназо I, арсеназо II, арсеназо III, полиарсеназо), например:



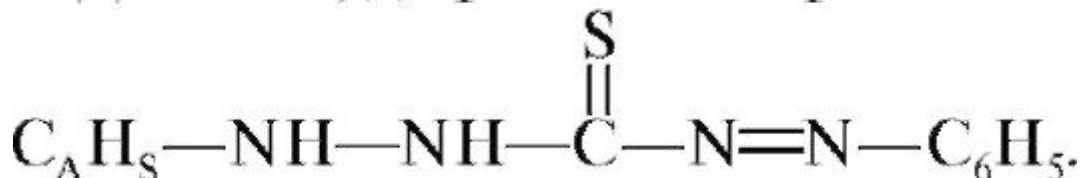
Так, с помощью арсеназо I можно определять уранильную группу UO^{2+} , катионы кальция Ca^{2+} , бериллия Be^{2+} , меди Cu^{2+} , кобальта Co^{2+} , никеля Ni^{2+} , алюминия Al^{3+} ,

редкоземельных металлов, титан(III), цирконий(IV), торий(IV), ванадий(V), ниобий(V), тантал(V), а также анионы F^- , BF_4^- .

Арсенazo III позволяет определять катионы Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , редкоземельных металлов, титан(IV), цирконий(IV), гафний(IV), торий(IV).

К числу достаточно распространенных в химическом анализе относятся, например, такие органические реагенты, как дитизон, диметилглиоксим, 1-нитрозо-2-нафтол.

Дитизон, дифенилтиокарбазон



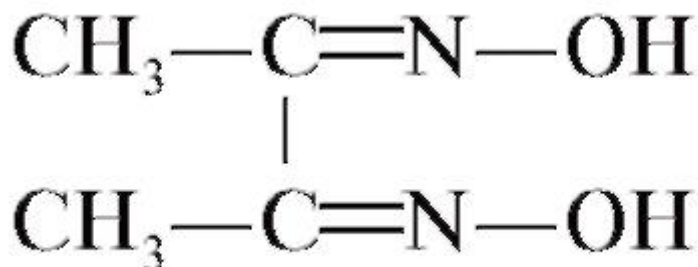
(часто сокращенно обозначается H_2Dz) впервые был предложен в качестве реагента на катионы цинка Zn^{2+} , с которыми он образует комплекс малинового цвета - дитизонат цинка $Zn(HDz)_2$, растворимый в хлороформе и в тетрахлориде углерода. Реакция - весьма чувствительная: предел обнаружения $m = 0,025$ мкг, предельное разбавление $V_{lim} = 10^4$ мл/г.

Дитизон используется также для определения $Cu(II)$, $Ag(I)$, $Au(III)$, $Cd(II)$, $Hg(II)$, $In(III)$, $Tl(I)$, $Pb(II)$, $Bi(III)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Pd(II)$, $Pt(II)$ и некоторых других ионов.

Как лиганд дитизон может выступать в форме анионов HDz^- и Dz^{2-} , образуя комплексы состава $Cd(HDz)_2$, $Pb(HDz)_2$ или Ag_2Dz ,

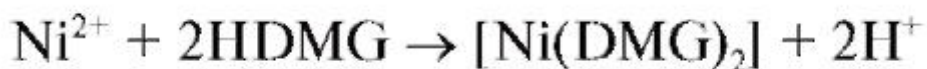
$PbDz$, $PdDz$ и т.д.

Диметилглиоксим (диацетилдиоксим, реактив Чугаева)



Это классический органический реагент, впервые предложенный, как уже отмечалось, Л.А. Чугаевым в 1905 г. в качестве специфического селективного реагента на никель.

Ионы Ni^{2+} образуют с диметилглиоксимом в водной среде объемистый осадок красного цвета, малорастворимый в воде или в водном аммиаке, растворимый в минеральных кислотах. Реакция протекает по схеме:



где HDMG - сокращенное обозначение молекулы диметилглиоксима. Структурная формула образующегося комплекса приведена в гл. 7. Осаждение обычно проводят из разбавленных аммиачных растворов при $pH = 8-9$. комплекс очень устойчив; логарифм константы устойчивости равен $\lg \beta = 17,32$. Реакция весьма чувствительна: предел обнаружения $m = 0,16$ мкг, предельное разбавление $V_{lim} = 3 \cdot 10^5$ мл/г. Поскольку диметилглиоксим малорастворим в воде, то предложено использовать не сам диметилглиоксим, а его двунатриевую соль, которая растворяется в воде.

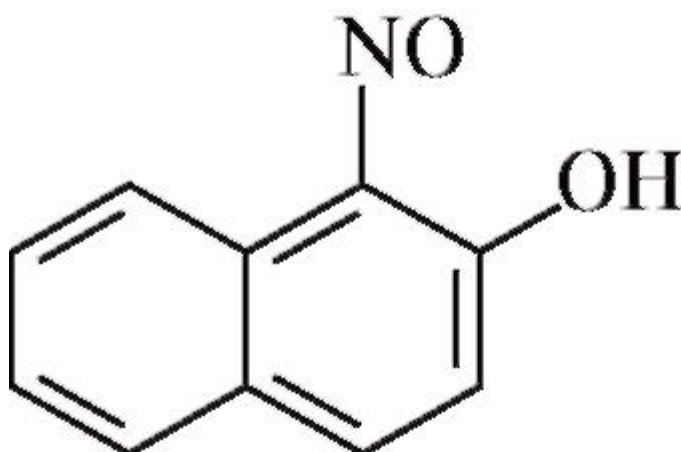
С помощью диметилглиоксима можно определять также палладий(II), железо(II), висмут(III), кобальт(III).

При определении никеля для устранения мешающего действия висмута, железа и кобальта ионы последних маскируют введением

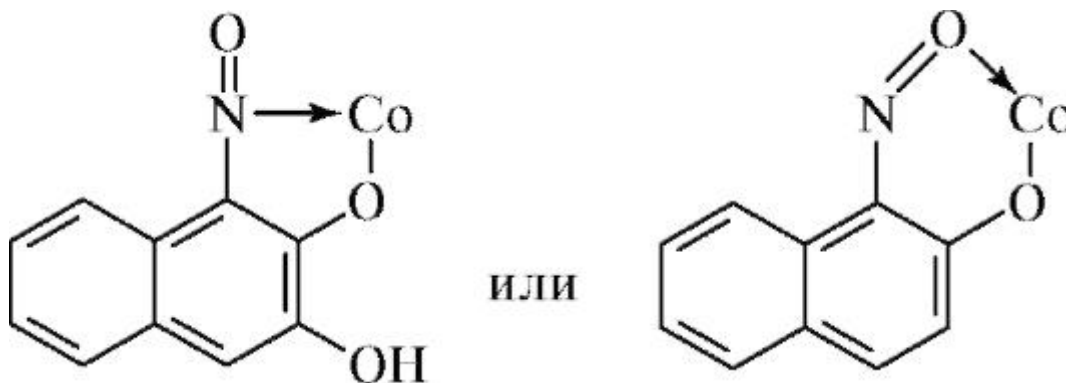
тиогликолевой кислоты. Небольшое количество ионов кобальта и железа можно маскировать также добавлением винной кислоты. Для маскирования большого количества этих ионов рекомендуют прибавлять в раствор добавки N,N - ди(оксиэтилен)глицина.

Диметилглиоксим используют и при фотометрическом определении никеля в присутствии окислителей.

1-Нитрозо-2-нафтол (α -нитрозо- β -нафтол, реактив Ильинского)



также считается классическим органическим аналитическим реагентом. Впервые он был предложен М.А. Ильинским и Г. Кнорре для гравиметрического определения кобальта в форме комплекса $\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_3$, где HL - молекула 1-нитрозо-2-нафтола. комплекс выделяется из растворов в виде пурпурно-красного осадка. Точная структура комплекса пока неизвестна. Предполагается возможность осуществления как пяти-, так и шестичленных хелатных металлоциклов типа



комплекс очень устойчив: логарифм константы устойчивости $\lg \beta \sim 17$.

Реакция весьма чувствительна: предел обнаружения $m = 0,5$ мкг, предельное разбавление $V_{\text{lim}} = 3 \cdot 10^{-5}$ мл/г. С использованием 1-нитрозо-2-нафтола можно определять также никель(II), палладий(II), железо(III).

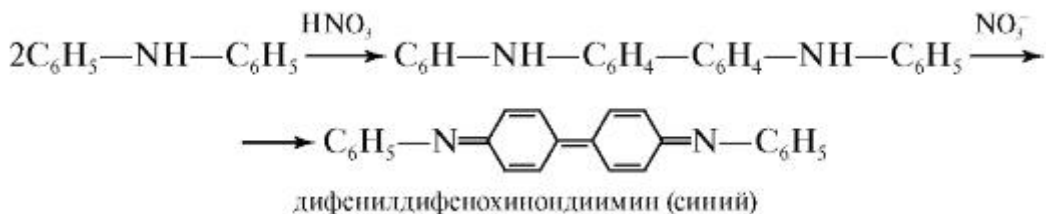
Разработана фотометрическая методика определения кобальта с помощью рассматриваемого органического реагента.

Отметим, что реакции, основанные на образовании координационных соединений металлов, являются самыми многочисленными среди аналитических реакций с участием органических реагентов.

8.3. РЕАКЦИИ БЕЗ УЧАСТИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

8.3.1. Образование окрашенных соединений с открываемыми веществами

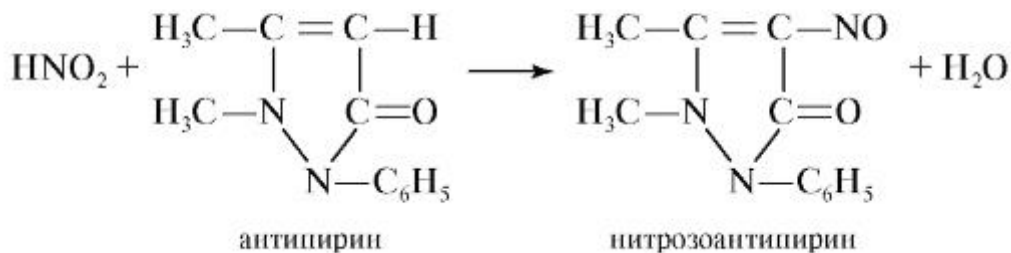
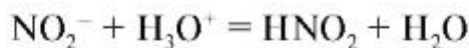
Дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ при реакциях в кислой среде с соединениями, содержащими окислители (NO_2^- , NO_3^- , BrO_3^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , Fe^{3+} и др.), окрашивает растворы в синий цвет вследствие необратимого окисления дифениламина в синий дифенилдифенохинондиимин. Эта реакция - фармакопейная, используется для открытия, например, нитратов и нитритов. С нитратами реакция протекает по схеме:



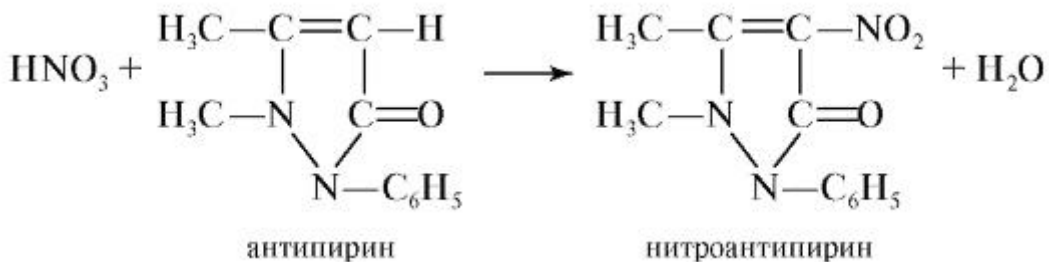
При выдерживании смеси синяя окраска постепенно переходит в бурую, а затем - в желтую. Определению мешают сильные восстановители - такие, как сульфид-ион S^{2-} , сульфит-ион SO_3^{2-} , тиосульфат-ион $S_2O_3^{2-}$, иодид-ион I^- .

Антипири́н используют для открытия нитрит-ионов NO^- (реакция - фармакопейная).

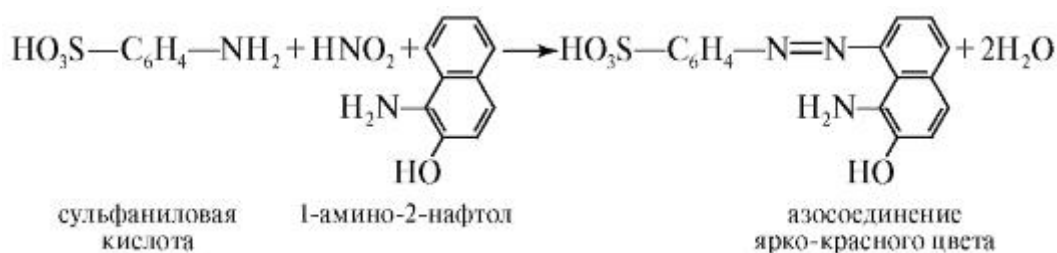
В кислой среде (HCl , H_2SO_4) нитриты образуют с антипирином нитрозоантипирин изумрудно-зеленого цвета:



Нитраты образуют с антипирином в сильно кислой среде (концентрированная серная кислота) ярко-красный нитроантипирин по схеме:



Выше уже упоминался реактив Грисса-Илошвая в качестве аналитического реагента на нитрит-ионы NO_2^- . При взаимодействии смеси сульфаниловой кислоты и 1-амино-2-нафтола с нитритами в нейтральных или уксуснокислых растворах образуется азокраситель ярко-красного цвета (реакция Грисса):

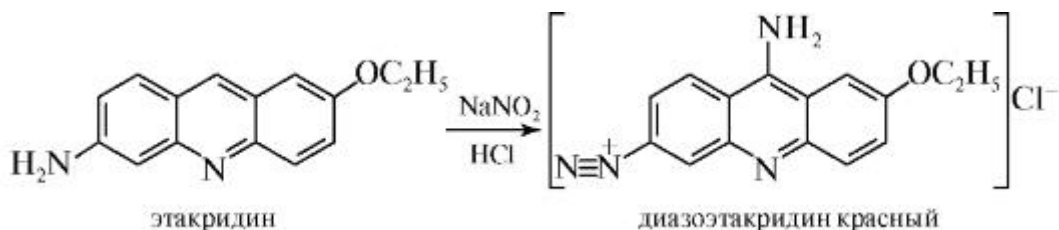


Реакция - весьма чувствительная: открываемый минимум $m = 0,01$ мкг. Нитрат-ион NO_3^- такой реакции не дает.

Аналогично протекает реакция также в том случае, если вместо 1-амино-2-нафтола взять β -нафтол: развивается красная окраска.

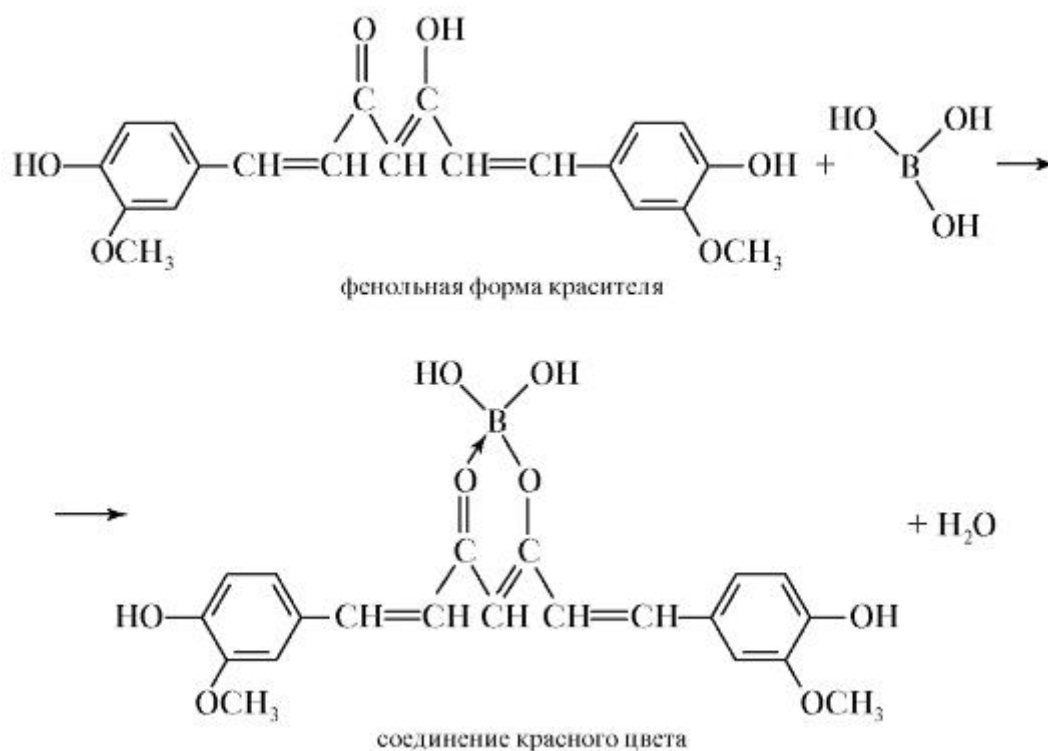
Вместо сульфаниловой кислоты в этой реакции можно использовать различные другие ароматические амины, которые в щелочной среде с 1-нафтиламином или с 1-нафтолом (а также с производными анилина, например с диметиланилином) дают окрашенные азокрасители.

Этакридин (риванол) в кислой среде образует с нитритами диазоэтакридин красного цвета:



Реакция специфична для нитритов.

Борат-ионы BO_3^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ открывают с помощью куркумовой бумаги - бумаги, обработанной раствором органического красителя - куркумина. Соли борной кислоты окрашивают в кислой среде куркумовую бумагу в розовый цвет. Щелочи и аммиак изменяют окраску на синюю или буровато-зеленую. Реакция - фармакопейная. В качестве *возможной* предполагается следующая схема протекания реакции:



Окрашенные соединения с борной кислотой образуют также оксиантрахины - ализарин, пурпурин, хинализарин - в среде концентрированной серной кислоты.

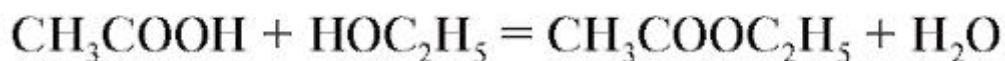
Реакции образования окрашенных соединений с органическими реагентами используются для определения подлинности многих лекарственных препаратов или открытия входящих в них групп, например, органических кислот; соединений, содержащих гидроксильные, альдегидные, кетонные, эфирные, имидные группы, аминогруппы, фенильные радикалы; алкалоидов, гликозидов сердечного действия, витаминов, гормонов и их синтетических аналогов, антибиотиков и других веществ.

8.3.2. Образование органических соединений, обладающих специфическими свойствами

В ряде случаев в химическом анализе используют такие реакции с участием органических реагентов, в результате которых образуются продукты реакции, обладающие специфическими свойствами - запахом, окрашиванием пламени газовой горелки и т.д.

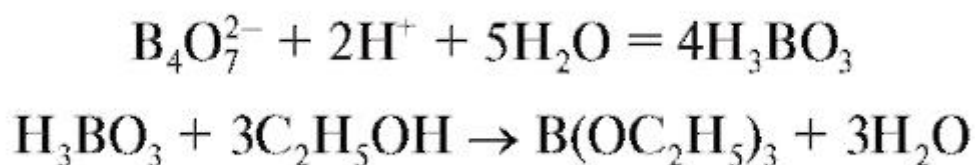
Так, реакция образования сложных эфиров используется для открытия ацетат-ионов CH_3COO^- , борат-ионов BO_3^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$.

Открытие ацетат-ионов проводят в кислой среде. При этом ацетатионы, присоединяя ион водорода, переходят в слабую уксусную кислоту. При реакции с этанолом уксусная кислота дает уксусноэтиловый эфир, обладающий характерным запахом:



Реакция - фармакопейная.

Летучие сложные эфиры борной кислоты окрашивают пламя в зеленый цвет. В присутствии серной кислоты и этанола борат-ионы образуют летучие сложные эфиры:



При поднесении пламени к чашке или тиглю, в которых протекает эта реакция, продукты сгорания окрашивают пламя в зеленый цвет. Реакция - фармакопейная.

8.3.3. Использование органических соединений в качестве индикаторов в титриметрических методах количественного анализа

Этот вопрос подробно рассматривается при характеристике объемных методов количественного химического анализа.

ГЛАВА 9. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (В АНАЛИТИКЕ)

...только идеи имеют непреходящую ценность.

Альберт Эйнштейн

9.1. НЕКОТОРЫЕ ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

При проведении химического анализа часто приходится решать задачи по открытию или определению данного вещества либо в присутствии других веществ, либо тогда, когда концентрация определяемого вещества очень мала (иногда - ниже определяемого минимума), либо в таких случаях, когда и концентрация определяемого вещества незначительна и имеются примеси мешающих веществ. В подобных ситуациях необходимо осуществлять *разделение или концентрирование* веществ.

Разделение - это операция (процесс), в результате которой компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются друг от друга. При этом концентрации разделяемых компонентов могут быть одинаковыми или различными.

Концентрирование - это такая операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентрации (количества) микрокомпонента к концентрации (количеству) макрокомпонента (или основы).

Под микрокомпонентом и макрокомпонентом подразумевают составные компоненты смеси, находящиеся соответственно в микроколичестве и в макроколичестве.

Различают *абсолютное концентрирование* и *относительное концентрирование*.

Абсолютное концентрирование - это перевод микрокомпонента из большой массы (или большого объема) образца в малую массу (или

в малый объем). При этом повышается концентрация микрокомпонента.

Относительное концентрирование (обогащение) - это увеличение отношения между количествами микрокомпонента и макрокомпонента. К макрокомпонентам в этом случае относится и растворитель. Относительное концентрирование можно рассматривать как частный случай разделения, в результате которого концентрации компонентов смеси оказываются резко различными.

Результаты концентрирования количественно характеризуют *коэффициентом (фактором) концентрирования F* (встречаются и другие обозначения):

$$F = \frac{Q_1}{Q_2} : \frac{Q_1^\circ}{Q_2^\circ} = \frac{Q_1 Q_2^\circ}{Q_1^\circ Q_2}, \quad (9.1)$$

где Q_1° и Q_2° - соответственно количество (или концентрация) микрокомпонента и макрокомпонента до концентрирования; Q_1 и Q_2 - соответственно количество (или концентрация) микрокомпонента и макрокомпонента после концентрирования. В случае абсолютного концентрирования Q_1° и Q_2° - количество (объем) раствора до и после концентрирования.

Пусть, например, в 1 л раствора до концентрирования содержалось 10^{-5} г растворенного вещества. Раствор упарили до объема, равного 1 мл. Поскольку в данном примере $Q_1^\circ = 10^{-5}$ г; $Q_2^\circ = 10^3$ мл; $Q_1 = 10^{-5}$ г; $Q_2 = 1$ мл, то фактор концентрирования оказывается равным:

$$F = 10^{-5} \cdot 10^3 / 10^{-5} \cdot 1 = 10^3,$$

т.е. при упаривании раствора произошло тысячекратное концентрирование.

9.2. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Методы разделения и концентрирования основаны на использовании различий в свойствах компонентов анализируемой системы, таких, как растворимость, температура кипения, скорость движения частиц во внешнем электрическом поле, сорбция и др. К числу наиболее распространенных методов разделения и концентрирования относятся следующие.

Методы испарения (упаривание, перегонка, сублимация) основаны, в которой содержится концентрируемый компонент. Обычно различают *упаривание* и *выпаривание*. *Упаривание* - испарение основы, при котором часть ее остается в системе по окончании процесса испарения. *Выпаривание* (досушка) - испарение основы, при котором последняя удаляется полностью.

Озоление - метод, при котором исходный анализируемый материал путем термической обработки на воздухе превращают в минеральный остаток - золу. Применяют тогда, когда определяемый компонент (например, металлы-микроэлементы) распределен в большой массе сгораемой основы. Метод часто используют при анализе растительного лекарственного сырья - осторожно сжигают на воздухе сухую массу сырья.

При *сухом озолении* анализируемый образец (1-5 г) помещают в фарфоровый, кварцевый или платиновый тигель, медленно нагревают, не допуская бурного удаления продуктов сгорания, после их выгорания и улетучивания осторожно прокаливают остаток при красном калении ($\sim 500^\circ \text{C}$) до постоянной массы тигля с зольным остатком, охлаждают тигель в эксикаторе при комнатной температуре каждый раз перед очередным взвешиванием. В случае неполного сгорания углеродсодержащих частиц остаток охлаждают, прибавляют к нему небольшой объем воды или насыщенного раствора нитрата аммония NH_4NO_3 , выпаривают воду (на водяной бане) и сухой остаток прокаливают. Эту операцию при необходимости повторяют.

При *влажном (мокроем) озолении* (например, в случае определения сульфатной золы - типичной операции в фармакопейном анализе) исходную навеску анализируемого вещества, помещенную в фарфоровый, кварцевый или платиновый тигель, обрабатывают раствором соответствующего реактива (например, смачивают небольшим объемом концентрированной серной кислоты), медленно нагревают для удаления летучих

продуктов и растворителя, после чего осторожно прокаливают остаток (при $\sim 500^\circ\text{C}$, красное каление) до постоянной массы. Операцию при необходимости повторяют.

В полученном зольном остатке открывают и определяют подходящими методами те или иные компоненты.

Осаждение и соосаждение - методы, широко распространенные в химическом анализе; более подробно будут рассмотрены в дальнейшем.

Кристаллизация - метод, применяемый для концентрирования примесных веществ (например, так называемый метод зонной плавки).

Экстракция - совокупность методов, основанных на использовании различий в растворимости извлекаемого компонента в двух контактирующих несмешивающихся фазах (двух жидких или жидкой и твердой).

Сорбционные методы - основаны на использовании различий в способности разделяемых или концентрируемых компонентов поглощаться веществами-носителями. Используют *адсорбцию* (поглощение поверхностью), *абсорбцию* (поглощение в объеме), *хемосорбцию* (поглощение, сопровождаемое протеканием химических реакций). Во многих случаях все эти виды *сорбции* наблюдаются одновременно.

При концентрировании микроколичеств веществ из сорбционных методов часто применяют *избирательную адсорбцию*. В качестве сорбента используют твердые фазы с высокоразвитой поверхностью - активированный уголь, кремнезем (силикагель), оксиды и гидроксиды металлов, их соли, синтетические полимерные вещества и др.

Примером использования избирательной адсорбции может служить концентрирование микроколичеств катионов металлов, содержащихся в воде (водопроводная вода, вода природных водоемов и т.д.), на активированном угле с последующим определением их содержания. Для этого к достаточно большому объему анализируемой воды (~ 1 л) прибавляют аммиачный буфер до $\text{pH} \sim 8-9$ и 8-оксихинолин (раствор в ацетоне), который образует относительно прочные оксихинолиновые комплексы с катионами металлов, присутствующих в микроколичествах в анализируемой воде (ионы меди, цинка, кадмия, ртути, алюминия, свинца, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля и др.). Затем воду пропускают через активированный уголь, находящийся на фильтре. При фильтровании оксихинолиновые комплексы металлов практически количественно адсорбируются на активированном угле (коэффициент концентрирования равен $\sim 10^4$), из которого они могут быть десорбированы обработкой небольшим объемом раствора азотной кислоты HNO_3 (около 10 мл). В полученном азотнокислом концентрате можно определить содержание указанных металлов различными методами (например, оптическими).

Сорбционные методы можно применять также для концентрирования, разделения и определения благородных металлов (серебра, золота, металлов платиновой группы - рутения, осмия, родия, иридия, палладия, платины), содержащихся в малых количествах в природных водах и в различных растворах. При этом происходит концентрирование определяемого металла из большого объема раствора в небольшой массе сорбента за счет сорбции соединений этого металла на сорбенте. Сорбентами служат органические полимеры, силикагели, химически модифицированные ионообменными или комплексообразующими группами (четвертичными аммонийными и фосфониевыми основаниями, производными тиомочевина), привитыми на поверхности силикагеля.

Сорбцию соединений указанных выше благородных металлов можно осуществлять селективно из кислых (сернокислых, солянокислых) растворов. После концентрирования проводят десорбцию соединения металла из фазы сорбента в небольшой объем раствора и затем определяют содержание металла в этом растворе, например, оптическими методами анализа.

Электрохимические методы. Для разделения и идентификации компонентов смесей применяют методы *электрофореза (электрофоретические методы)*, основанные на использовании различий в скоростях движения заряженных частиц растворенных веществ во внешнем электрическом поле. Перемещаясь с различными скоростями под действием внешнего электрического поля, заряженные частицы (ионы) в конце концов разделяются на зоны, каждая из которых содержит ионы одинаковой природы. Эти зоны можно затем идентифицировать различными способами.

Электрофорез проводят либо в свободной незакрепленной среде (в свободной жидкости) - *фронтальный электрофорез*, либо в закрепленной среде - *зональный электрофорез* - на крупнопористых носителях (фильтровальная бумага, целлюлоза, порошкообразная пластмасса, агар-агар, ацетилцеллюлоза, стеклянный порошок) или на мелкопористых носителях (силикагель, полиакриламидный гель, целлюлоза, оксид алюминия, крахмал и др.).

Аппаратура для проведения электрофореза состоит из источника тока, камеры для электрофореза, двух электродов, соединяющих камеру с источником тока, приспособлений для сбора и идентификации разделяемых компонентов смеси. Разработаны многие варианты электрофоретических методик и установок.

Электрофорез эффективен при разделении как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных веществ, например смеси белков, аминокислот, коллоидных частиц и т.д.

Хроматографические методы - совокупность различных методов, основанных на различии в сродстве разделяемых компонентов, перемещающихся с подвижной фазой (жидкость, газ), к неподвижной (стационарной) фазе (твердое вещество, вязкая жидкость). Эти методы рассмотрены далее.

9.3. ОСАЖДЕНИЕ И СООСАЖДЕНИЕ

Соосаждение - одновременное осаждение обычно растворимого микрокомпонента с выпадающим в осадок макрокомпонентом из одного и того же раствора вследствие образования смешанных кристаллов, адсорбции, окклюзии и т.д. Осадок макрокомпонента часто называют *коллектором* (или *носителем микрокомпонента*).

Так, ионы радия Ra^{2+} , свинца Pb^{2+} , железа Fe^{3+} , меди Cu^{2+} извлекаются из раствора формирующимся осадком сульфата бария $BaSO_4$.

Катионы цинка Zn^{2+} соосаждаются с осадком оксигидроксида марганца(IV) $MnO(OH)_2$ (по-другому формулу этого соединения можно представить в виде H_2MnO_3) вследствие образования соединения $ZnMnO_3$.

Ионы меди Cu^{2+} соосаждаются из раствора вместе с сульфидом ртути(II) HgS . С сульфидом меди CuS и олова(IV) SnS_2 из растворов соосаждаются катионы цинка, железа, кобальта.

При образовании аморфного осадка гидроксида железа(ГТГ) $Fe(OH)_3$ из водного раствора, содержащего катионы хрома(III) Cr^{3+} и алюминия Al^{3+} , вместе с осадком соосаждаются и эти катионы.

Осадок хлорида серебра $AgCl$ при выпадении из водного раствора способен захватывать хлорид калия KCl .

При отсутствии коллектора микрокомпонент не образует осадок, так как обычно концентрация микрокомпонента намного меньше концентрации его насыщенного раствора.

В качестве коллекторов применяют гидроксиды, сульфиды, фосфаты, сульфаты, галогениды металлов и т.д.

Различают *поверхностное (внешнее)* и *внутреннее* соосаждение. При поверхностном соосаждении соосаждаемое вещество адсорбируется на поверхности коллектора и удаляется вместе с ним из раствора. При внутреннем соосаждении соосаждаемый компонент увлекается из раствора вместе с коллектором вследствие механического захвата части маточного раствора, изоморфного замещения частиц коллектора частицами соосаждаемого вещества, химического взаимодействия соосаждаемого вещества с коллектором.

При *изоморфном соосаждении* справедлив закон Хлопина¹: изоморфный компонент при равновесии в системе распределяется между твердой и жидкой фазами при постоянной температуре так, что выполняется условие (9.2):

$$K = \frac{c(Т)}{c(Ж)} = \text{const}, \quad (9.2)$$

где K - константа распределения при изоморфном соосаждении; $c(Т)$ и $c(Ж)$ - равновесные концентрации соосаждаемого изоморфного компонента в твердой и жидкой фазах соответственно.

Соосаждение используют, в частности, для *концентрирования* веществ, содержащихся в растворе в микроколичествах, с последующим их определением в концентрате различными методами.

Так, например, можно провести концентрирование микропримесей ионов свинца(II) в сульфате стронция (коллектор) вследствие изоморфного замещения ионов стронция Sr^{2+} ионами свинца Pb^{2+} в осадке сульфата стронция.

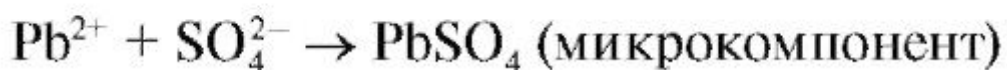
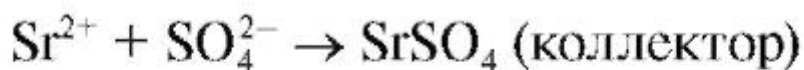
Анализ проводят следующим образом. К водному раствору, содержащему микроколичества ионов свинца, прибавляют раствор нитрата стронция $Sr(NO_3)_2$ и раствор сульфата калия K_2SO_4 . Образующийся осадок сульфата стронция $SrSO_4$ увлекает вместе с собой из раствора ионы свинца в виде сульфата свинца $PbSO_4$, который в рассматриваемых условиях формирует изоморфные кристаллы с сульфатом стронция: ионы Pb^{2+} занимают в кристаллической решетке места ионов Sr^{2+} (размеры этих катионов близки между собой), так что в результате осадок содержит смешанные кристаллы сульфата стронция и свинца. После отделения осадка от маточника и промывания раствором серной кислоты его обрабатывают раствором соды при нагревании для перевода ионов стронция и свинца в растворимые в кислотах осадки карбонатов стронция $SrCO_3$ и свинца $PbCO_3$. Последние растворяют в небольшом объеме

¹ *Виталий Григорьевич Хлопин* (1890-1950) - отечественный радиохимик. В 1924 г. установил закон распределения микрокомпонентов между кристаллами и насыщенным раствором (закон Хлопина).

хлороводородной кислоты и определяют содержание свинца в растворе тем или иным методом.

Цепочку указанных химических превращений можно описать следующим образом:

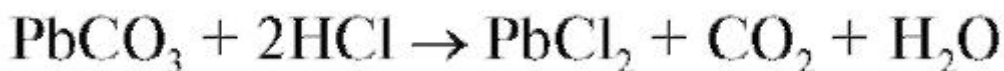
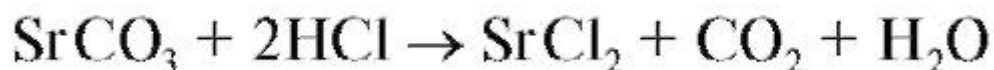
а) соосаждение:



б) перевод сульфатов в карбонаты:



в) растворение осадков карбонатов:



Соосаждение используют для *повышения полноты выделения* того или иного компонента из раствора вместе с осадком.

Так, метод соосаждения применяют в качественном анализе катионов аммиачно-фосфатным методом для отделения мышьяка(V) от раствора. При кипячении раствора концентрированной азотной кислоты HNO_3 , содержащего соединения олова и мышьяка, выделяется осадок метаоловянной кислоты H_2SnO_3 , адсорбирующий мышьяковую H_3AsO_4 и ортофосфорную H_3PO_4 кислоты (если последняя присутствует в этом растворе), которые соосаждаются с метаоловянной кислотой в форме продуктов состава $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_x(\text{H}_3\text{AsO}_4)_y$ или $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_x(\text{H}_3\text{AsO}_4)_y(\text{H}_3\text{PO}_4)_z$. Наличие фосфорной кислоты способствует увеличению полноты осаждения мышьяка(V), поэтому при ее отсутствии в растворе в последний специально прибавляют небольшое количество растворимых фосфатов (например, Na_2HPO_4).

Другой пример - повышение полноты осаждения катионов хрома(III) Cr^{3+} виде фосфата хрома(III) CrPO_4 , из растворов при одновременном выделении осадка фосфата железа(III) FePO_4 , чем пользуются в аммиачно-фосфатном методе качественного анализа катионов. Если раствор, из которого удаляют катионы хрома(III), не содержит катионы железа(III), то в него перед осаждением CrPO_4 специально добавляют растворимую соль железа(III). Выпадающий осадок фосфата железа(III) увлекает с собой фосфат хрома(III), чем достигается более высокая полнота его осаждения и отделения катионов Cr.

9.4. ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (В АНАЛИТИКЕ)

Экстракция относится к наиболее эффективным методам разделения веществ. Экстракционные методы используют при извлечении различных компонентов из растительного и минерального сырья, для выделения газов из металлов и сплавов при высоких температурах, для отделения одних компонентов раствора от других и т.д. Описаны случаи экстракции расплавами солей или металлов из расплавов. Экстракционные методы на практике использовались издавна. Так, еще несколько столетий назад некоторые препараты, парфюмерные вещества, красители готовили по методикам, в которых применялась экстракция. В 1825 г. была описана экстракция брома бензолом, в 1842 г. - экстракция урана из растворов азотной кислоты, в 1867 г. - предложено использование различий в экстрагируемости кобальта, железа, платиновых

металлов из тиоцианатных растворов для их разделения. В 1892 г. описана экстракция хлорида железа(III), в 1924 г. - хлорида галлия(III). В 20-е годы показана возможность использования органических хелатообразующих реагентов (в частности, дитизона) для экстракционного извлечения металлов в виде комплексных соединений.

Интенсивное развитие экстракционных методов началось в годы Второй мировой войны в связи с разработкой способов разделения и определения урана, плутония, других актиноидов, продуктов их распада, реакторных материалов. С конца 40-х годов XX столетия экстракционные методы получили особенно широкое распространение.

Большой вклад в развитие теории и практики экстракционных процессов и их применение в аналитике внесен Ю.А. Золотовым и его школой.

9.4.1. Принцип метода жидкостной экстракции

В аналитике под экстракцией обычно понимают процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами, а также метод выделения и разделения веществ, основанный на таком распределении.

В большинстве случаев в аналитике используют комбинацию двух контактирующих несмешивающихся жидких фаз - органический

растворитель и водный раствор разделяемых (извлекаемых) веществ. В таких случаях говорят *о жидкостной экстракции*.

Жидкостная экстракция основана на использовании различной способности веществ распределяться между двумя несмешивающимися контактирующими жидкими фазами, т.е. на их различной растворимости в этих жидких фазах. Жидкостную экстракцию можно использовать как для разделения, так и для концентрирования веществ.

Отметим, что *полное разделение или полное извлечение веществ методом экстракции в равновесных условиях невозможно*, некоторая, пусть даже очень незначительная, часть экстрагируемого вещества всегда остается в исходной фазе.

Экстракционные методы обладают рядом достоинств - это простота, доступность, избирательность, возможность работы как с большими, так и с очень малыми концентрациями, быстрота проведения операций, дешевизна оборудования и т.д.

Разработаны методики экстракции практически всех химических элементов (их соединений) из водной фазы в органическую.

В лабораторных условиях экстракцию проводят обычно с помощью делительной воронки. В эту воронку помещают водный раствор, содержащий растворенное вещество, подлежащее экстрагированию, и не смешивающийся с водой органический растворитель, которым извлекается экстрагируемое вещество из водного раствора. Воронку энергично встряхивают (обычно 2-5 мин). При этом обе жидкие фазы диспергируются друг в друге, образуя капли различного размера. Экстрагируемое вещество через границу раздела водной и органической фаз переходит из водной фазы в органическую до тех пор, пока в системе не наступит межфазное равновесие, при котором достигаются равновесные концентрации экстрагируемого вещества в водной и органической фазах. При достижении межфазного равновесия скорость перехода растворенного вещества из водной фазы в органическую становится равной скорости перехода того же вещества из органической фазы в водную, т.е. осуществляется состояние динамического равновесия. После прекращения встряхивания обе жидкие фазы расслаиваются, причем тем быстрее, чем больше разница в плотности воды (водного раствора) и применяемого органического растворителя, плотность которого может быть как выше, так и ниже плотности воды.

Используемые органические растворители должны обладать способностью эффективно и по возможности избирательно извлекать

экстрагируемое вещество из водного раствора, мало растворяться в воде и мало растворять воду, не гидролизироваться, иметь малое давление насыщенного пара при обычных температурах - быть нелетучими и достаточно высококипящими (температура кипения при атмосферном давлении должна быть выше 50 °С). Их плотность по возможности должна максимально отличаться от плотности воды. Распространенными растворителями являются хлороформ CHCl_3 (плотность 1,4890 г/см³ при 20 °С) и четыреххлористый углерод CCl_4 (плотность 1,5940 г/см³ при 20 °С).

Органические растворители, кроме того, должны быть неогнеопасными, нетоксичными и дешевыми. Растворители, которые обладали бы всеми этими свойствами в полной мере, встречаются редко.

На практике в экстракционных процессах используют такие различные органические растворители, как алифатические и ароматические углеводороды (гексан, октан, декан, пентен, гексен, циклогексан, бензол, толуол и др.), соединения, содержащие одну функциональную группу (спирты - амиловый, октиловый; простые и сложные эфиры - диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир, этилацетат; кетоны; нитросоединения; галогенопроизводные - хлороформ, четыреххлористый углерод, 1,2-дихлорэтан, хлорбензол; серосодержащие соединения - сероуглерод, тиофен), соединения, имеющие более одной функциональной группы, например 2-хлоранилин, и др.

9.4.2. Некоторые основные понятия жидкостной экстракции

Экстрагент - органический растворитель в индивидуальном состоянии или содержащий какие-либо реагенты, извлекающий (экстрагирующий) данное вещество из водной фазы.

Так, например, молекулярный иод можно экстрагировать из водной фазы экстрагентом хлороформом, в котором он более растворим, чем в воде. Экстракцию ионов алюминия Al^{3+} из водной фазы можно провести хлороформным раствором 8-оксихинолина. Ионы алюминия образуют с 8-оксихинолином комплексное соединение - оксихинолинат алюминия (оксинат алюминия), который лучше растворяется в хлороформе, чем в воде, и поэтому переходит из водной фазы в хлороформную.

Экстракционный реагент - составная часть экстрагента, взаимодействующая с извлекаемым веществом с образованием экстрагирующегося соединения. В приведенном выше примере экстракции ионов

алюминия хлороформным раствором 8-оксихинолина роль экстракционного реагента играет 8-оксихинолин.

Экстракт - отделенная жидкая органическая фаза, содержащая экстрагированное из водной фазы вещество. В рассмотренных выше примерах экстракт - это хлороформные вытяжки, содержащие экстрагированный молекулярный иод или оксихинолинат алюминия.

Заметим, что понятие *экстракт* в жидкостной экстракции и в анализе лекарственного растительного сырья имеет различный смысл. В последнем случае согласно Государственной фармакопее (1990, XI издание, с. 160) «экстракты представляют собой концентрированные извлечения из лекарственного растительного сырья». При этом экстракты могут быть жидкими (*Extracta fluida*), густыми (*Extracta spissaa*) и сухими (*Extracta sicca*). В качестве экстрагентов при экстракции лекарственного растительного сырья чаще всего применяют воду, водные растворы этанола, реже - другие экстрагенты. Сухие экстракты получают после полного удаления жидкой фазы тем или иным способом, обеспечивающим максимальное сохранение в сухом остатке фармакологически активных компонентов жидкого экстракта (высушивание, распыление, лиофилизация, сублимация и др.).

В дальнейшем в данной главе мы будем пользоваться понятием «экстракт», принятым в рамках метода жидкостной экстракции.

Реэкстракция - процесс обратного извлечения вещества из экстракта в водную фазу.

Реэкстрагент - раствор реагента (обычно водный), используемый для извлечения вещества из экстракта.

Реэкстракт - отделенная водная фаза, содержащая вещество, извлеченное из экстракта.

Разбавитель - относительно инертный органический растворитель, прибавляемый к экстрагенту для улучшения его физических или экстракционных свойств.

Промывка - процесс частичного или полного удаления примесей из экстракта или реэкстракта.

Промывной раствор - водный или органический раствор, используемый для промывки.

Периодическая экстракция - экстракция вещества из одной и той же фазы, проводимая отдельными порциями экстрагента.

Непрерывная экстракция - экстракция, проводимая при непрерывном перемещении одной жидкой фазы (другая жидкая фаза остается неподвижной).

Противоточная экстракция - экстракция, осуществляемая при встречном движении обеих фаз.

Экстрактор - аппарат для проведения экстракции.

9.4.3. Экстракционное равновесие

Закон распределения Нернста. Константа распределения P Рассмотрим распределение некоторого вещества A между контактирующими несмешивающимися жидкими органической и водной фазами при постоянной температуре ($T = \text{const}$). Если при достижении состояния истинного равновесия, когда концентрации вещества A в органической и жидкой фазе - равновесные, экстракционное равновесие (9.3)

$$A(\text{водн}) = A(\text{орг}) \quad (9.3)$$

рассматривать в качестве химического равновесия, то это равновесие будет характеризоваться константой равновесия P , равной

$$P = \frac{a(\text{орг})}{a(\text{водн})}, \quad (9.4)$$

где $a(\text{орг})$ и $a(\text{водн})$ - равновесные активности вещества A в органической и водной фазе соответственно. Величина P в данном случае называется *константой распределения* (истинная термодинамическая), она постоянна при постоянной температуре для данной системы.

Учитывая, что активность равна произведению коэффициента активности на концентрацию

$$a(\text{орг}) = f_{\text{орг}}[A]_{\text{орг}} \text{ и } a(\text{водн}) = f_{\text{водн}}[A]_{\text{водн}},$$

где $f_{\text{орг}}$ и $f_{\text{водн}}$ - коэффициенты активности вещества А в органической

и водной фазах соответственно;
равновесные кон-

центрации того же вещества в органической и водной фазах соответственно, выражение (9.4) можно переписать в виде (9.5):

$$P = \frac{f_{\text{орг}}[A]_{\text{орг}}}{f_{\text{водн}}[A]_{\text{водн}}} \quad (9.5)$$

Если химическая природа вещества А одинакова в обеих жидких фазах (а именно для этого случая и справедливо соотношение (9.4)), то коэффициенты активности вещества А в обеих жидких фазах могут быть приблизительно одинаковыми

$$f_{\text{орг}} \approx f_{\text{водн}} \quad (\text{в общем случае это}$$

необязательно). Тогда формула (9.5) переходит в (9.6):

$$P = \frac{[A]_{\text{орг}}}{[A]_{\text{водн}}} \quad (9.6)$$

Эта форма закона *распределения* наиболее часто используется в аналитической химии. Константа распределения P , описываемая соотношением (9.6), зависит от природы распределяемого вещества и жидких фаз, температуры.

Соотношения (9.4) и (9.6) отражают закон *распределения Нернста*. Этот закон был эмпирически установлен еще Бертло и Юнгфлейшем и позднее (1890-1891) обоснован Нернстом в форме (9.6).

Подчеркнем еще раз, что закон распределения выполняется только тогда, когда химическая природа распределенного в обеих жидких фазах вещества одинакова.

Из соотношения (9.6) следует, что, как уже говорилось выше, методом экстракции нельзя в равновесных условиях абсолютно полностью выделить вещество из водной фазы в органическую, поскольку при равновесии концентрация вещества в водной фазе отлична

от нуля $[A]_{\text{водн}} \neq 0$, хотя может быть малой величиной. Чем больше константа распределения, тем полнее экстрагируемое вещество извлекается из водного раствора в органическую фазу.

Формулы (9.4) и (9.6) были выведены в предположении, что экстракционное равновесие (9.3) является химическим равновесием. Более строго, не вводя это предположение, можно получить закон распределения (9.4) и (9.6), исходя из учета существования межфазного равновесия в процессах экстракции. Если установилось межфазное равновесие (9.3), то в соответствии с общими термодинамическими условиями равновесия при постоянной температуре химический потенциал μ вещества А в обеих фазах должен быть одинаков:

$$\mu_{\text{водн}} = \mu_{\text{орг}},$$

где $\mu_{\text{водн}}$ и $\mu_{\text{орг}}$ - химический потенциал вещества А в водной и органической фазе соответственно. Химический потенциал μ любого вещества, как известно из термодинамики, выражается соотношением (9.7)

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln a, \quad (9.7)$$

где μ° - стандартный химический потенциал данного вещества; a - его активность; R - газовая постоянная; T - температура. С учетом (9.7) можно записать:

$$\mu_{\text{водн}} = \mu_{\text{водн}}^{\circ} + RT \ln a(\text{водн}), \quad \mu_{\text{орг}} = \mu_{\text{орг}}^{\circ} + RT \ln a(\text{орг}).$$

Поскольку при равновесии химический потенциал вещества А, находящегося в обеих контактирующих жидких фазах, как отмечено выше, одинаков, то

$$\mu_{\text{водн}} = \mu_{\text{орг}}, \text{ т.е. } \mu_{\text{водн}}^{\circ} + RT \ln a(\text{водн}) = \mu_{\text{орг}}^{\circ} + RT \ln a(\text{орг}).$$

Проводя простые преобразования

$$RT \ln a(\text{орг}) - RT \ln a(\text{водн}) = \mu_{\text{водн}}^{\circ} - \mu_{\text{орг}}^{\circ}$$

$$\ln[a(\text{орг})/a(\text{водн})] = (\mu_{\text{водн}}^{\circ} - \mu_{\text{орг}}^{\circ}) / RT = \text{const при } T = \text{const}$$

и вводя обозначение

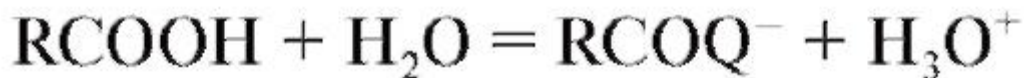
$$\ln[a(\text{орг})/a(\text{водн})] = \ln P = \text{const},$$

можно записать:

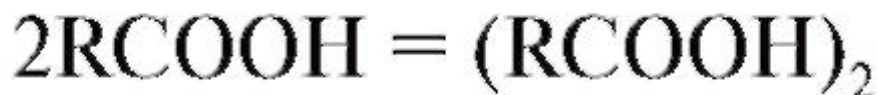
$$P = \frac{a(\text{орг})}{a(\text{водн})} = \text{const при } T = \text{const},$$

что совпадает с законом распределения (9.4).

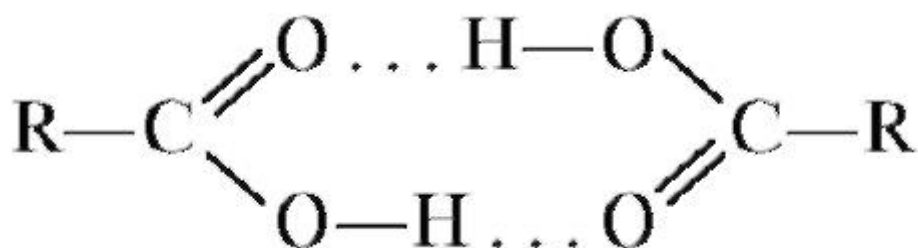
Коэффициент распределения D . Распределяющееся вещество часто находится в несмешивающихся контактирующих жидких органической и водной фазах в неодинаковой химической форме. Например, органические кислоты RCOOH , где R - органический радикал, в водном растворе подвергаются электролитической диссоциации:



т.е. в водном растворе существуют две формы - непродиссоциировавшие молекулы кислоты RCOOH и ее анионы RCOO^- . Кроме того, в органической фазе возможна димеризация кислоты RCOOH по схеме

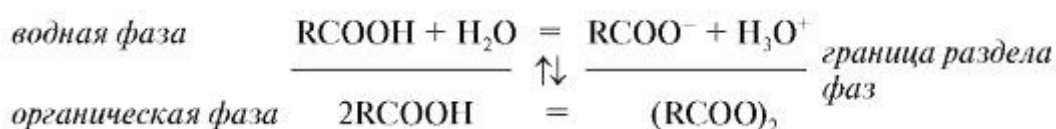


за счет образования межмолекулярных водородных связей:



т.е. в органической фазе присутствуют две химические формы кислоты - мономер RCOOH и димер $(\text{RCOOH})_2$.

Следовательно, межфазное равновесие на границе раздела двух жидких фаз будет более сложным (по сравнению с таким равновесием, когда химическая природа распределяемого вещества в обеих фазах одинакова), что схематически можно представить в виде:



В подобных случаях (а они встречаются очень часто) суммарное существование различных форм распределяемого вещества учитывается введением *коэффициента распределения* D (встречаются и иные буквенные обозначения коэффициента распределения):

$$D = \frac{\sum c_{\text{орг}}}{\sum c_{\text{водн}}}, \quad (9.8)$$

где $\sum c_{\text{орг}}$ - сумма равновесных концентраций в органической фазе

всех форм распределяемого вещества; $\sum c_{\text{водн}}$ - сумма равновесных концентраций в водной фазе всех форм распределяемого вещества.

На практике в выражении для коэффициента распределения знаки сумм чаще всего опускают и пишут

$$D = \frac{c_{\text{орг}}}{c_{\text{водн}}}.$$

Таким образом, коэффициент распределения D - это отношение суммарной (аналитической) концентрации данного вещества в органической фазе к суммарной (аналитической) концентрации его в водной фазе.

Коэффициент распределения D не является истинной термодинамической константой равновесия; он используется для учета суммарного распределения данного вещества в обеих жидких фазах. Фактически коэффициент распределения - это условная концентрационная константа равновесия.

В приведенном выше примере распределения органической кислоты между двумя жидкими фазами коэффициент распределения можно представить в виде:

$$D = \frac{[\text{RCOOH}]_{\text{орг}} + [(\text{RCOOH})_2]_{\text{орг}}}{[\text{RCOOH}]_{\text{водн}} + [\text{RCOO}^-]_{\text{водн}}},$$

где в квадратных скобках даны равновесные концентрации разных химических форм кислоты в органической и водной фазах.

Коэффициент распределения, не являясь истинной термодинамической константой равновесия, зависит не только от температуры, но и от концентраций распределяемого вещества в обеих жидких фазах, от природы и концентраций других растворенных веществ, pH водной фазы и т.д.

В табл. 9.1 приведены в качестве примера значения коэффициентов распределения хлороводорода, уксусной кислоты и иода между органической и водной фазами. Можно видеть, что при изменении концентраций распределяемых веществ в водной и органической фазах коэффициент распределения может изменяться в десятки и сотни раз при одной и той же температуре. Заметим, что часто за коэффициент распределения принимают величину, обратную (9.8), т.е. отношение аналитической концентрации

вещества в водной фазе к его аналитической концентрации в органической фазе:

$$\Sigma c_{\text{водн}} / \Sigma c_{\text{орг}} \quad (\text{знаки сумм,}$$

$$c_{\text{водн}} / c_{\text{орг}},$$

как уже отмечалось выше, иногда опускают и просто пишут

хотя при этом подразумевается именно коэффициент распределения, а не константа распределения).

Таблица 9.1. Коэффициенты распределения HCl, CH₃COOH и I₂ между органической и водной фазами

$c_{\text{водн}}, \text{ моль/л}$	$c_{\text{орг}}, \text{ моль/л}$	$D = c_{\text{орг}} / c_{\text{водн}}$
HCl, 20 °C; органическая фаза – бензол		
0,946	$4,94 \cdot 10^{-5}$	0,000050
2,599	$76,8 \cdot 10^{-5}$	0,000294
8,555	0,025	0,0029
19,709	0,507	0,0257
CH ₃ COOH, 25 °C; органическая фаза – бензол		
0,7760	0,0199	0,0256
7,7407	0,8233	0,1064
12,2073	4,8640	0,3984
I ₂ , 25 °C; органическая фаза – хлороформ		
0,00025	0,0338	135,2
0,00120	0,1546	128,8
0,00184	0,2318	126,0
0,00242	0,3207	132,5
I ₂ , 25 °C; органическая фаза - четыреххлористый углерод		
$5,16 \cdot 10^{-5}$	0,00441	85,5
$29,13 \cdot 10^{-5}$	0,02561	87,9

Коэффициент распределения - важный параметр, часто использующийся в методе экстракции. Он известен для большего числа экстракционных систем, чем константа распределения.

Степень извлечения (фактор извлечения, процент экстракции) R .

Под степенью извлечения R понимают выраженное в процентах отношение суммарной массы (суммарного количества) экстрагируемого вещества в органической фазе к его общей массе (суммарному количеству) в обеих фазах:

$$R = \frac{n_{\text{орг}}}{n_{\text{орг}} + n_{\text{водн}}} \cdot 100\% = \frac{c_{\text{орг}} V_{\text{орг}}}{c_{\text{орг}} V_{\text{орг}} + c_{\text{водн}} V_{\text{водн}}} \cdot 100\%, \quad (9.9)$$

где $n_{\text{орг}}$ и $n_{\text{водн}}$ - соответственно количество данного вещества в органической и водной фазах, моль;

$c_{\text{орг}}$ и $c_{\text{водн}}$ - концентрации данного вещества соответственно в органической и водной фазах, моль/л, $V_{\text{орг}}$ и $V_{\text{водн}}$ - объем жидкой органической и водной фаз.

Разделим числитель и знаменатель в уравнении (9.9) на произведение

$c_{\text{водн}} V_{\text{орг}}$. Тогда степень извлечения R будет равна:

$$R = \frac{\frac{c_{\text{орг}} V_{\text{орг}}}{c_{\text{водн}} V_{\text{орг}}} \cdot 100\%}{\frac{c_{\text{орг}} V_{\text{орг}}}{c_{\text{водн}} V_{\text{орг}}} + \frac{c_{\text{водн}} V_{\text{водн}}}{c_{\text{водн}} V_{\text{орг}}}} = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}} \cdot 100\%.$$

Таким образом, степень извлечения

$$R = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}} \cdot 100\%. \quad (9.10)$$

оказывается связанной с коэффициентом распределения D . Чем больше величина R , тем эффективнее процесс экстракции.

Обычно считается, что извлечение проведено практически полностью (т.е. количественно), если $R > 99,9\%$. Если же $R < 99,9\%$, то экстракционное извлечение повторяют.

Фактор разделения S двух веществ. Условия разделения двух веществ. Под *фактором разделения* S двух веществ A и B подразумевают отношение коэффициентов распределения $D(A)$ и $D(B)$ этих двух

разделяемых веществ, причем обычно - большего коэффициента распределения к меньшему (так, чтобы $S_{был} > 1$):

$$S(A/B) = D(A) / D(B). \quad (9.11)$$

При $S(A/B) = 1$ разделение двух веществ A и B невозможно. Разделение возможно, если соблюдаются следующие два условия:

$$S(A/B) \geq 10^4 \text{ и } D(A)D(B) \leq 1.$$

1) Пусть экстрагируются два вещества A и B , причем $V_{\text{водн}} = V_{\text{орг}}$, а $D(A) = 10^4$ и $D(B) = 10^{-1}$.

Тогда $S(A/B) = D(A)/D(B) = 10^4/10^{-1} = 10^5 > 10^4$, т.е. первое условие выполняется. Однако произведение коэффициентов распределения $D(A)D(B) = 10^4 \cdot 10^{-1} = 10^3 > 1$, т.е. второе условие не выполняется. Поскольку одно из условий не соблюдено, то полное разделение не осуществляется. Действительно, согласно (9.10)

$$R(A) = D(A) \cdot 100\% / (D(A) + V_{\text{водн}} / V_{\text{орг}}) = 10^4 \cdot 100\% / (10^4 + 1) = 99,99\%,$$

$$R(B) = D(B) \cdot 100\% / (D(B) + V_{\text{водн}} / V_{\text{орг}}) = 10^{-1} \cdot 100\% / (10^{-1} + 1) \approx 9\%.$$

Следовательно, хотя вещество A извлекается практически полностью (на 99,99%), однако одновременно с ним извлекается и заметное количество вещества B (до ~9%), т.е. разделение двух веществ A и B экстракцией в данном случае неэффективно.

2) Пусть теперь $D(A) = 10^2$, $D(B) = 10^{-3}$ и, как и ранее, $V_{\text{водн}} = V_{\text{орг}}$. Тогда $S(A/B) = D(A)/D(B) = 10^2/10^{-3} = 10^5 > 10^4$, т.е. первое условие выполнено. Далее $D(A)D(B) = 10^2 \cdot 10^{-3} = 10^{-1} < 1$, т.е. и второе условие также соблюдается. Следовательно, разделение двух веществ A и B методом экстракции возможно. Действительно, в соответствии с (9.10) имеем:

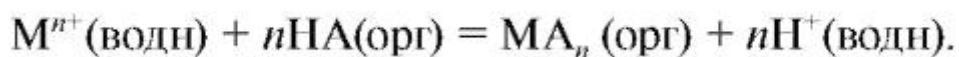
$$R(A) = D(A) \cdot 100\% / (D(A) + V_{\text{водн}} / V_{\text{орг}}) = 10^2 \cdot 100\% / (10^2 + 1) = 99\%,$$

$$R(B) = D(B) \cdot 100\% / (D(B) + V_{\text{водн}} / V_{\text{орг}}) = 10^{-3} \cdot 100\% / (10^{-3} + 1) \approx 0,1\%.$$

Таким образом, вещество A на 99%, а вещество B - только на 0,1% перешли в органическую фазу, т.е. разделение проведено вполне удовлетворительно.

Константа экстракции $K_{\text{экс}}$. *Константа экстракции* $K_{\text{экс}}$ - это константа гетерогенного химического равновесия, устанавливающегося

при экстракции. Так, например, при экстракции из водных растворов катиона металла M^{n+} с помощью экстракционного реагента - кислоты HA на границе раздела фаз протекает гетерогенная реакция



Образующийся комплекс металла MA_n переходит в органическую фазу, а ионы водорода - в водную. В соответствии с общей теорией химического равновесия для концентрационной константы $K_{\text{экс}}$ рассматриваемого гетерогенного равновесия можно записать соотношение

$$K_{\text{экс}} = \frac{[MA_n(\text{орг})][H^+(\text{водн})]^n}{[M^{n+}(\text{водн})][HA(\text{орг})]^n},$$

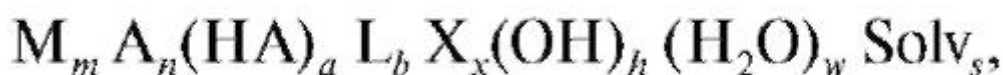
где все концентрации реагирующих веществ - равновесные.

Истинная термодинамическая константа экстракции, выраженная через равновесные активности реагентов, в рассматриваемом случае имеет вид:

$$K_{\text{экс}} = \frac{a(MA_n(\text{орг}))a(H^+(\text{водн}))^n}{a(M^{n+}(\text{водн}))a(HA(\text{орг}))^n}.$$

Химический состав экстрагируемых веществ. Химический состав соединения, в форме которого экстрагируемый компонент извлекается из водной фазы в органическую, зависит от природы этого компонента, экстрагента, экстракционного реагента, pH среды, присутствующих в растворе веществ. При экстракции соединений металлов их часто извлекают из водной фазы в форме различных комплексных соединений. Определить однозначно состав и строение этих комплексов, как правило, бывает затруднительно.

Полагают, что в общем случае состав экстрагируемого комплекса металла можно описать формулой



где M - ион экстрагируемого металла; HA - одноосновный реакционный экстрагент кислотного характера; X - неорганический лиганд; L - нейтральный электронодонорный реагент; Solv - молекула органического растворителя (сольвента). Подстрочные индексы могут принимать различные значения, в зависимости от конкретной ситуации. В этой формуле не указаны заряды иона металла, неорганического лиганда X .

Образование комплекса протекает, очевидно, на границе раздела обеих жидких фаз. Соответствующему гетерогенному равновесию отвечает конкретная константа экстракции, выражение для которой может быть достаточно сложным.

9.4.4. Влияние различных факторов на процессы экстракции

Влияние объема экстрагента и числа экстракций. Как уже отмечалось, экстракция веществ из одной жидкой фазы (обычно водной) в другую жидкую фазу (органическую) тем эффективнее, чем больше степень извлечения R . Выясним, как влияют на величину R объем экстрагента и число экстракций. Можно показать, что зависимость

степени извлечения R от объема исходной водной фазы $V_{\text{водн}}$, объема экстрагента

$V_{\text{орг}}$ и числа n последовательных экстракций одинаковым объемом описывается соотношением (9.12):

$$R = [1 - 1/(1 + DV_{\text{орг}}/V_{\text{водн}})^n] \cdot 100\%, \quad (9.12)$$

где D - коэффициент распределения.

Действительно, пусть x_0 - исходное количество экстрагируемого вещества в водной фазе, x_1 - количество экстрагируемого вещества, оставшееся в водной фазе после первой экстракции, x_2 - количество экстрагируемого вещества, оставшееся в водной фазе после второй экстракции, x_n - количество экстрагируемого вещества, оставшееся в водной фазе после n -й экстракции.

Найдем степень извлечения R . Согласно уравнению (9.9)

$$R = n_{\text{орг}} \cdot 100\% / (n_{\text{орг}} + n_{\text{водн}}) = (x_0 - x_n) \cdot 100\% / x_0. \quad (9.13)$$

По определению (9.8) коэффициент распределения

$$D = \sum c_{\text{орг}} / \sum c_{\text{водн}}.$$

После первой экстракции, очевидно,

$$D = [(x_0 - x_1) / V_{\text{орг}}] / (x_1 / V_{\text{водн}}) = (x_0 - x_1)V_{\text{водн}} / x_1 V_{\text{орг}}.$$

Решая это уравнение относительно x_1 , получаем:

$$Dx_1 V_{\text{орг}} = x_0 V_{\text{водн}} - x_1 V_{\text{водн}},$$

$$x_1 (DV_{\text{орг}} + V_{\text{водн}}) = x_0 V_{\text{водн}},$$

$$x_1 = x_0 / (1 + DV_{\text{орг}} / V_{\text{водн}}).$$

После второй экстракции аналогично находим

$$x_2 = x_1 / (1 + DV_{\text{орг}} / V_{\text{водн}}) = x_0 / (1 + DV_{\text{орг}} / V_{\text{водн}})^2.$$

Повторяя последовательно процессы экстракции, после n -й экстракции аналогично предыдущему имеем:

$$x_n = x_0 / (1 + DV_{\text{орг}} / V_{\text{водн}})^n.$$

Подставляя полученное значение x_n в формулу (9.13), получаем:

$$R = (x_0 - x_n) \cdot 100\% / x_0 = (1 - x_n / x_0) \cdot 100\% = \\ = [1 - 1 / (1 + DV_{\text{орг}} / V_{\text{водн}})^n] \cdot 100\%,$$

что совпадает с формулой (9.12).

Анализ формулы (9.12) приводит к практически важным следствиям.

1. Чем больше число экстракций n , тем выше степень извлечения экстрагируемого вещества.

2. Чем больше объем органической фазы экстрагента, т.е. чем выше отношение

$$V_{\text{орг}} / V_{\text{водн}},$$

тем больше степень извлечения экстрагируемого вещества (при неодинаковых объемах органической и водной фаз).

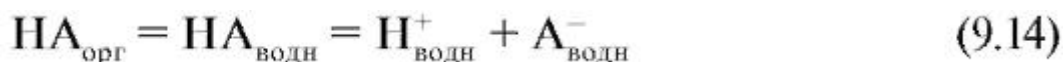
3. Увеличение числа экстракций сильнее влияет на степень извлечения экстрагируемого вещества, чем увеличение объема экстрагента в то же число раз, поэтому

одну и ту же степень извлечения можно получить, уменьшая объем экстрагента $V_{\text{орг}}$, но увеличивая число экстракций n . Обычно применяют 5-6 последовательных экстракций (делят экстрагент на 5-6 частей). Если коэффициент распределения достаточно велик ($D > 100$), то для практически количественного извлечения экстрагируемого вещества в органическую фазу бывает достаточно одной экстракции.

Влияние pH водной среды. Значение pH водной фазы может существенно влиять на степень извлечения экстрагируемого вещества, особенно в тех случаях, когда экстрагируемое вещество способно участвовать в кислотно-основных реакциях.

Рассмотрим экстракцию из водного раствора в органическую фазу соединения НА, обладающего кислотными свойствами (экстракция кислоты НА). Обычно в органическую фазу переходят неионизированные молекулы кислоты НА, тогда как анионы A^- остаются преимущественно в водной фазе.

При экстракции кислоты устанавливается гетерогенное межфазное равновесие (9.14):



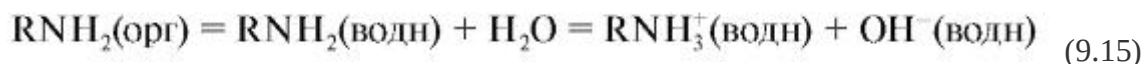
В соответствии с принципом смещения подвижного равновесия повышение концентрации ионов водорода (понижение pH водной фазы) смещает равновесие (9.14) влево - в сторону недиссоциированных молекул кислоты. Концентрация этих молекул в водном растворе возрастает и, поскольку органической фазой экстрагируются именно неионизированные молекулы кислоты, увеличивается общая доля кислоты, переходящей из водной фазы в органическую, т.е. возрастает степень извлечения кислоты из водного раствора в органическую фазу. Напротив, при уменьшении концентрации ионов водорода (повышении pH водного раствора) равновесие (9.14) смещается вправо - в сторону увеличения содержания анионов кислоты A^- , которые в органическую фазу практически не переходят, а остаются в водном растворе. Это приводит к переходу неионизированных

молекул кислоты НА из органической фазы в водную, т.е. к уменьшению степени извлечения кислоты НА из водного раствора в органическую фазу.

Таким образом, изменение рН водного раствора сильно влияет на экстракцию кислоты НА. Регулируя значение рН водного раствора, можно изменять степень извлечения кислоты НА.

При экстракции оснований в органическую фазу также переходят неионизированные молекулы основания. Катионы и гидроксильные группы остаются преимущественно в водном растворе.

Рассмотрим гетерогенное экстракционное равновесие в случае экстракции органического основания RNH_2 , где R - органический радикал:



Увеличение концентрации гидроксильных групп OH^- в водном растворе (рост рН водного раствора) приводит к смещению равновесия (9.15) влево - в сторону образования неионизированных молекул основания RNH_2 . А поскольку в органическую фазу переходят как раз неионизированные молекулы основания, то их концентрация в органической фазе возрастает, т.е. рост рН водного раствора приводит к увеличению степени извлечения основания из водного раствора в органическую фазу. Напротив, при уменьшении концентрации гидроксильных групп в водном растворе (при понижении рН водного раствора) равновесие (9.15) смещается вправо. При этом возрастает концентрация катионов RNH_3^+ в водном растворе, уменьшается доля неионизированных молекул основания в этом растворе, что приводит к переходу молекул основания RNH_2 из органической фазы в водную,

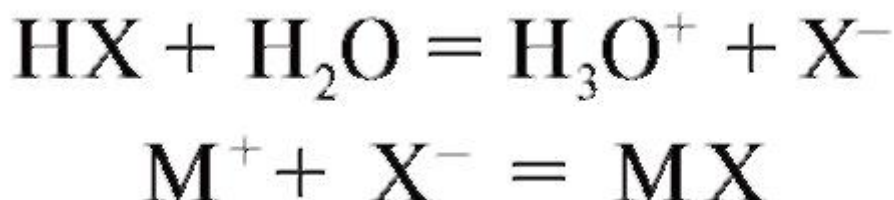
т.е. в целом степень извлечения основания из водного раствора в органическую фазу падает.

Таким образом, роль рН водной фазы весьма существенна и при экстракции оснований из водной фазы в органическую.

При более подробном анализе равновесий (9.14) и (9.15) с учетом коэффициента распределения можно получить количественные зависимости концентраций кислоты, основания, степени извлечения от концентрации ионов водорода, т.е. от рН среды.

Экстракция ионов металлов в форме комплексных соединений также может зависеть от рН водного раствора, поскольку в образовании комплексного соединения принимают участие лиганды, обладающие, как правило, основными свойствами и, следовательно, способные участвовать в кислотно-основных равновесиях.

Пусть, например, ион металла экстрагируется из водного раствора в органическую фазу в форме комплекса MX. В водной фазе устанавливаются равновесия



Концентрационные константа K_a диссоциации кислоты HX и константа устойчивости комплекса β для водной фазы, очевидно, оказываются равными:

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{водн}} [\text{X}^-]_{\text{водн}} / [\text{HX}]_{\text{водн}}, \quad (9.16)$$

$$\beta = [\text{MX}]_{\text{водн}} / [\text{M}^+]_{\text{водн}} [\text{X}^-]_{\text{водн}}. \quad (9.17)$$

Коэффициент распределения D при этом равен

$$D = [\text{MX}]_{\text{орг}} / ([\text{MX}]_{\text{водн}} + [\text{M}^+]_{\text{водн}}).$$

Разделив числитель и знаменатель в выражении для D на концентрацию $[\text{MX}]_{\text{водн}}$ комплекса в водной фазе, получим:

$$D = \frac{[\text{MX}]_{\text{орг}} / [\text{MX}]_{\text{водн}}}{[\text{MX}]_{\text{водн}} / [\text{MX}]_{\text{водн}} + [\text{M}^+]_{\text{водн}} / [\text{MX}]_{\text{водн}}} = \frac{P}{1 + [\text{M}^+]_{\text{водн}} / [\text{MX}]_{\text{водн}}}, \quad (9.18)$$

где P - константа распределения. Найдем значение

$$[\text{M}^+]_{\text{водн}} / [\text{MX}]_{\text{водн}}.$$

Из соотношения (9.17) имеем:

$$[\text{M}^+]_{\text{водн}} / [\text{MX}]_{\text{водн}} = 1 / \beta [\text{X}^-]_{\text{водн}}. \quad \text{Подставляя}$$

$$[\text{X}^-]_{\text{водн}}$$

в правую часть этого уравнения значение из уравнения (9.16), получаем:

$$[\text{M}^+]_{\text{водн}} / [\text{MX}]_{\text{водн}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{водн}} / \beta K_a [\text{HX}]_{\text{водн}}.$$

Подставив последнее выражение в формулу (9.18), находим окончательное соотношение (9.19) для коэффициента распределения:

$$D = \frac{P}{1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{водн}} / \beta K_a [\text{HX}]_{\text{водн}}}. \quad (9.19)$$

Анализ формулы (9.19) показывает, что коэффициент распределения D в рассматриваемом случае зависит от концентрации ионов водорода $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{водн}}$ в водном растворе, константы устойчивости комплекса, константы K_a кислотной диссоциации кислоты HX и ее концентрации $[\text{HX}]_{\text{водн}}$ в водном растворе. Коэффициент распределения тем больше, чем меньше $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{водн}}$ и чем больше β , K_a , $[\text{HX}]_{\text{водн}}$.

Аналогичное рассмотрение можно провести и в случае более сложных равновесий.

Зависимость степени извлечения экстрагируемого вещества от pH водной фазы широко используют в аналитической практике.

Так, например, дитизонаты (комплексы металлов с дитизоном) различных металлов экстрагируются хлороформом из водных растворов при разных значениях pH водных растворов по-разному. Если в водном растворе имеется смесь катионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Sn(II) , то при $\text{pH} = 6$ из водной фазы в хлороформную извлекаются катионы Cu^{2+} ,

Hg^{2+} и Sn(II) , тогда как катионы Zn^{2+} и Cd^{2+} остаются в водном растворе. Обработав затем хлороформный экстракт водным раствором кислоты при $\text{pH} = 3$, можно реэкстрагировать в водную фазу Sn(II) , тогда как катионы Cu^{2+} и Hg^{2+} останутся в хлороформной вытяжке.

Оксихинолинаты железа(III), алюминия(III), марганца(II) извлекаются хлороформом также при различных значениях pH водной фазы: оксихинолинат железа(III) - при $\text{pH} = 2-3$, оксихинолинат алюминия - при $\text{pH} = 5$, оксихинолинат марганца(II) - при $\text{pH} = 10$. Изменяя значение pH водного раствора, можно селективно извлекать из него указанные катионы хлороформом.

Использование маскирующих агентов. Селективность экстракции можно повысить, используя различные маскирующие агенты. Пусть, например, в водном растворе имеется смесь катионов Cu^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} . В присутствии цианид-ионов CN^- все перечисленные катионы, кроме катионов свинца Pb^{2+} , связываются в устойчивые цианидные комплексы анионного типа, которые практически не извлекаются органической фазой. Ионы же свинца Pb^{2+} можно перевести в дитизонатный комплекс, более устойчивый, чем цианидные комплексы свинца, и затем экстрагировать в органическую фазу.

Таким путем можно провести селективное отделение ионов свинца от остальных вышеуказанных катионов.

Катионы алюминия Al^{3+} можно экстрагировать в присутствии соединений урана также в форме оксихинолинатного комплекса, если ввести в водный раствор карбонат-ионы CO_3^{2-} . Последние образуют карбонатные комплексы уранила, которые не переходят в органическую фазу, а остаются в водном растворе, тогда как оксихинолинат алюминия извлекается органической фазой и таким образом отделяется от урана.

Взаимное влияние экстрагируемых веществ. Подавление экстракции.

Если в водном растворе присутствуют макрокомпоненты и микрокомпоненты (микропримеси), то в зависимости от природы экстракционной системы экстракция микрокомпонента может либо увеличиваться (соэкстракция), либо уменьшаться по сравнению с экстракцией того же микрокомпонента при отсутствии макрокомпонента. В последнем случае наблюдаемое явление называют *подавлением экстракции*.

Соэкстракция известна во многих случаях. Так, при экстракции микроколичеств (~ 1 мкг/мл) соединений вольфрама(VI) анилином из кислых водных растворов в присутствии соединений молибдена(VI) или ванадия(V), играющих роль макрокомпонентов ($\sim 0,25-0,50$ мг/мл), коэффициент распределения вольфрама(VI) сильно увеличивается (в десятки и сотни раз) и степень его извлечения из водных растворов резко возрастает.

Соэкстракция иодид-ионов наблюдается при извлечении перхлорат-ионов из кислых водных растворов нитробензолом в присутствии экстракционного реагента 2,2'-дипиридила; при отсутствии перхлорат-ионов в этих условиях иодид-ионы не экстрагируются.

Часто наблюдается и подавление экстракции. Например, в присутствии соединений железа уменьшается степень извлечения микроколичеств индия, сурьмы, цинка.

Экстракция соединений меди и кобальта из солянокислой водной фазы раствором трибутилфосфата в бензоле подавляется в присутствии соединений железа.

При извлечении соединений ряда металлов из фторидных, хлоридных, бромидных водных растворов кислородсодержащими органическими экстрагентами (триоктиламином, так называемым аликватом-336) наблюдается подавление экстракции микрокомпонентов экстрагирующимися макрокомпонентами.

При экстракции микроколичеств таллия из водного солянокислого раствора трибутилфосфатом, изоамиловым спиртом в присутствии соединений железа или галлия степень извлечения таллия в органическую фазу резко уменьшается (коэффициент распределения таллия понижается в 100-1000 раз) по сравнению с экстракцией в отсутствие этих соединений. Напротив, микроколичества таллия(III) соэкстрагируются из водной солянокислой фазы раствором триоктиламина в нитробензоле при экстракции макрокомпонентов - соединений галлия, железа, индия.

Таким образом, замена экстрагента иногда может резко изменить характер взаимного влияния экстрагируемых микро- и макрокомпонентов: вместо подавления экстракции наблюдается обратная картина - соэкстракция.

Соэкстракцию и подавление экстракции используют для отделения макрокомпонента от примесей микрокомпонентов, для экстракционного концентрирования и т.д.

9.4.5. Классификация экстракционных систем

Экстракционные системы весьма многочисленны. Возможна их различная классификация. Ниже мы остановимся на классификации (следуя Ю.А. Золотову, Н.М. Кузьмину, В.В. Багрееву), учитывающей характер соединения, в виде которого оно переходит из водной фазы в органическую. При этой классификации все соединения подразделяют на *неионизированные соединения* и *ионные ассоциации*. Те и другие разделяются на следующие восемь групп.

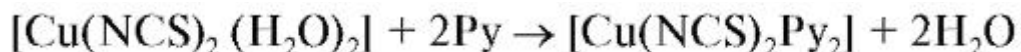
Неионизированные соединения. 1. *Молекулярные вещества с ковалентной связью* (Cl_2 , Br_2 , I_2 , OsO_4 , GeCl_4 , HgCl_2 , AsBr_3 , SbI_3 и др.). Сюда относятся также практически все неионогенные органические соединения. Для веществ данной группы наиболее строго выполняется закон распределения. Для них характерна избирательная экстракция.

Например, бензол избирательно экстрагирует германий из хлоридных растворов, а мышьяк - из иодидных растворов.

2. *Внутрикомплексные соединения* - самый распространенный класс экстрагируемых веществ. В качестве хелатообразующих экстракционных реагентов применяют: 8-оксихинолин, дитизон, купферон, р-дикетоны, диэтилдитиокарбаминат натрия $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSSNa}$, алкилфосфорные, карбоновые, нафтеновые кислоты.

3. *Координационно-сольватированные комплексы* - координационные соединения металлов со смешанной внутренней сферой, включающей неорганический лиганд и нейтральный экстракционный реагент. К этой группе экстрагируемых веществ относятся, например, такие комплексы, как $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{ТБФ})_2$, $\text{ScCl}_3(\text{ТБФ})_3$ и т.п., где ТБФ - молекула трибутилфосфата $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_3\text{PO}$.

Ионы меди Cu^{2+} , например, можно извлекать пиридином (Py) из водных растворов в форме диронодипиридинмеди(II) $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{Py}_2]$. Присутствующий в водном растворе комплекс меди(II) $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ при экстракции пиридином переходит в координационно-сольватированный комплекс указанного выше состава:



который и извлекается в органическую фазу.

Ионные ассоциаты. К ионным ассоциатам относят соединения, состоящие из крупных катионов и, как правило, крупных анионов с малым зарядом. В водных растворах они распадаются на ионы, в органической фазе - присутствуют в неионизированном состоянии. В роли катионов могут выступать такие ионы, как $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ - катион тетрафениларсония, $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ - катион тетрафенилфосфония, в роли анионов -

перхлорат-ион ClO_4^- , перманганат-ион MnO_4^- и др. Примером ионного ассоциата может служить соединение $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+[\text{MnO}_4]^-$.

4. *Минеральные кислоты* - HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 и др. Экстрагируются из водных растворов лучше всего растворителями, обладающими основными свойствами, такими, как трибутилфосфат, амины с высокой молекулярной массой, а также кетоны, спирты, простые и сложные эфиры.

5. *комплексные металлокислоты и их соли* - HFeCl_4 , HSbCl_6 , H_2CoCl_4 , HInBr_4 и т.д. Экстрагируются такими органическими растворителями (кетоны, спирты, эфиры, амины), которые способны протонироваться с образованием достаточно больших катионов. Подобные кислоты образуют золото, галлий, индий, сурьма, ниобий, железо.

6. *Координационно-несольватированные ионные ассоциаты* - соли катионов тетрафениларсония, тетрафенилфосфония - крупных гидрофобных катионов или же больших гидрофобных анионов, например, тетрафенилборат-аниона $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$. При этом экстрагируют тяжелые щелочные металлы (катионы цезия Cs^+ , рубидия Rb^+).

К этой же группе относят соли четвертичных аммонийных оснований с несольватированными металлсодержащими анионами, ионные ассоциаты с катионами красителей-оснований - трифенилметановых, родаминовых и др. Для экстракции используют высокополярные органические растворители.

7. *Гетерополисоединения, экстрагируемые кислородсодержащими растворителями.* Эти системы используют для экстракции мышьяка, молибдена, фосфора, кремния, вольфрама, ванадия.

8. *Прочие ионные ассоциаты, не входящие в 4-7 группы экстакионных систем.*

При экстакионном концентрировании металлов (их соединений) чаще всего используют образование внутрикомплексных соединений, комплексных металлгалогенидных кислот, координационно-несольватированных солей.

9.4.6. Использование процессов экстракции в фармацевтическом анализе

Экстракция широко применяется в качественном и количественном фармацевтическом анализе.

Так, для открытия бромид-ионов Br^- и иодид-ионов I^- в водных растворах их предварительно окисляют до молекулярного состояния Br_2 и I_2 соответственно, после чего извлекают органическим растворителем, чаще всего - хлороформом (а также - бензолом). Хлороформный экстракт брома имеет желто-коричневую окраску, а хлороформный экстракт иода - фиолетовую. В качестве окислителей используют хлорную воду, кислые растворы перманганата калия KMnO_4 и др. В случае окисления, например, хлорной водой (водный раствор хлора) реакции протекают по схеме



Образующиеся молекулярный бром или иод хорошо растворяются в хлороформе или бензоле и поэтому извлекаются ими из водных растворов.

В количественном фармацевтическом анализе экстракцию часто сочетают с каким-либо физико-химическим методом. Разработаны экстракционно-фотометрические,

экстракционно-хроматографические и другие комбинированные методы количественного анализа.

Экстракционно-фотометрические методы используют, например, при определении некоторых витаминов. Так, при определении витамина А водный раствор, полученный после предварительной щелочной обработки анализируемого образца лекарственной формы (растертые в порошок драже или таблетки), содержащего витамин А, обрабатывают водой и щелочью, после чего эфир отгоняют. Остаток растворяют в пропанол-2 и в полученном растворе определяют витамин А спектрофотометрически.

При одном из способов определения витамина Е в его лекарственных формах (драже, таблетки) на первоначальной стадии анализа применяют экстракцию эфиром из водного раствора, полученного при щелочной обработке анализируемого образца. В дальнейшем по ходу методики применяют также спектрофотометрический метод.

Особенно широко экстракционные методы используют при анализе растительного лекарственного сырья, а также для получения настоев, отваров, настоек, экстрактов лекарственных веществ. В данном случае под *экстрактом* подразумевается лекарственная форма, получаемая экстракционным методом в соответствии с определенными требованиями.

Согласно Государственной Фармакопее XI издания, настои и отвары - это жидкие лекарственные формы, представляющие собой водные извлечения из лекарственного растительного сырья, а также водные растворы сухих или жидких экстрактов (концентратов).

Экстракты согласно Фармакопее - концентрированные извлечения из лекарственного растительного сырья. Настойки - окрашенные спиртовые или водно-спиртовые извлечения из лекарственного растительного сырья, получаемые экстракцией без нагревания.

При получении настоев и отваров проводят экстракцию лекарственных веществ из измельченного лекарственного сырья водой, при получении экстрактов - водой, этанолом и другими экстрагентами.

Для приготовления настоев и отваров экстракцию проводят следующим образом. К измельченному лекарственному растительному сырью прибавляют требуемый объем воды при комнатной температуре, смесь выдерживают на кипящей водяной бане при перемешивании (настои 15 мин, отвары 30 мин), охлаждают при комнатной температуре (настои ~45 мин, отвары ~10 мин), фильтруют и получают фильтрат, который при необходимости разбавляют водой.

Содержание фармакологически активных веществ в полученных настоях и отварах определяют различными аналитическими методами, рекомендуемыми в соответствующих фармакопейных статьях.

9.5. ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ К главе 9 9.5.1. Примеры

1. Рассчитайте коэффициент распределения D фенола между водой и хлороформом при 25 °С, если аналитические концентрации фенола

в воде и хлороформе соответственно равны=

$$\sum c_{\text{водн}} = 0,0737 \text{ и } \sum c_{\text{орг}} = 0,254 \text{ моль/л.}$$

Решение. Аналитическая концентрация - это суммарная концентрация данного вещества в растворе. В соответствии с формулой (9.8) можно записать:

$$D = \sum c_{\text{орг}} / \sum c_{\text{водн}} = 0,254 / 0,0737 = 3,446.$$

2. Определите степень извлечения иода однократной экстракцией сероуглеродом из водной фазы при 25 °С, если аналитическая концентрация иода в водной и органической фазах, находящихся в равновесии, равна $25,71 \cdot 10^{-5}$ и 0,1676 моль/л соответственно. Объемы водной и органической фазы равны.

Решение. Вначале вычислим коэффициент распределения иода согласно формуле (9.8):

$$D = 0,1676 / (25,71 \cdot 10^{-5}) = 652.$$

Теперь по формуле (9.10) найдем степень извлечения иода сероуглеродом из водного раствора:

$$R = D \cdot 100\% / (D + V_{\text{водн}} / V_{\text{орг}}) = 65200 / (652 + 1) = 99,85\%.$$

3. При экстракции микроколичеств олова(IV) диэтиловым эфиром из водных солянокислых ($c(\text{HCl}) = 6$ моль/л) растворов коэффициент распределения олова(IV) $D(\text{Sn(IV)}) = 0,71$. В присутствии в водном растворе железа(III) коэффициент распределения олова(IV) возрастает до $D(\text{Sn(IV)}) = 3,77$ за счет соэкстракции.

Рассчитайте степень извлечения R олова(IV) при отсутствии и в присутствии железа(III) в водном растворе, если объем водного раствора равен объему экстрагента - органической фазы.

Решение. Согласно формуле (9.10) степень извлечения $R = D \cdot$

$$100\% / (D + V_{\text{водн}} / V_{\text{орг}}).$$

Поскольку по условию $V_{\text{водн}} = V_{\text{орг}}$, то $R = D \cdot 100\% /$

$(D + 1)$. Следовательно, при отсутствии в растворе железа(III) $R = 0,71 \cdot 100\% / (0,71 + 1) = 41,5\%$. В присутствии в растворе железа(III) $R = 3,77 \cdot 100\% / (3,77 + 1) = 79,0\%$.

Таким образом, железо(III) способствует увеличению степени извлечения микроколичеств олова(IV) из солянокислых водных растворов почти в 2 раза (соэкстракция).

4. Определите, как изменится степень извлечения олова(IV) диэтиловым эфиром, если в предыдущем примере объем экстрагента: а) уменьшить в 10 раз или б) увеличить в 10 раз по сравнению с объемом водной фазы.

Решение. а) $R = D \cdot 100\% / (D + V_{\text{водн}} / V_{\text{орг}}) = D \cdot 100\% / (D + 10)$, так

как $V_{\text{водн}} / V_{\text{орг}} = 10$. При отсутствии железа(III) степень извлечения

олова(IV) $R = 0,71 \cdot 100\% / (0,71 + 10) = 6,6\%$. В присутствии железа(III) степень извлечения олова(IV) $R = 3,77 \cdot 100\% / (3,77 + 10) = 27,4\%$.

Таким образом, степень извлечения олова(IV) из водных солянокислых растворов падает с уменьшением объема органической фазы (экстрагента).

$$R = D \cdot 100\% / (D + V_{\text{водн}} / V_{\text{орг}}) = D \cdot$$

$$100\% / (D + 0,1), \text{ так как } V_{\text{водн}} / V_{\text{орг}} =$$

= 0,1. При отсутствии железа(III) степень извлечения олова(IV) равна $R = 0,7 \cdot 100\% / (0,71 + 0,1) = 87,7\%$. В присутствии железа(III) степень извлечения олова(IV) $R = 3,77 \cdot 100\% / (3,77 + 0,1) = 97,4\%$.

Следовательно, степень извлечения олова(IV) из водных солянокислых растворов возрастает с увеличением объема органической фазы (объема экстрагента).

5. Коэффициент распределения иода I_2 между хлороформом и водой при 25 °C составляет $D(I_2) = 133$. Определите отношение объемов органической и водной фаз ($V_{\text{водн}} / V_{\text{орг}}$), при котором степень извлечения иода из водного раствора в хлороформ составит $R(I_2) = 99,9\%$.

$R(I_2) = 99,9\%$, при котором степень извлечения иода из водного раствора в хлороформ составит $R(I_2) = 99,9\%$.

Решение. В соответствии с формулой (9.10) в данном случае $99,9 = 133 \cdot 100 / (133 + V_{\text{водн}} / V_{\text{орг}})$. Решая это уравнение относительно

$$V_{\text{водн}} / V_{\text{орг}}, \text{ получаем: } V_{\text{водн}} / V_{\text{орг}} = 133 \cdot 100 / 99,9 - 133 = 0,13.$$

Следовательно, чтобы добиться степени извлечения иода из водного раствора в хлороформ, равной 99,9%, при *однократной* экстракции необходимо, чтобы объем органической фазы был больше объема водной фазы в $1/0,13 \sim 7,7$ раза.

6. Определите, сколько потребуется последовательных экстракций (я) для извлечения на 99,9% иода из водного раствора хлороформом,

если объем органической фазы, используемой каждый раз для экстракционного извлечения, в 10 раз меньше объема водной

фазы ($V_{\text{водн}} / V_{\text{орг}} = 0,1$). Степень извлечения иода, как и в предыдущем примере, равна 99,9%, коэффициент распределения иода между хлороформом и водой равен $D(I_2) = 133$.

Решение. Согласно формуле (9.12) степень извлечения $R = [1 - 1/(1 + DV_{\text{орг}} / V_{\text{водн}})^n] \cdot 100\%$. В рассматриваемом случае $99,9 = [1 - 1/(1 +$

$+ 133 \cdot 0,1)^n] \cdot 100$. Решая это уравнение относительно n , получаем: $n = 2,6 \sim 3$. Таким образом, требуются три последовательные экстракции.

Сравнивая полученные результаты с данными, приведенными в предыдущем примере, можно заключить, что при последовательной трехкратной экстракции расходуется намного меньше органического экстрагента (в данном случае - примерно в 26 раз) для достижения одной и той же степени извлечения.

9.5.2. Задачи

1. Рассчитайте коэффициент распределения D муравьиной кислоты HCOOH между бензолом и водой при 25°C и при двух ее суммарных концентрациях в водной фазе, равных 2,5739 и 9,0466 моль/л, если суммарные концентрации в органической фазе, находящейся в равновесии с водной фазой, соответственно равны 0,00568 и 0,0378 моль/л. *Ответ:* 0,0022 и 0,0042.

2. Рассчитайте коэффициент распределения D уксусной кислоты CH_3COOH между хлороформом и водой при 25°C , находящимися в равновесии, если аналитическая концентрация уксусной кислоты в водной и органической фазе равна соответственно 1,188 и 0,1351 моль/л. *Ответ:* 0,1137.

3. Рассчитайте коэффициент распределения D иода между сероуглеродом и водой, находящимися в равновесии при 25°C , если аналитическая концентрация иода в органической и водной фазе равна соответственно 0,03036 и $5,18 \cdot 10^{-5}$ моль/л. *Ответ:* 586.

4. Определите степень извлечения бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ диэтиловым эфиром из водного раствора при 10°C однократной экстракцией, если аналитическая концентрация бензойной кислоты в водной и органической фазе соответственно равна 0,00249 и 0,226 моль/л. Объемы водной и органической фаз одинаковы.

Ответ: 98,9%.

5. При экстракции диэтиловым эфиром микроколичеств сурьмы(V) из водных солянокислых растворов ($c(\text{HCl}) = 6$ моль/л) коэффициент распределения сурьмы(V) $D(\text{Sb}^{\text{V}}) = 4,7$. В присутствии в водном растворе железа(III) коэффициент распределения сурьмы(V) возрастает до $D(\text{Sb}^{\text{V}}) = 22,1$: наблюдается соэкстракция.

Рассчитайте степень извлечения сурьмы(V) из водных растворов в органическую фазу при отсутствии и в присутствии железа(III), если объем водной и органической фаз одинаков: $V_{\text{водн}} = V_{\text{орг}}$. *Ответ:* степень извлечения сурьмы(V) равна 82,5 и 95,5% при отсутствии и в присутствии железа(III) соответственно.

6. Определите, как изменится степень извлечения сурьмы(V), если в предыдущей задаче: а) уменьшить объем органического экстрагента (диэтилового эфира) в 5 раз или б) увеличить объем органического экстрагента в 5 раз. *Ответ:* а) степень извлечения сурьмы(V) понизится до 48,5 и 80,4% соответственно при отсутствии и в присутствии железа(III); б) степень извлечения сурьмы(V) возрастет до 95,9 и 99,1% соответственно при отсутствии и в присутствии железа(III).

7. При экстракции микроколичеств ионов цинка Zn диэтиловым эфиром из кислых водных растворов ($c(\text{HCl}) = 1,5$ моль/л) степень извлечения цинка из водного раствора составляет $R(\text{Zn}^{2+}) = 36,31\%$, а в присутствии ионов кадмия Cd^{2+} возрастает до $R(\text{Zn}^{2+}) = 84,92\%$ (наблюдается соэкстракция цинка и кадмия). Вычислите коэффициент распределения цинка между органической и водной фазами в обоих случаях, если объем водной и органической фаз одинаков. *Ответ:* 0,57 и 5,63 при отсутствии и в присутствии ионов кадмия соответственно.

8. При экстракции анилином микроколичеств вольфрама(VI) из водных солянокислых растворов ($c(\text{HCl}) = 1,5$ моль/л) в форме солей - поливольфраматов анилина коэффициент распределения вольфрама между органической и водной фазами составляет $D(\text{W}^{\text{VI}}) = 9$. В присутствии соединений молибдена(VI) он возрастает до $D(\text{W}^{\text{VI}}) = 4450$.

Рассчитайте степень извлечения микроколичеств вольфрама(VI) в обоих случаях, если объемы водной и органической фаз одинаковы. *Ответ:* 90 и 99,98%; соэкстракция с молибденом(VI) приводит практически к полному переводу вольфрама(VI) из водной в органическую фазу.

9. Коэффициент распределения бензойной кислоты между диэтиловым эфиром и водой при 10 °С составляет $D = 90,91$. Определите

отношение объемов органической и водной фаз, при котором степень извлечения бензойной кислоты из водного раствора будет равна $R = 99\%$. *Ответ:*

$$V_{\text{орг}} / V_{\text{водн}} \approx 1,1$$

, т.е. объем органической фазы

в 1,1 раза превышает объем водной фазы.

10. Определите число последовательных экстракций n для извлечения на 99% (как в предыдущей задаче) бензойной кислоты из водного раствора диэтиловым эфиром, если каждый раз для извлечения берется объем органической фазы, в 10 раз меньший объема водной фазы. Коэффициент распределения $D = 90,91$. *Ответ:* $n = 2$. т.е. достаточно двух последовательных экстракций.

ГЛАВА 10. НЕКОТОРЫЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Человеку свойственна прежде всего склонность изучать и исследовать истину.

Марк Туллий Цицерон (106-43 до н.э.) - выдающийся древнеримский оратор, писатель и политический деятель («Об обязанностях». Книга I, (IV, 13))

10.1. ХРОМАТОГРАФИЯ, СУЩНОСТЬ МЕТОДА

В данной главе рассматриваются те хроматографические методы анализа, которые не связаны с использованием специальных приборов - хроматографов и применяются преимущественно для целей разделения смесей на компоненты и для их идентификации. Это - тонкослойная и бумажная хроматография, а также осадочная и ситовая хроматография. Другие методы хроматографического анализа - такие, как газовая, газожидкостная, высокоэффективная жидкостная, ионообменная хроматография, излагаются при изучении физико-химических (инструментальных) методов анализа.

Хроматография - область науки, изучающая процессы, основанные на перемещении зоны вещества вдоль слоя сорбента в потоке подвижной фазы и связанные с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов.

В любом варианте хроматографических методов используют сочетание *неподвижной (стационарной) фазы (НФ)* и *подвижной фазы (ПФ)*. Подвижная фаза (газ, жидкость) в процессе хроматографирования непрерывно перемещается вдоль неподвижной фазы (твердое тело, жидкость), так что частицы хроматографируемых веществ, переносимые вместе с ПФ, могут многократно переходить из подвижной фазы в неподвижную и наоборот. Разделение веществ с помощью хроматографии основано на различном сродстве

разделяемых веществ к подвижной и неподвижной фазам. Различие в сродстве приводит к различию в скоростях движения частиц разделяемых веществ вместе с подвижной фазой и в конце концов к их разделению.

Пусть, например, вместе с ПФ перемещается смесь разделяемых компонентов А и Б, причем компонент Б имеет большее сродство к НФ, чем компонент А. Тогда компонент Б прочнее удерживается неподвижной фазой, т.е. находится более длительное время в НФ, чем компонент А. Поэтому компонент Б перемещается вдоль НФ медленнее компонента А; последний «обгоняет» компонент Б. При достаточно большой длине пробега зона, содержащая компонент А, отделяется от зоны, содержащей компонент Б. При этом многократно повторяются процессы сорбции и десорбции частиц обоих разделяемых компонентов, т.е. их обмен между ПФ и НФ.

Таким образом, для проведения хроматографического анализа необходимо соблюдение следующих условий:

1) наличие ПФ и НФ; 2) многократное повторение актов сорбции и десорбции разделяемых компонентов, перемещающихся вместе с ПФ вдоль НФ; 3) равновесие



сорбция десорбция должно устанавливаться достаточно быстро.

Как описано в гл. 2, хроматография как метод исследования и анализа была введена в науку М.С. Цветом в 1903 г. В дальнейшем она развивалась рядом исследователей (см. гл. 2) и в настоящее время широко применяется для идентификации, определения, разделения, концентрирования самых различных веществ. Хроматографические методы - фармакопейные и включены во все Фармакопеи.

10.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Существуют различные подходы к классификации хроматографических методов. Рассмотрим важнейшие из них.

Классификация по механизму разделения веществ. а) *Адсорбционная хроматография* - основана на использовании неодинаковой способности разделяемых компонентов вступать в специфическое взаимодействие с поверхностью адсорбента - НФ - за счет *адсорбции*.

б) *Распределительная хроматография* - основана на использовании различий в коэффициентах распределения разделяемых компонентов

между ПФ и НФ, представляющей собой жидкость. За коэффициент распределения принимают отношение равновесной концентрации хроматографируемого вещества в более полярной фазе (с большей диэлектрической проницаемостью) к равновесной концентрации того же вещества в менее полярной жидкой фазе (с меньшей диэлектрической проницаемостью).

в) *Ионообменная хроматография* - основана на использовании различной способности ионов разделяемых компонентов, находящихся в ПФ (обычно это жидкий раствор), к обмену с ионами НФ.

г) *Хемихроматография* - основана на использовании различной способности компонентов разделяемой смеси вступать в те или иные химические реакции с реагентами, входящими в состав НФ. При этом различают такие виды хемихроматографии, как *осадочная*, *окислительно-восстановительная*, *лигандная* (*комплексобразовательная*), *биоспецифическая* хроматография.

Иногда ионообменную хроматографию рассматривают как частный случай хемихроматографии, учитывая, что она основана на обратимой хемосорбции ионов на НФ.

д) *Эксклюзионная (ситовая, проникающая) хроматография* - основана на использовании различий между размерами (эффективными диаметрами) частиц разделяемых компонентов и размерами пор НФ, которая представляет собой сорбент -

пористое вещество. Сорбенты здесь играют роль *молекулярных сит*; они проницаемы только для частиц определенных размеров. Мелкие частицы проникают в поры сорбента и удерживаются там, а крупные - уносятся вместе с ПФ, не удерживаясь на сорбенте. Разновидность - *гель-хроматография*; здесь неподвижная фаза представляет собой набухший гель с порами определенного размера.

е) *Другие хроматографические методы*, например *электрохроматография* (электрофорез), основанная, как уже отмечалось в гл. 9, на использовании неодинаковой способности разных ионов в растворе перемещаться под действием внешнего электрического поля.

Классификация по агрегатному состоянию фаз. ПФ может представлять собой газ или жидкость, а НФ - твердое вещество или жидкость. В зависимости от природы контактирующих ПФ и НФ хроматографические методы подразделяют так, как указано в табл. 10.1.

Классификация по технике эксперимента. Обычно различают *колоночную, капиллярную, плоскостную (тонкослойную, бумажную)* хроматографию.

Таблица 10.1. Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию фаз

Неподвижная фаза (НФ)	Подвижная фаза (ПФ)	Метод
<i>Адсорбционная хроматография</i>		
Твердое тело	Жидкость	Жидкостная адсорбционная хроматография
Твердое тело	Газ	Газоадсорбционная хроматография
<i>Распределительная хроматография</i>		
Жидкость (тонкая пленка)	Жидкость (не смешивающаяся с НФ)	Жидкостная распределительная хроматография; высокоэффективная жидкостная хроматография
Жидкость (тонкая пленка)	Газ	Газожидкостная хроматография

В случае *колоночной* хроматографии для разделения компонентов используют *хроматографические колонки*, заполненные тем или иным сорбентом.

В *капиллярной* хроматографии в качестве хроматографических колонок применяют капиллярные трубки из стекла или другого материала. При *плоскостной* хроматографии неподвижной фазой служит либо тонкий слой сорбента, нанесенный на плоскую поверхность - стеклянную, алюминиевую, пластмассовую пластинку (тонкослойная хроматография, хроматография в тонком слое сорбента), либо бумага - чаще всего специальная *хроматографическая бумага*, волокна которой покрыты тонким слоем воды или другой жидкости (бумажная хроматография, хроматография на бумаге). Вдоль плоской поверхности сорбента (НФ) перемещается за счет капиллярных сил жидкая фаза - раствор, содержащий смесь разделяемых компонентов.

Классификация по способу относительного перемещения фаз (по способу получения хроматограммы). В рамках этой классификации кратко рассмотрим разновидности

колоночной хроматографии - фронтальную, элюентную (проявительную), вытеснительную хроматографию.

В лабораторных условиях хроматографическая колонка обычно представляет собой стеклянную трубку с краном на выходе, запол-

ненную сорбентом. Через колонку сверху пропускают жидкую ПФ с необходимой скоростью (часто - около 20 капель в минуту).

а) *Фронтальная хроматография*. При этом способе хроматографирования в заполненную сорбентом хроматографическую колонку (рис. 10.1) *непрерывно* вводят анализируемый раствор, содержащий, помимо растворителя Е, разделяемые компоненты А и Б, вплоть до окончания процесса хроматографирования.

В начале хроматографирования (рис. 10.1, а) из колонки выходит чистый растворитель Е. компонент А, обладающий меньшим сродством к сорбенту (НФ), чем компонент Б, перемещается быстрее компонента Б и опережает его. Затем (рис. 10.1, б) из колонки выходит раствор компонента А в растворителе Е. компонент Б «отстает» от зоны компонента А. В дальнейшем из колонки выходит смесь растворителя Е с обоими компонентами А и Б (рис. 10.1, в).

Фронтальная хроматография позволяет отделить только часть одного компонента (в данном случае - компонента А), поскольку в колонку непрерывно поступает смесь обоих компонентов.

б) *Элюентная (проявительная) хроматография*. Вначале (рис. 10.2, а) в хроматографическую колонку, заполненную сорбентом, вводят раствор разделяемых веществ А и Б в растворителе Е. Затем (рис. 10.2, б-г) эти вещества вымывают (элюируют) чистым растворителем (элюентом) Е.

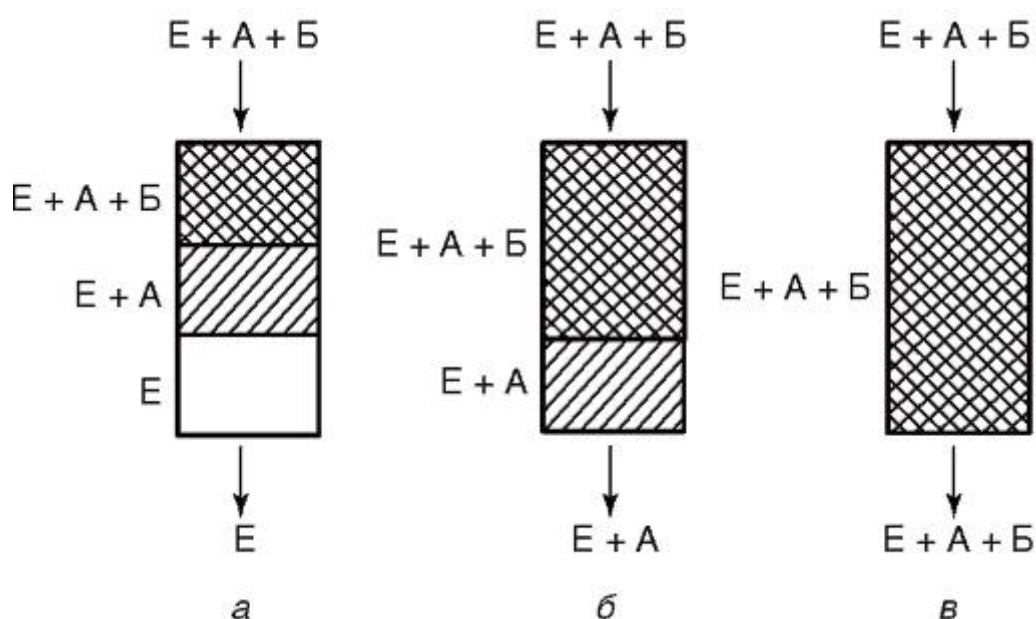


Рис. 10.1. Схема разделения компонентов смеси в методе фронтальной колоночной хроматографии:

а - начало процесса; б - продолжение процесса; в - окончание процесса

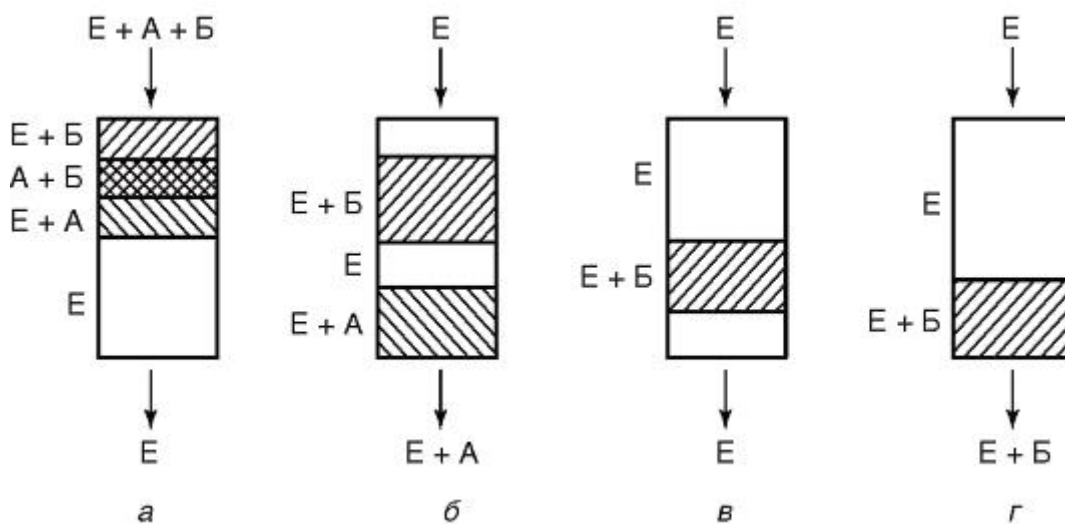


Рис. 10.2. Схема разделения компонентов в методе элюентной (проявительной) хроматографии:

а - начало процесса; б-г - продолжение и окончание процесса

При элюировании чистым растворителем E компоненты A и B перемещаются вдоль сорбента (НФ) с различной скоростью. компонент A , обладающий меньшим сродством к НФ, переносится быстрее компонента B , обладающего более высоким сродством к НФ. При достаточной длине колонки компоненты A и B полностью разделяются: вначале элюируется зона компонента A , затем - зона чистого растворителя E и, наконец, зона компонента B .

Процесс вымывания компонентов называют *элюированием*. Растворитель (или раствор), применяемый для элюирования, называют *элюентом*, а выходящий из колонки раствор (или растворитель) - *элюатом*.

Элюентная хроматография позволяет практически полностью разделить компоненты анализируемой смеси.

К недостаткам метода можно отнести разбавление компонентов A и B растворителем E на выходе из хроматографической колонки, что приводит к уменьшению их концентрации в элюате.

в) *Вытеснительная хроматография*. Этот метод отличается от предыдущего тем, что в качестве элюента применяют не чистый растворитель E , а некоторое вещество B (например, его раствор в E), у которого сродство к сорбенту (НФ) больше, чем у компонентов A и B . Вещество B играет, таким образом, роль *вытеснителя*: оно вытесняет компоненты A и B из НФ.

В хроматографическую колонку (рис. 10.3, *а*) вводят смесь разделяемых компонентов A и B с растворителем E , после чего прибавляют раствор вытеснителя B в растворителе E (рис. 10.3, *б*). По мере элюирования вначале в элюат поступает чистый растворитель E , затем последовательно $E + A$, $E + A + B$, $E + B$, $E + B + B$ и $E + B$. Таким образом, наряду с зонами разделенных компонентов A и B (разбавленных растворителем E) в элюат переходят и разбавленные растворителем зоны смеси компонентов $A + B$ и $B + B$.

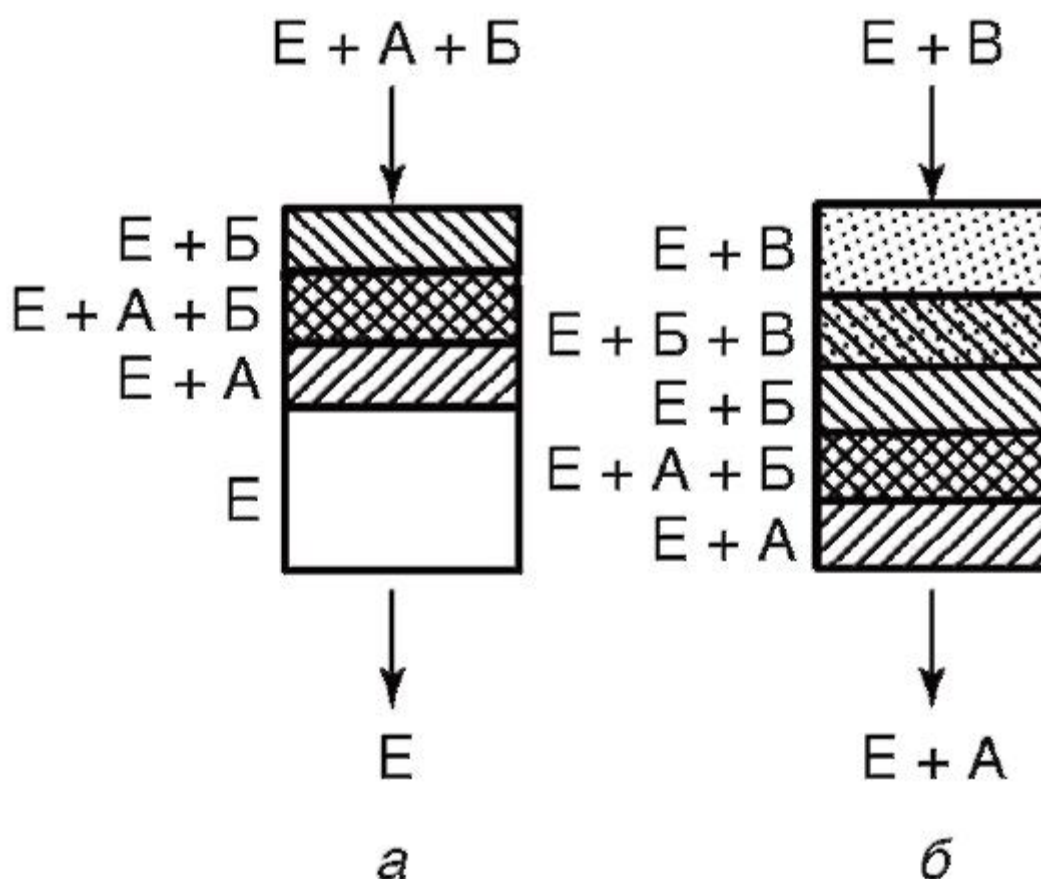


Рис. 1О.3. Схема разделения компонентов в методе вытеснительной хроматографии:
 а - начало процесса; б - продолжение процесса

10.3. АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Одним из наиболее распространенных методов адсорбционной хроматографии является тонкослойная хроматография - сокращенно ТСХ - разновидность плоскостной хроматографии, при которой адсорбент используют в виде тонкого слоя на пластинке.

Принцип и основные понятия метода ТСХ. На чистую плоскую поверхность (пластинку из стекла, металла, пластмассы) тем или иным способом наносят тонкий слой сорбента, который чаще всего закрепляется на поверхности пластинки. Размеры пластинки могут быть различными (длина и ширина - от 5 до 50 см, хотя это и не обязательно). На поверхности пластинки осторожно, чтобы не повредить слой сорбента, намечают (например, карандашом) *линию старта* (на расстоянии 2-3 см от нижнего края пластинки) и *линию финиша растворителя* (рис. 1О.4).

На линию старта пластинки наносят (микрошприцом, капилляром) пробу - небольшое количество жидкости, содержащей смесь разделяемых веществ, например двух веществ А и В в подходящем растворителе (см. рис. 1О.4). Дают возможность испариться растворителю, после чего пластинку погружают в хроматографической

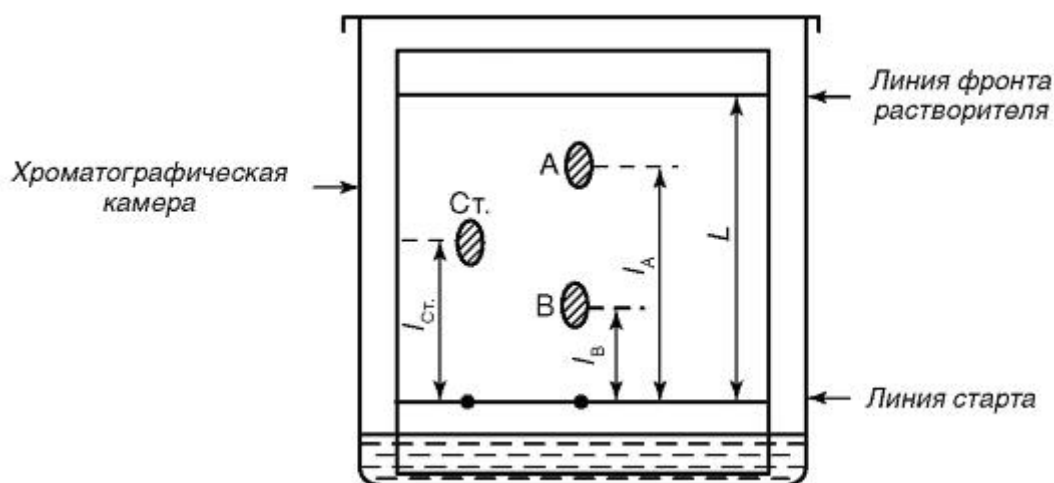


Рис. 10.4. Схема разделения компонентов А и В методом ТСХ

камере в жидкую фазу ПФ, представляющую собой специально подобранный для данного случая растворитель или смесь растворителей. Под действием капиллярных сил ПФ самопроизвольно перемещается вдоль НФ от стартовой линии до линии фронта растворителя, увлекая с собой компоненты А и В пробы, которые перемещаются с различной скоростью. В рассматриваемом случае сродство компонента А к НФ меньше сродства к той же фазе компонента В, поэтому компонент А перемещается быстрее компонента В. После достижения за время t подвижной фазой (растворителем) линии фронта растворителя хроматографирование прерывают, пластинку извлекают из хроматографической камеры, высушивают на воздухе и определяют положение пятен веществ А и В на поверхности пластинки. Пятна (зоны) обычно имеют овальную или круглую форму. В рассматриваемом случае пятно компонента А переместилось от линии старта на расстояние l_A , пятно компонента В - на расстояние l_B , а растворитель прошел расстояние L .

Иногда одновременно с нанесением пробы разделяемых веществ на линию старта наносят небольшие количества вещества-стандарта, а также веществ-свидетелей (тех, которые предположительно содержатся в анализируемой пробе).

Для характеристики разделяемых компонентов в системе вводят коэффициент подвижности R_f (или R_f -фактор):

$$R_f = V_i / V_E = (l_i / t) / (L / t) = l_i / L, \quad (10.1)$$

где $V_i = l_i / t$ и $V_E = L / t$ - соответственно скорости перемещения i -го компонента и растворителя; l_i и L - путь, пройденный i -м компонентом и растворителем соответственно; t - время, необходимое для перемещения растворителя от линии старта до линии фронта растворителя. Расстояния l_i отсчитывают от линии старта до центра пятна соответствующего компонента.

Обычно коэффициент подвижности лежит в пределах $R_f = 0-1$. Оптимальное значение составляет 0,3-0,7. Условия хроматографирования подбирают так, чтобы величина R_f отличалась от нуля и единицы.

Коэффициент подвижности является важной характеристикой системы сорбент-сорбат. Для воспроизводимых и строго постоянных условий хроматографирования $R_f = \text{const}$.

Коэффициент подвижности R_f зависит от целого ряда факторов: природы и качества растворителя, его чистоты; природы и качества сорбента (тонкого слоя), равномерности его зернения, толщины слоя; активности сорбента (содержания в нем влаги); техники

эксперимента (массы образца, длины L пробега растворителя); навыка экспериментатора и т.д. Постоянство воспроизведения всех этих параметров на практике иногда бывает затруднительным. Для нивелирования влияния условий проведения процесса вводят *относительный коэффициент подвижности* R_S :

$$R_S = l / l_{\text{ст}} = R_f / R_{f(\text{ст})}, \quad (10.2)$$

где $R_f = l/L$; $R_{f(\text{ст})} = l_{\text{ст}}/L$; $l_{\text{ст}}$ - расстояние от линии старта до центра пятна стандарта (см. рис. 10.4).

Относительный коэффициент подвижности R_S является более объективной

характеристикой подвижности вещества, чем коэффициент подвижности R_f .

В качестве стандарта часто выбирают такое вещество, для которого в данных

условиях $R_f \approx 0,5$. По химической природе стандарт выби-

рается близким к разделяемым веществам. С применением стандарта величина R_S обычно лежит в пределах $R_S = 0,1-1,0$, оптимальные пределы - около 0,5-2.

Для более надежной идентификации разделяемых компонентов используют «свидетели» - эталонные вещества, наличие которых предполагается в анализируемой

пробе. Если $R_f = R_{f(\text{свид})}$ (свид), где R_f

и $R_{f(\text{свид})}$ - соответственно коэффициенты подвижности данного компонента и свидетеля, то можно с большой вероятностью предположить, что вещество-свидетель присутствует в хроматографируемой смеси.

Для характеристики разделения двух компонентов А и В в данных условиях вводят *степень (критерий) разделения* $R(A/B)$:

$$R(A/B) = \Delta l / [a(A)/2 + a(B)/2] = 2\Delta l / [a(A) + a(B)], \quad (10.3)$$

где Δl - расстояние между центрами пятен компонентов А и В; $a(A)$ и $a(B)$ - соответственно диаметры пятен А и В на хроматограмме (рис. 10.5).

Чем больше величина $R(A/B)$, тем четче разделяются пятна компонентов А и В на хроматограмме.

Для оценки *селективности* разделения двух веществ А и В используют коэффициент разделения α :

$$\alpha = l_B / l_A. \quad (10.4)$$

Если $\alpha = 1$, то компоненты А и В не разделяются.

Материалы, применяемые в методе ТСХ. *Сорбенты*. Важнейшей характеристикой сорбента является его активность, т.е. способность сорбировать (удерживать) компоненты разделяемой смеси. Активность сорбента зависит от природы активных центров и их концентрации на поверхности сорбента, от степени дисперсности частиц сорбента, от размеров поверхности сорбента и содержания на нем воды, от природы ПФ, взаимодействующей с сорбентом. Чем больше воды содержит сорбент, тем меньше его активность, поскольку молекулы воды, связываясь с активными центрами сорбента, блокируют их.

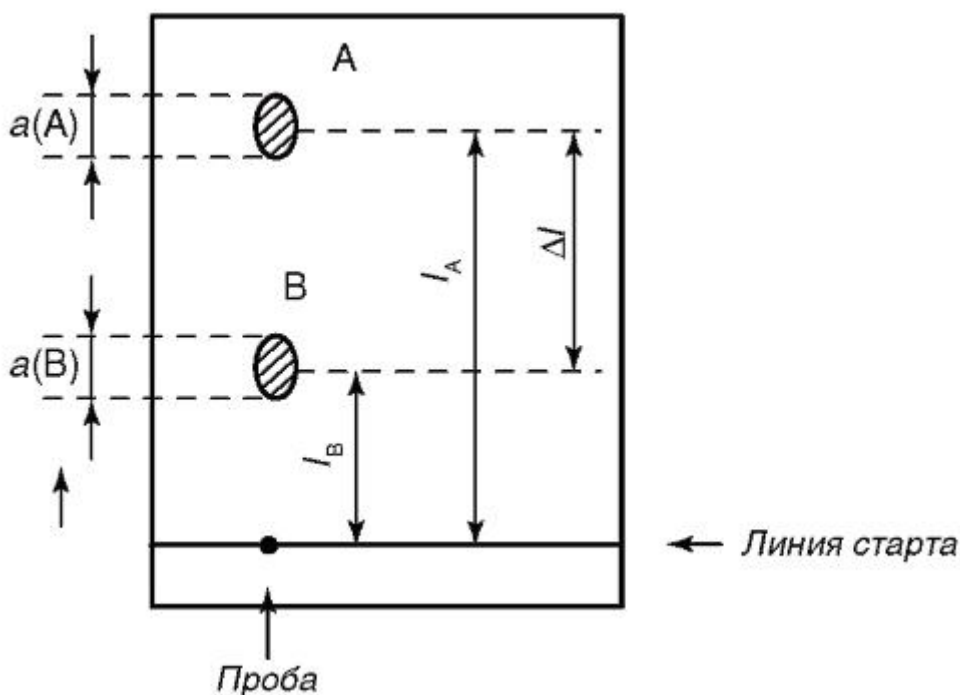


Рис. 10.5. К определению степени разделения R (A/B) компонентов А и В

В качестве сорбентов чаще всего применяют диоксид кремния - силикагель SiO_2 и оксид алюминия Al_2O_3 , а также некоторые другие материалы (активированный уголь, сахарозу, карбонат кальция, целлюлозу, тальк, полиамидные смолы и т.д.).

Силикагель SiO_2 , применяемый в методе ТСХ, обладает довольно большой удельной поверхностью (до $\sim 500 \text{ м}^2/\text{г}$). Полагают, что активными центрами на поверхности частиц силикагеля являются группы Si-OH . Молекулы воды могут блокировать эти центры, дезактивируя их. Поэтому для дегидратации силикагель активируют нагреванием при $\sim 150\text{-}300^\circ\text{C}$, но не выше $\sim 400^\circ\text{C}$, так как при более высоких температурах активные центры разрушаются.

Для приготовления хроматографической пластинки с тонким слоем из силикагеля порошкообразный сорбент (с добавкой гипса или крахмала в качестве закрепителей, а также других, например, флуоресцирующих веществ) суспендируют в воде или в водном этаноле, суспензию наносят в виде тонкого слоя ($\sim 0,3 \text{ мм}$) на строго горизонтальную поверхность пластинки и высушивают. Обычно такой тонкий слой сорбента хорошо закрепляется на поверхности пластинки.

Оксид алюминия Al_2O_3 также находит универсальное применение в качестве сорбента. Его активность сильно зависит от количества поглощенной влаги. Степень активности оксида алюминия оценивают по шкале Брокмана:

Шкала Брокмана

Степень активности Al_2O_3 I II III IV V

Содержание воды, % (по массе). . О 3 6 10 15

Считается, что при содержании воды около 3% (степень активности II) половина поверхности сорбента покрыта монослоем воды. При содержании 15% воды поверхность оксида алюминия покрыта уже тремя монослоями воды. На практике обычно применяют оксид алюминия со степенью активности, равной III-IV, т.е. при содержании воды от 6 до 10% (по массе).

Оксид алюминия проявляет каталитические свойства в отношении целого ряда реакций, поэтому как сорбент он уступает силикагелю.

Сорбенты, применяемые в методе ТСХ, должны обладать определенным размером частиц (0,5-5 мкм), большой удельной поверхностью, устойчивостью к действию давления и истирания,

однородным составом частиц, химической индифферентностью по отношению к ПФ и анализируемой пробе, не должны растворяться в ПФ.

Тонкий слой сорбента должен быть равномерным и однородным по толщине, обеспечивать воспроизводимость результатов разделения эталонных смесей (стандартов), требуемую скорость перемещения ПФ (часто ~10 см за ~30 мин).

Иногда используют смеси сорбентов различной природы.

Различают пластинки с незакрепленным и закрепленным слоем сорбента.

Пластинки с *незакрепленным слоем* готовят, тщательно выравнивая слой наносимого сухого порошкообразного сорбента на сухой обезжиренной поверхности пластинки (матовой в случае применения стеклянных пластинок) до получения слоя одинаковой толщины по всей поверхности пластинки (например, с помощью валика). Такие пластинки обычно готовятся легко и быстро, однако на них трудно получить воспроизводимые результаты хроматографирования из-за сложности приготовления однородного слоя равномерной толщины.

Для получения пластинок с *закрепленным слоем* размешивают суспензию порошкообразного сорбента в воде или в органической жидкости, к суспензии добавляют вяжущий (закрепляющий) материал (гипс, крахмал), наносят полученную смесь на строго горизонтальную поверхность пластинки, высушивают на воздухе при комнатной температуре около 20 мин или при нагревании до ~85 °C в течение ~5 мин, затем активируют нагреванием при ~110-120 °C в течение ~30 мин.

На практике используют хроматографические пластинки, полученные в заводских условиях. Такие пластинки можно хранить продолжительное время, они просты в использовании, позволяют получать воспроизводимые результаты.

Растворители. Выбор растворителя в методе ТСХ определяется природой сорбента и свойствами анализируемой смеси. Каких-либо строгих правил не существует. Обычно принимают во внимание общие практические рекомендации. Часто готовят смеси нескольких растворителей в качестве ПФ.

При выборе растворителей учитывают их элюирующую способность, т.е. способность вытеснять соединения, сорбированные на НФ. Она зависит от сочетания свойств растворителя и НФ. Существуют

элюотропные ряды для данного сорбента, облегчающие в какой-то мере выбор растворителя для ТСХ.

В качестве примера приведем *элюотропный ряд по Траппе*. В этом ряду растворители расположены в порядке увеличения их элюирующей способности, в целом - в порядке возрастания их полярности (диэлектрической проницаемости): циклогексан, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, толуол, бензол, дихлорэтан, хлороформ, диэтиловый эфир, этилацетат, ацетон, пропанол, этанол, метанол, вода.

Почти таков же ряд растворителей *по Штало*: гексан, гептан, циклогексан, четыреххлористый углерод, бензол, хлороформ, диэтиловый эфир, этилацетат, пиридин, ацетон, этанол, метанол, вода.

Систему растворителей, используемую в качестве ПФ, подбирают, смешивая два растворителя из начала и конца элюотропного ряда. Меняя растворители и их количество, часто можно получать ПФ с приблизительно желаемыми свойствами.

В качестве примера используемых в ТСХ смесей растворителей можно указать (в скобках указано объемное соотношение компонентов смеси):

- бутанол + уксусная кислота + вода (4:1:5);
- изопропанол + водный аммиак (7:3);
- 15% водный раствор уксусной кислоты;
- 30% раствор ацетонитрила.

Техника эксперимента в ТСХ. а) *Нанесение пробы*. Анализируемую жидкую пробу наносят на линию старта с помощью капилляра, микрошприца, микропипетки, осторожно касаясь слоя сорбента (диаметр пятна на линии старта обычно от одного до нескольких миллиметров). Если на линию старта наносят несколько проб, то расстояние между пятнами образцов на линии старта не должно быть меньше 2 см. По возможности используют концентрированные растворы. Пятна сушат на воздухе, после чего проводят хроматографирование.

б) *Развитие хроматограммы (хроматографирование)*. Процесс проводят в закрытых хроматографических камерах, насыщенных парами растворителя, используемого в качестве ПФ, например, в стеклянном сосуде, покрытом сверху крышкой.

В зависимости от направления движения ПФ различают *восходящую*, *нисходящую* и *горизонтальную хроматографии*.

В варианте *восходящей* хроматографии используют только пластинки с закрепленным слоем сорбента. ПФ наливают на дно камеры (в качестве последней можно использовать стеклянный химический стакан подходящего размера со стеклянной крышкой), хроматографическую пластинку помещают вертикально или наклонно в камеру так, чтобы слой ПФ на дне камеры смачивал нижнюю часть пластинки (ниже линии старта на ~1,5-2 см). ПФ перемещается за счет действия капиллярных сил снизу вверх (против силы тяжести) сравнительно медленно.

В варианте *нисходящей* хроматографии также применяют только пластинки с закрепленным слоем. ПФ подается сверху и перемещается вниз вдоль слоя сорбента пластинки. Сила тяжести ускоряет движение ПФ. Такой вариант реализуют при анализе смесей, содержащих компоненты, медленно перемещающиеся с ПФ.

В варианте *горизонтальной* хроматографии пластинка помещается горизонтально. Можно использовать прямоугольные или круглые пластинки. При применении круглых пластинок (*круговой вариант* горизонтальной хроматографии) стартовую линию обозначают в виде окружности подходящего радиуса (~1,5-2 см), на которую наносят пробы. В центре круглой пластинки вырезают отверстие, в которое вставляют *фитиль* для

подачи ПФ. Последняя перемещается вдоль слоя сорбента от центра круга к его периферии. Хроматографирование проводят в закрытой камере - эксикаторе или в чашке Петри. При круговом варианте можно одновременно анализировать до нескольких десятков проб.

Разновидностью кругового варианта является *центробежная* хроматография, при которой круглая пластинка вращается, благодаря чему под действием центробежных сил ускоряется движение ПФ от центра к периферии хроматографической пластинки.

В методах ТСХ используют *одномерную, двумерную, многократную (повторную), ступенчатую* хроматографию.

При *однократной* хроматографии анализ проводят, не изменяя направления движения ПФ. Этот способ наиболее распространен.

Двумерную хроматографию обычно применяют для анализа сложных смесей (белки, аминокислоты и т.д.). Вначале проводят предварительное разделение смеси, используя первую ПФ₁. На хроматограмме получают пятна не индивидуальных веществ, а смесей нескольких неразделившихся компонентов. Затем через эти пятна проводят новую линию старта, пластинку разворачивают на 90° и снова хроматогра-

фируют, но уже со второй ПФ₂, стремясь окончательно разделить пятна смесей на пятна отдельных компонентов (рис. 10.6).

Если пластинка квадратная, то пробу наносят на диагональ этого квадрата вблизи нижнего его угла.

Иногда двумерную хроматографию осуществляют с одной и той же ПФ на квадратной пластинке.

В *многократной (повторной)* хроматографии процесс проводят несколько раз последовательно с *одной и той же* ПФ (каждый раз после очередного высушивания) до тех пор, пока не получат желаемое разделение пятен компонентов смеси (обычно не более 3 раз).

В случае *ступенчатой* хроматографии процесс проводят с одной и той же пластинкой последовательно, используя каждый раз *новую* ПФ, до достижения отчетливого разделения пятен.

в) *Расшифровка хроматограмм*. Если пятна на хроматограмме окрашены, то после высушивания пластинок определяют расстояние от линии старта до центра каждого пятна и вычисляют коэффициенты подвижности. Если же в состав анализируемой пробы входят бесцветные вещества, дающие неокрашенные, т.е. визуально не идентифицируемые, пятна на хроматограмме, то необходимо провести *детектирование* этих пятен, для чего хроматограммы *проявляют*.

Рассмотрим некоторые наиболее распространенные методы детектирования.

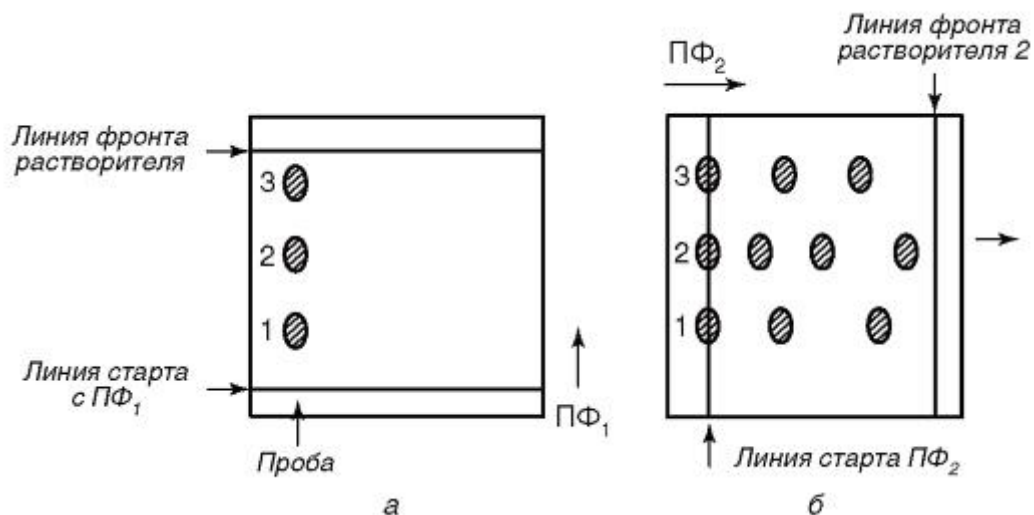


Рис. 1О.6. Схема, иллюстрирующая принцип двухмерной хроматографии:

а - хроматограмма, полученная с ПФ₁; *б* - хроматограмма, полученная с ПФ₂

Облучение ультрафиолетовым светом. Используется для обнаружения флуоресцирующих соединений (пятна светятся при облучении пластинки УФ-светом) или нефлуоресцирующих веществ, но с применением сорбента с флуоресцирующим индикатором (сорбент светится, пятна - не светятся). Таким способом детектируют, например, алкалоиды, антибиотики, витамины и другие лекарственные вещества.

Термическая обработка. Высушенную после хроматографирования пластинку осторожно нагревают (до ~200 °С), избегая потемнения слоя самого сорбента (например, тогда, когда тонкий слой сорбента содержит крахмал). При этом пятна проявляются обычно в виде коричневых зон (за счет частичного термоллиза органических компонентов).

Химическая обработка. Часто хроматограммы проявляют, обрабатывая их реагентами, которые образуют окрашенные соединения с разделяемыми компонентами смесей. Для этих целей применяют различные реагенты: пары иода, аммиака, брома, диоксида серы, сероводород, специально приготовленные растворы, которыми обрабатывают пластинки. Применяют как универсальные, так и селективные реагенты (понятие «универсальные» - достаточно условно).

Универсальными реагентами могут служить, например, концентрированная серная кислота (при нагревании наблюдается потемнение пятен органических соединений), кислый водный раствор перманганата калия (зоны наблюдаются в виде коричневых пятен на фиолетовом фоне сорбента), раствор фосфорно-молибденовой кислоты при нагревании (появляются синие пятна на желтом фоне) и т.д.

В качестве селективных применяют, например, реактив Драгендорфа; реактив Циммермана; водный аммиачный раствор сульфата меди (10% по CuSO₄ 2% по аммиаку); смесь нингидрина C₉H₄O₃ • H₂O с этанолом и уксусной кислотой.

Реактив Драгендорфа представляет собой раствор основного нитрата висмута BiONO₃, иодида калия KI и уксусной кислоты в воде. Используется для определения аминов, алкалоидов, стероидов.

Реактив Циммермана готовят, обрабатывая раствором щелочи KOH 2% этанольный раствор динитробензола с последующим нагреванием смеси при ~70-100 °С. Применяют для обнаружения стероидов.

С помощью нингидрина детектируют пятна аминов, аминокислот, белков и других соединений.

Применяют и некоторые другие способы детектирования пятен. Например, измеряют их радиоактивность, если некоторые из раз-

деляемых компонентов радиоактивны, либо вводят специально добавки радиоактивных изотопов элементов, входящих в состав разделяемых составляющих смесей.

После детектирования пятен на хроматограмме проводят их идентификацию, т.е. определяют, какому соединению соответствует то или иное пятно. Для этого чаще всего используют эталонные пятна «свидетелей». Иногда пятна идентифицируют по величине коэффициентов подвижности R_f , сравнивая их с известными для данных условий величинами R_f . Однако такая идентификация по величине R_f часто носит предварительный характер.

Окраска флуоресцирующих пятен также используется в целях идентификации, поскольку различные соединения флуоресцируют излучением различной длины волны (разного цвета).

При химическом детектировании пятен селективные реагенты дают окрашенные пятна с соединениями определенной природы, что также используется в целях идентификации.

С помощью метода ТСХ можно не только открывать, но и количественно определять содержание компонентов в смесях. Для этого либо анализируют сами пятна на хроматограмме, либо извлекают разделенные компоненты из хроматограммы тем или иным способом (экстракцией, элюированием подходящими растворителями).

При анализе пятен предполагают существование определенной связи между площадью пятна и содержанием данного вещества (например, наличие пропорциональной или линейной зависимости), которую устанавливают методом построения градуировочного графика, измеряя площади пятен «свидетелей» - эталонов с известным содержанием анализируемого компонента.

Иногда сравнивают интенсивность окраски пятен, полагая, что интенсивность окраски пятна пропорциональна количеству данного окрашенного компонента. Для измерения интенсивности окраски применяют различные приемы.

При извлечении разделенных компонентов из хроматограммы получают раствор, содержащий данный компонент. Последний затем определяют тем или иным аналитическим методом.

Относительная ошибка количественного определения вещества методом ТСХ составляет 5-10%.

ТСХ - фармакопейный метод и широко применяется для анализа и контроля качества разнообразных лекарственных средств.

10.4. РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ. БУМАЖНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ (ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ)

Как уже отмечалось выше, распределительная хроматография основана на использовании различий в растворимости распределяемого вещества в двух контактирующих несмешивающихся жидких фазах. Обе фазы - ПФ и НФ - представляют собой жидкие фазы. При перемещении жидкой ПФ вдоль жидкой НФ хроматографируемые вещества непрерывно перераспределяются между обеими жидкими фазами.

К распределительной хроматографии относится *бумажная хроматография* (или *хроматография на бумаге*) в ее обычных вариантах. В этом методе вместо пластинок с тонким слоем сорбента, употребляемых при ТСХ, применяют

специальную хроматографическую бумагу, по которой, пропитывая ее, перемещается жидкая ПФ во время хроматографирования от линии старта до линии финиша растворителя.

Различают *нормальнофазовую* и *обращеннофазовую* бумажную хроматографию.

В варианте *нормальнофазовой* бумажной хроматографии жидкой НФ является вода, сорбированная в виде тонкого слоя на волокнах и находящаяся в порах *гидрофильной* бумаги (до ~25% по массе). Эта связанная вода по своей структуре и физическому состоянию сильно отличается от обычной жидкой воды. В ней и растворяются компоненты разделяемых смесей.

Роль ПФ, перемещающейся по бумаге, играет другая жидкая фаза, например органическая жидкость с добавлением кислот и воды. Жидкую органическую ПФ перед хроматографированием насыщают водой для того, чтобы ПФ не растворяла в себе воду, сорбированную на волокнах гидрофильной хроматографической бумаги.

Хроматографическая бумага выпускается промышленностью. Она должна отвечать ряду требований: готовиться из высококачественных волокнистых сортов хлопка, быть однородной по плотности и толщине, по направлению ориентирования волокон, химически чистой и инертной по отношению к НФ и разделяемым компонентам.

В нормальнофазовом варианте в качестве ПФ чаще всего применяют жидкие смеси, составленные из различных растворителей. Классическим примером такой ПФ является смесь уксусной кислоты,

н-бутанола и воды в объемном отношении 1:4:5. Используют и такие растворители, как этилацетат, хлороформ, бензол и т.д.

В варианте *обращеннофазовой* бумажной хроматографии жидкая НФ представляет собой органический растворитель, тогда как в роли жидкой ПФ выступает вода, водные или спиртовые растворы, смеси кислот со спиртами. Процесс проводят с использованием *гидрофобной* хроматографической бумаги. Ее получают обработкой (пропиткой) бумаги нафталином, силиконовыми маслами, парафином и т.д. Неполлярные и малополярные органические растворители сорбируются на волокнах гидрофобной бумаги и проникают в ее поры, образуя тонкий слой жидкой НФ. Вода не удерживается на такой бумаге, не смачивает ее.

Техника бумажной хроматографии в общих чертах такая же, как и в методе ТСХ. Обычно на полоску хроматографической бумаги на линию старта наносят каплю анализируемого раствора, содержащего смесь разделяемых веществ. После испарения растворителя бумагу ниже линии старта погружают в ПФ, располагая бумагу вертикально (подвешивая ее). Закрывают камеру крышкой и проводят хроматографирование до тех пор, пока ПФ не достигнет обозначенной на бумаге линии фронта растворителя. После этого процесс прерывают, бумагу сушат на воздухе и проводят детектирование пятен и идентификацию компонентов смеси.

Бумажная хроматография подобно методу ТСХ применяется как в качественном, так и в количественном анализе.

Для количественного определения содержания того или иного компонента смеси применяют различные методы: 1) исходят из наличия определенной зависимости (пропорциональной, линейной) между количеством вещества в пятне и площадью пятна (часто при этом предварительно строят градуировочный график); 2) взвешивают вырезанное пятно с веществом и такую же по площади чистую бумагу, а затем по разности находят массу определяемого вещества; 3) учитывают связь между интенсивностью окраски пятна и содержания в нем определяемого компонента, придающего окраску пятну.

В ряде случаев вещества, содержащиеся в пятнах, экстрагируют каким-либо растворителем и затем анализируют экстракт.

Бумажная хроматография - фармакопейный метод, используется для разделения смесей, содержащих как неорганические, так и органические вещества. Метод доступен, прост по выполнению, однако в целом он уступает более современному методу ТСХ, в котором применяется тонкий слой сорбента.

10.5. ОСАДОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Метод осадочной хроматографии применяется преимущественно для разделения и идентификации неорганических ионов, входящих в состав смесей.

Сущность метода. Осадочная хроматография основана на использовании химических реакций осаждения разделяемых компонентов смеси с реагентом-осадителем, входящим в состав НФ. Разделение осуществляется вследствие неодинаковой растворимости образующихся соединений, которые переносятся подвижной фазой с различной скоростью: менее растворимые вещества переносятся с ПФ медленнее, чем более растворимые.

Проиллюстрируем применение метода на примере разделения галогенид-ионов: хлорид-ионов Cl^- , бромид-ионов Br^- и иодид-ионов I^- , одновременно содержащихся в анализируемом водном растворе. Для этого используют хроматографическую колонку (представляющую собой стеклянную трубку с краном в нижней части), заполненную сорбентом (рис. 10.7). Последний состоит из носителя - оксида алюминия Al_2O_3 или кремния SiO_2 , пропитанного раствором нитрата серебра AgNO_3 (содержание нитрата серебра составляет около 10% по массе от массы сорбента-носителя).

Через хроматографическую колонку пропускают водный раствор, содержащий смесь разделяемых анионов. Эти анионы взаимодей-

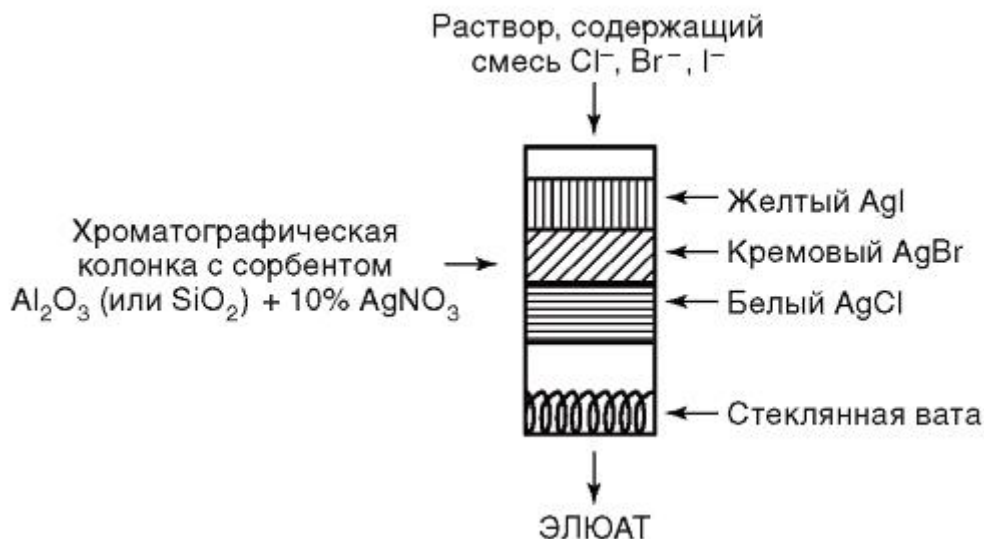


Рис. 10.7. Схема разделения ионов Cl^- , Br^- и I^- в хроматографической колонке методом осадочной хроматографии

ствуют с катионами серебра Ag^+ , образуя малорастворимые осадки галогенидов серебра:



Растворимость галогенидов серебра в воде увеличивается в последовательности: AgI ($K_s^\circ = 8,3 \cdot 10^{-17}$) < AgBr ($K_s^\circ = 5,3 \cdot 10^{-13}$) < AgCl ($K_s^\circ = 1,78 \cdot 10^{-10}$), где в скобках приведены значения произведений растворимости при комнатной температуре. Поэтому вначале будет образовываться желтый осадок иодида серебра, как наименее растворимого; на хроматограмме будет наблюдаться желтая (верхняя) зона. Затем образуется зона осадка бромида серебра кремового цвета (промежуточная зона). В последнюю очередь образуется белый осадок хлорида серебра - нижняя белая зона, темнеющая на свету вследствие фотохимического разложения хлорида серебра с выделением мелкодисперсного металлического серебра.

В результате получают *первичную осадочную хроматограмму*.

Для более четкого разделения зон после получения первичной хроматограммы через колонку пропускают чистый растворитель до получения *вторичной осадочной хроматограммы* с четким разделением зон осадков.

В описанном примере осадитель входил в состав НФ, а через колонку пропусклся раствор, содержащий смесь разделяемых ионов. Можно, наоборот, пропускать раствор осадителя через колонку, в НФ которой находятся хроматографируемые ионы. При этом, однако, образуются смешанные зоны.

Классификация способов осадочной хроматографии по технике эксперимента. Обычно различают *колоночную* осадочную хроматографию, проводимую в хроматографических колонках, и *плоскостную* осадочную хроматографию, реализуемую на бумаге или в тонком слое сорбента.

В качестве сорбентов в осадочной хроматографии применяют смеси инертных носителей с осадителем; сорбенты, удерживающие осадители в виде ионов (ионообменные смолы) или в виде молекул (активированный уголь); бумагу, пропитанную раствором осадителя.

Носителями чаще всего выбирают силикагель, крахмал, оксиды алюминия, кальция, сульфат бария, ионообменные смолы и т.д.

Носитель используется в тонкодисперсном состоянии с размерами частиц около 0,02-0,10 мм.

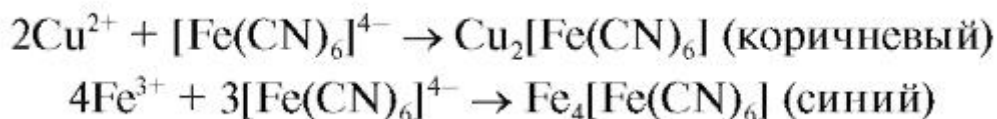
В качестве осадителей применяют такие реагенты, которые образуют малорастворимые осадки с хроматографируемыми ионами, например: иодид натрия NaI , сульфид натрия Na_2S , сульфат серебра Ag_2SO_4 , ферроцианид калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, оксихинолин, пиридин и т.д.

Обычно при использовании метода колоночной осадочной хроматографии после пропускания через колонку чистого растворителя получают четко разделенные зоны, каждая из которых содержит только один компонент (в том случае, когда растворимости осадков различаются не менее чем в 3 раза). Метод отличается хорошей воспроизводимостью результатов.

В случае образования бесцветных зон осадков хроматограмму *проявляют*, либо пропуская через колонку раствор-проявитель, дающий с осадками окрашенные продукты реакции, либо сразу вводя проявитель в ПФ или в НФ.

Осадочная хроматография на бумаге. Рассмотрим сущность этого метода на примере анализа водного раствора, содержащего смесь катионов меди Cu^{2+} , железа Fe^{3+} и алюминия Al^{3+} .

В центр листа бумаги, пропитанной раствором осадителя - ферроцианида калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, капилляром наносится анализируемый водный раствор. Ионы меди Cu^{2+} и железа Fe^{2+} взаимодействуют с ферроцианид-ионами с образованием малорастворимых осадков:



Поскольку ферроцианид меди(II) менее растворим, чем ферроцианид железа(III), то вначале выделяется осадок ферроцианида меди(II), образующий центральную коричневую зону (рис. 10.8). Затем образуется синий осадок ферроцианида железа(III), дающий синюю зону. Ионы алюминия перемещаются на периферию, давая бесцветную зону, поскольку они не образуют окрашенного ферроцианида алюминия.

Таким путем получают *первичную хроматограмму*, на которой зоны осадков частично перекрываются.

Затем получают *вторичную хроматограмму*. Для этого подходящий растворитель (в рассматриваемом случае - водный раствор аммиака) наносят капилляром в центр первичной хроматограммы. Растворитель

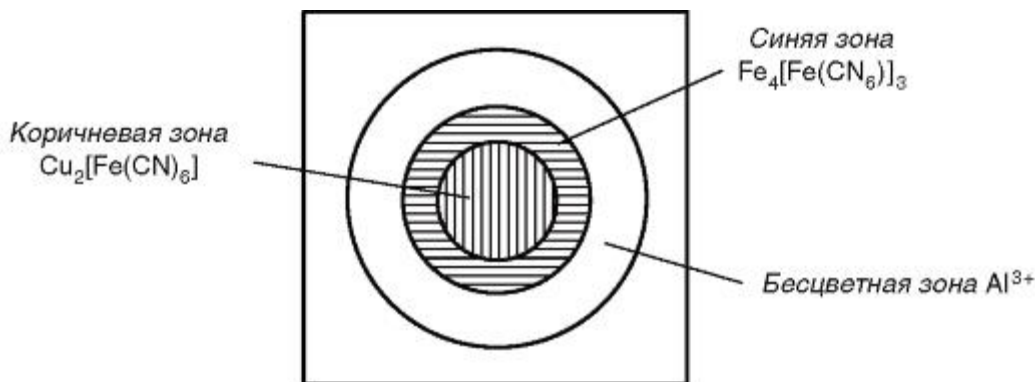


Рис. 10.8. Схема разделения Cu^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} методом осадочной хроматографии

самопроизвольно перемещается от центра бумаги к периферии, увлекая с собой и осадки, которые перемещаются с различной скоростью: зона более растворимого осадка ферроцианида железа перемещается быстрее зоны менее растворимого осадка ферроцианида меди. На этом этапе за счет различия в скоростях перемещения зон происходит их более четкое разделение.

Для открытия ионов алюминия, образующих бесцветную периферическую зону, вторичную хроматограмму проявляют - опрыскивают (из пульверизатора) раствором ализарина - органического реагента, образующего с ионами алюминия продукты реакции розового цвета. Получают внешнее розовое кольцо.

10.6. ПОНЯТИЕ О СИТОВОЙ (ЭКСКЛЮЗИОННОЙ) ХРОМАТОГРАФИИ. ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЯ

Метод *ситовой (эксклюзионной) хроматографии* представляет собой один из вариантов жидкостной распределительной хроматографии. Он основан на использовании в качестве НФ пористых веществ - так называемых *молекулярных сит*, размеры пор которых могут быть больше или меньше размеров частиц разделяемых компонентов. Частицы с размерами, меньшими размеров пор сорбента, проникают вместе с растворителем ПФ в эти поры и могут удерживаться в них, тогда как более крупные частицы не могут проникнуть в поры из-за своих размеров и уносятся с ПФ. Происходит разделение мелких и крупных частиц. Крупные частицы элюируются, таким образом, первыми. Более мелкие частицы, попавшие в поры НФ, элюируются после крупных частиц.

Методом ситовой хроматографии можно разделять высокомолекулярные и низкомолекулярные вещества, проводить обессоливание растворов, удалять примеси из газов, жидкостей и т.д.

В качестве НФ применяют пористые стекла, уголь, продукты пиролиза пластмасс, силикаты натрия или кальция, различные *гели*. Ситовая хроматография, в которой в качестве НФ применяют гели, называется *гель-хроматография (гель-проникающая хроматография)*.

Гели представляют собой вещества, способные к набуханию и имеющие поры разного размера. В зависимости от поставленных задач применяют гидрофильные и гидрофобные гели. К гидрофильным гелям относятся *декстрановые (сефадексы, молселекты)*, полиакриламидные (биогели), оксиалкилметакрилатные (сфероны) и некоторые другие гели. К гидрофобным гелям относятся некоторые сефадексы, полистирольные (стирогель, поргель), поливинилацетатные гели, пористый силикагель, пористое стекло (порасил).

Чаще всего используют *декстрановые гели - сефадексы*. Их получают из декстрана $(C_6H_{10}O_5)_n$, образующегося из сахарозы под действием бактерий и представляющего собой растворимый полисахарид с высокой молекулярной массой (до десяти миллионов). При кислотном гидролизе декстрана возникают фракции с разной молекулярной массой. В результате реакций декстрана с эпихлоргидрином образуется нерастворимый в воде гель - сефадекс. Последний для целей гель-хроматографии обычно производят в форме гранул, которыми и заполняют хроматографическую колонку.

Сефадексы достаточно инертны (не вступают в химические реакции с разделяемыми компонентами, входящими в состав ПФ), не растворяются в воде и в органических растворителях, устойчивы к действию кислот и щелочей при $pH = 2-10$, способны к значительному набуханию.

В зависимости от способа решения поставленных задач иногда различают:

- *гель-фильтрация (гель-фильтрация)* - отделение очень больших по размеру молекул от небольших;
- *собственно гель-хроматография* - разделение смеси частиц с неодинаковыми, но не экстремально различными размерами;
- *определение молекулярной массы полимеров*.

При проведении процесса разделения часть жидкой ПФ проникает в поры геля, так что разделяемые частицы *распределяются* между НФ и ПФ одной и той же природы. Эффективность разделения компо-

нентов зависит как от размеров частиц, так и от различий в скоростях их диффузии в жидкую фазу, находящуюся в порах геля. Сродство разделяемых веществ к самому пористому носителю должно быть минимальным.

Применяют различные гели: мягкие, полужесткие и жесткие.

Мягкие гели - это высокомолекулярные органические соединения с малым числом поперечных связей. Они способны поглощать сравнительно большие количества растворителя, увеличиваясь в объеме (набухают).

Отношение объема растворителя внутри геля к объему растворителя вне гранул геля (между гранулами геля) называют *фактором емкости* геля. Для мягких гелей фактор емкости равен примерно 3.

Мягкие гели обладают невысокой механической прочностью. Жидкая ПФ проходит между гранулами геля под действием силы тяжести. В хроматографической колонке с внутренним диаметром около 2,5 см скорость движения жидкой ПФ обычно невелика и составляет около 16 мл/ч. Из-за малых скоростей движения ПФ время элюирования самых малых частиц достигает ~16 ч.

К мягким гелям относятся декстрановые гели.

Гели, применяемые в хроматографии, характеризуются *пределом ситового исключения*, который определяется величиной молекулярной массы вещества, выше которой частицы не способны проникать в поры геля. Вещества с молекулярной массой, превышающей предел ситового исключения, элюируются первыми. Некоторые гели имеют предел ситового исключения от 700 до ~200 000.

Кроме соотношения размеров пор геля и молекул разделяемых компонентов существенную роль играет и форма разделяемых полимерных молекул (линейная, близкая к сферической, закрученная и т.д.). При одной и той же молекулярной массе некоторые частицы (например, имеющие сферическую форму) могут проникать в поры геля, тогда как другие - не способны к этому и уносятся вместе с ПФ.

Полужесткие гели - это часто продукты сополимеризации стирола и дивинилбензола с большим числом поперечных связей (*стирогели*). Существуют 12 степеней пористости для таких гелей с пределом ситового исключения, меняющимся от ~2500 до $410 \cdot 10^6$. Фактор емкости для них составляет около 0,8-1,2.

При использовании полужестких гелей обычно применяют органические растворители. При этом скорость движения жидкой ПФ выше, чем в случае мягких гелей.

Жесткие гели - это пористые гели и пористое стекло. Диаметр пор у них меняется в довольно узком интервале. Такие материалы стойки термически (до ~500 °C) и химически (за исключением воздействия фтороводородной кислоты HF). Скорость элюирования при их использовании довольно высока. Обладают фактором емкости в пределах 0,8-1,1. Могут быть как гидрофильными, так и гидрофобными.

Процессы разделения компонентов смеси в гель-хроматографии проводят либо в хроматографических колонках, заполненных сорбентом - гелем, либо на стеклянных пластинках, покрытых тонким закрепленным слоем геля (метод восходящей хроматографии), с использованием окрашенного стандарта, предварительно наносимого на линию старта и перемещающегося вместе с ПФ.

Гель-хроматография применяется, как уже указывалось, при обессоливании растворов (малые по размеру ионы солей проникают в поры геля и удерживаются там), для группового разделения высокомолекулярных и низкомолекулярных органических соединений (например, глицеридов жирных кислот с молекулярной массой около 200-500), в анализе биологических объектов (часто с использованием буферных систем с целью предотвратить разрушение ферментов), для определения молекулярной массы белков (в том числе содержащихся в сыворотке крови, в спинномозговой жидкости), углеводов и других веществ.

10.7. ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ К главе 10

10.7.1. Примеры

1. При анализе методом ТСХ двухкомпонентной смеси, содержащей предположительно пропазин (компонент X) и дипразин (компонент Y), с применением свидетелей-эталонов получена хроматограмма, на которой расстояние от линии старта до линии фронта растворителя $L = 100$ мм, расстояния от линии старта до центров пятен компонентов X, Y, свидетелей - пропазина и дипразина соответственно равны: $l(X) = 38$ мм, $l(Y) = 79$ мм, $l(\text{пропазин}) = 40$ мм, $l(\text{дипразин}) = 78$ мм. Рассчитайте для каждого компонента смеси и свидетелей коэффициенты подвижности R_f , определите природу компонентов X, Y и вычислите коэффициент их разделения α .

Решение. Определим коэффициенты подвижности R_f .

$$R_f(X) = l(X)/L = 38/100 = 0,38, \quad R_f(Y) = l(Y)/L = 79/100 = 0,79,$$

$$R_f(\text{пропазин}) = l(\text{пропазин})/L = 40/100 = 0,40,$$

$$R_f(\text{дипразин}) = l(\text{дипразин})/L = 78/100 = 0,78.$$

Сравнивая рассчитанные коэффициенты подвижности, можно заключить, что

$$R_f(X) \approx R_f(\text{пропазин}), \quad R_f(Y) \approx R_f(\text{дипразин}).$$

Следовательно, компонент X - это пропазин, а компонент Y - дипразин.

Найдем

коэффициент

разделения:

$$\alpha(Y/X) = l(Y) / l(X) = 79/38 = 2,08.$$

2. В результате хроматографического разделения методом ТСХ смеси бензойной и пара-аминобензойной кислот с использованием в качестве ПФ смеси гексан-ацетон (объемное соотношение 56:44) найдены значения коэффициентов подвижности R_f , равные 0,54 и 0,30 для указанных кислот соответственно. Рассчитайте относительные коэффициенты подвижности R_S обеих кислот, если для стандарта - орто-хлорбензойной кислоты $R_f(\text{ст}) = R_f = 0,48$, и вычислите коэффициент разделения α бензойной и пара-аминобензойной кислот.

Решение. Рассчитаем относительные коэффициенты подвижности бензойной $R_S(B)$ и пара-аминобензойной $R_S(\text{ПАБ})$ кислот:

$$R_S(B) = R_f(B)/R_f(\text{ст}) = 0,54/0,48 = 1,13;$$

$$R_S(\text{ПАБ}) = R_f(\text{ПАБ})/R_f(\text{ст}) = 0,30/0,48 = 0,63.$$

$$\alpha(B/\text{ПАБ}) = 0,54/0,30 = 1,8.$$

Вычислим коэффициент разделения:

10.7.2. Задачи

1. При разделении катионов Hg^{2+} и Cu^{2+} , содержащихся в анализируемом растворе ($\text{HgCl}_2 + \text{CuCl}_2 + \text{вода}$), методом бумажной хроматографии с использованием в качестве ПФ *n*-бутанола, насыщенного HCl , получены следующие данные: расстояние от линии старта до линии фронта растворителя $L = 100$ мм, расстояние от линии старта до центров пятен разделяемых компонентов $l(\text{Hg}^{2+}) = 72$ мм, $l(\text{Cu}^{2+}) = 7$ мм. Рассчитайте

коэффициенты подвижности R_f и коэффициент разделения α . *Ответ:* $R_f(\text{Hg}^{2+}) = 0,72$; $R_f(\text{Cu}^{2+}) = 0,07$; $\alpha(\text{Hg}^{2+}/\text{Cu}^{2+}) = 10,3$.

2. В результате хроматографирования на бумаге анализируемого раствора, содержащего смесь трех катионов X^{2+} , Y^{2+} и Z^{2+} , с использованием в качестве ПФ смеси коллидин-вода и в качестве стандарта - раствор, содержащий катионы Sr^{2+} , получено: $L = 100$ мм,

$l(X^{2+}) = 52$ мм, $l(Y^{2+}) = 26$ мм, $l(Z^{2+}) = 65$ мм, $l(\text{Sr}^{2+}) = 40$ мм. Рассчитайте значения относительных коэффициентов подвижности R_f для всех трех катионов и установите их природу, если известно, что для данных условий $R_S(\text{Ba}^{2+}) = 0,65$, $R_S(\text{Ca}^{2+}) = 1,31$, $R_S(\text{Mg}^{2+}) = 1,62$. *Ответ:* $R_S(X^{2+}) = 1,30$, $X^{2+} = \text{Ca}^{2+}$; $R_S(Y^{2+}) = 0,65$, $Y^{2+} = \text{Ba}^{2+}$; $R_S(Z^{2+}) = 1,63$, $Z^{2+} = \text{Mg}^{2+}$.

3. При разделении смеси катионов Cu^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{3+} , содержащихся в анализируемом растворе, методом хроматографии на бумаге с использованием в качестве ПФ ацетона, насыщенного HCl , получены следующие значения коэффициентов подвижности: $R_f(\text{Cu}^{2+}) = 0,74$, $R_f(\text{Mn}^{2+}) = 0,32$, $R_f(\text{Fe}^{3+}) = 0,97$. Для катиона Co^{2+} , используемого в качестве стандарта в тех же условиях, получено: $R_f(\text{ст}) = R_f(\text{Co}^{2+}) = 0,54$. Вычислите относительные коэффициенты подвижности для указанных трех катионов. *Ответ:* $R_S(\text{Cu}^{2+}) = 1,37$, $R_S(\text{Mn}^{2+}) = 0,59$, $R_S(\text{Fe}^{3+}) = 1,80$.

4. После хроматографирования на бумаге анализируемого раствора, содержащего смесь двух анионов X^- и Y^- , с применением в качестве ПФ смеси пиридина и воды (90:10 по объему) и в качестве стандарта - раствора, содержащего бромид-ионы Br^- , получено: $R_f(\text{Br}^-) = 0,47$, $R_f(X^-) = 0,21$, $R_f(Y^-) = 0,70$. В тех же условиях для свидетелей хлоридионов Cl^- и иодид-ионов I^- найдены относительные коэффициенты подвижности $R_S(\text{Cl}^-) = 0,49$ и $R_S(\text{I}^-) = 1,51$.

Определите относительные коэффициенты подвижности анионов X^- , Y^- и установите их природу. *Ответ:* $R_S(X^-) = 0,45$, $X^- = \text{Cl}^-$; $R_S(Y^-) = 1,49$, $Y^- = \text{I}^-$.

5. При анализе методом бумажной хроматографии раствора, содержащего смесь анионов Br^- , I^- , SCN^- , с применением в качестве ПФ смеси бутанол + пиридин + водный аммиак (1,5 моль/л) в объемном отношении 2:1:2 и раствора-свидетеля, содержащего нитрат-анионы NO_3^- , найдены следующие расстояния от линии старта до линии фронта растворителя: $L = 100$ мм, $l(\text{Br}^-) = 36$ мм, $l(\text{I}^-) = 47$ мм, $l(\text{SCN}^-) = 56$ мм и $l(\text{NO}_3^-) = 40$ мм. Рассчитайте коэффициенты подвижности R_f и относительные коэффициенты подвижности R_S для всех анионов. *Ответ:* $R_f(\text{Br}^-) = 0,36$, $R_f(\text{I}^-) = 0,47$, $R_f(\text{SCN}^-) = 0,56$, $R_f(\text{NO}_3^-) = 0,40$; $R_S(\text{Br}^-) = 0,90$, $R_S(\text{I}^-) = 1,18$, $R_S(\text{SCN}^-) = 1,40$.

III. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ И АНИОНОВ.

ГЛАВА 11. АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ ПО ГРУППАМ.

СЕРОВОДОРОДНЫЙ (СУЛЬФИДНЫЙ) АНАЛИЗ КАТИОНОВ

Никогда не постигнуть силы и величия природы, если дух будет схватывать только ее части, а не целое.

Плиний Старший (23-79), древнеримский ученый

11.1. ВВЕДЕНИЕ

Основной задачей качественного химического анализа катионов и анионов является идентификация (открытие) того или иного иона, т.е. доказательство его присутствия или отсутствия в анализируемом объекте. Наилучшим образом эта задача была бы решена,

если бы для каждого иона имелась характерная реакция, позволяющая открыть его в присутствии других ионов, т.е. использовать *дробный метод анализа*. Однако таких реакций известно немного. Обычно несколько ионов, а не один, взаимодействуют с аналитическим реагентом, давая различные продукты реакций, которые мешают однозначной идентификации каждого иона в отдельности.

Широкое распространение в аналитической химии получили *групповые* реагенты, которые используются при *систематическом* анализе катионов и анионов. Групповой реагент дает сходные реакции с целой *группой* ионов. Так, например, хлорид-ионы Cl^- осаждают из водных

растворов, содержащих катионы серебра Ag^+ , ртути(I) Hg_2^{2+} , свинца Pb^{2+} , смесь осадков хлоридов - AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 , т.е. с помощью реакций с хлорид-ионами можно удалить из водного раствора целую группу катионов (катионы свинца удаляются не полностью, так как хлорид свинца заметно растворим в воде). Аналогично сульфат-ионы SO_4^{2-} осаждают из растворов группу катионов - кальция Ca^{2+} , стронция Sr^{2+} , бария Ba^{2+} , свинца Pb^{2+} в виде смеси малорастворимых в воде сульфатов CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 и PbSO_4 .

Катионы серебра Ag^+ осаждают из водных растворов группу анионов Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , BrO^- , S^{2-} в виде осадков соответствующих малорастворимых солей серебра - AgCl , AgBr , AgI , AgCN , AgSCN , AgBrO_3 , Ag_2S .

Применяются и другие групповые реагенты.

При систематическом анализе *катионов* вначале с использованием групповых реагентов из смеси выделяют группы катионов, после чего внутри каждой группы с помощью тех или иных реакций разделяют и открывают индивидуальные катионы.

11.2. РАЗЛИЧНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ КЛАССИФИКАЦИИ КАТИОНОВ ПО ГРУППАМ

В связи с применением различных групповых реагентов сформировались и различные *аналитические классификации катионов по группам* или *различные химические методы качественного анализа катионов*: *сероводородный (сульфидный), аммиачно-фосфатный, кислотнo-основной, карбонатный, бифталатный, сульфидно-основной, тиацетамидный*. Наиболее распространенными являются три аналитические классификации катионов по группам: сероводородная (сульфидная), аммиачно-фосфатная (или фосфатно-аммиачная) и кислотнo-основная, причем сероводородный метод анализа в последние десятилетия применяется все реже, так как он требует получения и применения токсичного сероводорода и довольно продолжителен.

Разработаны бессероводородные методы качественного полумикроанализа¹, в которых сероводород не применяется, - аммиачнофосфатный, кислотнo-основной и некоторые другие.

¹ См., например, кн. Бессероводородные методы качественного полумикроанализа / под ред. А.П. Крешкова. - М.: Высшая школа, 1979.

Следует отметить, что полный ход систематического анализа катионов по любой классификации в фармацевтическом анализе практически никогда не используется.

Аналитическая классификация катионов по группам базируется на химических свойствах катионов и тесно связана с их электронным строением и положением соответствующих элементов в периодической системе. Эта связь достаточно глубока и на первый взгляд не всегда проявляется в виде простой внешней корреляции. Например, как уже отмечалось выше, в качестве группового реагента на катионы Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} выступают хлорид-ионы Cl^- , хотя серебро, ртуть и свинец относятся к различным группам периодической системы химических элементов.

Далее, с одной стороны, некоторые химические элементы могут образовывать несколько различных катионов. Например, железо образует катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , ртуть - катионы Hg_2^{2+} и Hg^{2+} , медь - катионы Cu^+ , Cu^{2+} и т.д. С другой стороны, один и тот же химический элемент может давать и катионы, и анионы. Так, марганец образует катион Mn^{2+} и анион MnO^- , хром - катион Cr^{3+} и анионы CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и т.д. Невозможно так оптимально объединить все катионы по аналитическим группам, чтобы в одну и ту же аналитическую группу входили только катионы элементов какой-то одной группы (или подгруппы) периодической системы, хотя в некоторых частных случаях это иногда удается. Например, катионы металлов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} - расположенных во второй группе периодической системы элементов, образуют и одну аналитическую группу; катион же магния Mg^{2+} в эту аналитическую группу не входит.

В основу той или иной аналитической классификации катионов по группам положены их сходство или различие по отношению к действию определенных аналитических реагентов и свойства образующихся продуктов аналитических реакций (растворимость в воде, в кислотах и щелочах, в растворах некоторых реагентов, способность к комплексообразованию, окислительно-восстановительные свойства).

Применение групповых реагентов на практике позволяет подразделять многие катионы по аналитическим группам. Однако не существует такая аналитическая классификация катионов, которая охватывала бы все известные катионы или, по крайней мере, катионы всех металлов.

В табл. 11.1-11.3 представлены многие катионы в соответствии с наиболее распространенными сероводородной, аммиачно-фосфатной

и кислотно-основной классификациями. В этих таблицах, правда, перечислены не все катионы, входящие в те или иные группы, а только те из них, которые наиболее часто встречаются в фармацевтическом анализе.

Заметим еще раз, что в водных растворах «голые» индивидуальные катионы металлов, особенно многозарядные, не существуют, поскольку они, как уже говорилось ранее, термодинамически неустойчивы и, реагируя с окружающими их молекулами воды или другими частицами, образуют комплексы различного состава. Поэтому используемая в дальнейшем форма написания катионов металлов с указанием числового значения их положительного заряда, например Hg^+ , Bi^{3+} , Sn^{4+} и т.д., означает лишь, что речь идет о соединении металла в соответствующей степени окисления, а не о действительном существовании таких ионов с обычно указываемым целочисленным значением заряда катиона металла. Далеко не всегда известно, в форме каких комплексов присутствуют те или иные катионы в водном растворе. Обычно в растворах устанавливаются равновесия между различными химическими формами (комплексами) катиона металла, причем в зависимости от условий (соотношение концентраций реагентов, pH среды, температура, присутствие других веществ и т.д.) может доминировать (иметь максимальную концентрацию) та или иная форма.

Таблица 11.1. Сероводородная (сульфидная) классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	Нет

II	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в аммиачном буфере (pH ~ 9,2)
III	Al^{3+} , Cr^{3+} * Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} **	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (pH = 7-9)
IV	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} *** Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+} ****	Раствор H_2S при pH = 0,5 (HCl)
V	Ag^{+} , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	Раствор HCl

* Осаждаются в виде гидроксидов. ** Осаждаются в виде сульфидов.

*** Сульфиды этих катионов не растворяются в растворе сульфида натрия Na_2S и в растворе полисульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$.

**** Сульфиды этих катионов растворяются в растворе сульфида натрия или полисульфида аммония.

Таблица 11.2. Аммиачно-фосфатная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	Na^{+} , K^{+} , NH_4^{+}	Нет
II	Li^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} *, Al^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} **	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в водном аммиаке (25%)
III	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; фосфаты растворимы в водном аммиаке***
IV	Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}	Растворы HNO_3
V	Ag^{+} , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	Растворы HCl

* Фосфаты этих катионов растворимы в уксусной кислоте CH_3COOH . ** Фосфаты этих катионов нерастворимы в уксусной кислоте.

*** Иногда групповым реагентом считают водный раствор аммиака, осаждающий гидроксиды этих катионов, растворимые в избытке аммиака.

Таблица 11.3. Кислотно-основная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	Li^{+} , Na^{+} , K^{+} , NH_4^{+}	Нет

II	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	Растворы HCl
III	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	Растворы H_2SO_4
IV	$\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Cr}^{3+}$	Раствор NaOH в присутствии H_2O_2
V	$\text{Mg}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	Раствор NaOH или раствор аммиака (25%)
VI	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Раствор аммиака (25%)

С учетом этого замечания мы и будем в дальнейшем для простоты пользоваться общепринятыми упрощенными символикой и терминологией при описании ионов, несмотря на их условность.

11.3. СЕРОВОДОРОДНАЯ (СУЛЬФИДНАЯ) КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ ПО ГРУППАМ. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПО СЕРОВОДОРОДНОМУ (СУЛЬФИДНОМУ) МЕТОДУ

11.3.1. Сероводородная (сульфидная) классификация катионов по группам

Основы этой классической, наиболее подробно разработанной классификации катионов по группам были созданы еще в XIX в. Сероводородная классификация длительное время была повсеместно распространенной в аналитической химии и лишь во второй половине XX в. она стала постепенно оттесняться другими методами анализа, при которых не требуется получение и применение токсичного сероводорода.

Разработаны различные варианты сероводородного метода, различающиеся деталями. Общая схема анализа в основном сохраняется во всех вариантах.

Сероводородная аналитическая классификация катионов по группам базируется на использовании в качестве аналитических четырех групповых реагентов: раствора хлороводородной кислоты HCl , раствора сероводорода H_2S , раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и раствора карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Катионы по этой классификации подразделяют на пять аналитических групп (см. табл. 11.1), в зависимости от растворимости их хлоридов, сульфидов и карбонатов. Иногда некоторые катионы, например, катион свинца Pb^{2+} , включают в разные аналитические группы.

К первой аналитической группе, не имеющей группового реагента, относят катионы лития Li^+ , натрия Na^+ , калия K^+ , аммония NH_4^+ и магния Mg^{2+} . Сюда же иногда относят катионы рубидия Rb^+ , цезия Cs^+ , франция Fr^+ . Так как эта группа катионов не имеет группового реагента, то катионы открывают в растворе с использованием различных аналитических реакций на каждый катион. Реакции проводят в определенной последовательности.

Ко второй аналитической группе относят катионы кальция Ca^{2+} , стронция Sr^{2+} и бария Ba^{2+} , принадлежащие второй группе периодической системы элементов. Групповым реагентом является водный раствор карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в аммиачном буфере ($\text{pH} \sim 9,2$).

Групповой реагент осаждает указанные катионы из водного раствора в виде осадков малорастворимых в воде карбонатов CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 .

Катионы кальция, стронция и бария не осаждаются из водных растворов при действии сульфида аммония или сероводорода, так как их сульфиды растворимы в воде.

К третьей аналитической группе относят катионы алюминия Al^{3+} , хрома Cr^{3+} , марганца Mn^{2+} , железа(II) Fe^{2+} , железа(III) Fe^{3+} , кобальта Co^{2+} , никеля Ni^{2+} и цинка Zn^{2+} . Иногда сюда также относят катионы бериллия Be^{2+} , галлия Ga^{3+} , индия In^{3+} , скандия Sc^{3+} , лантана La^{3+} , иттрия Y^{3+} , титана Ti^{4+} , циркония Zr^{4+} , гафния Hf^{4+} , тория Th^{4+} , уранила UO_2^{2+} , актиния Ac^{3+} .

Групповым реагентом является водный нейтральный или слабощелочной ($pH = 7-9$) раствор сульфида аммония $(NH_4)_2S$ (в присутствии аммиака и хлорида аммония), который осаждает из водных растворов катионы алюминия и хрома (а также титана) в виде гидроксидов $Al(OH)_3$ и $Cr(OH)_3$, а остальные катионы - в виде сульфидов MnS , FeS , FeS_2 , CoS , NiS , ZnS . В соответствии с этим катионы третьей аналитической группы, перечисленные в табл. 11.1, разделяют на две подгруппы. К первой подгруппе относят катионы Al^{3+} и Cr^{3+} , ко второй подгруппе - катионы Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} .

Из *кислых* водных растворов катионы третьей аналитической группы сероводородом не осаждаются.

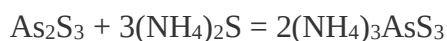
К четвертой аналитической группе относят катионы меди Cu^{2+} , кадмия Cd^{2+} , ртути(II) Hg^{2+} , висмута(III) Bi^{3+} , мышьяка As^{3+} и As^{5+} , сурьмы Sb^{3+} и Sb^{5+} , олова Sn^{2+} и Sn^{4+} . Сюда же иногда относят и катионы золота(III) Au^{3+} , таллия(III) Tl^{3+} , свинца Pb^{2+} , германия Ge^{4+} , ванадия V^{5+} , молибдена Mo^{6+} , вольфрама W^{6+} , рения Re^{4+} , иридия Ir^{4+} , палладия Pd^{2+} , платины Pt^{2+} .

Групповым реагентом является кислый ($0,3$ моль/л по HCl) водный раствор сероводорода H_2S при $pH = 0,5$, который осаждает из водных растворов катионы четвертой аналитической группы в виде малорастворимых в воде сульфидов.

Катионы четвертой аналитической группы, перечисленные в табл. 11.1, разделяют на две подгруппы, исходя из растворимости сульфидов этих катионов в растворе сульфида натрия Na_2S или полисульфида аммония $(NH_4)_2S_n$, представляющего собой смесь сульфидов $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2S_2$, $(NH_4)_2S_3$, ..., $(NH_4)_2S_9$.

К первой подгруппе относят катионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} . При действии группового реагента они осаждаются в виде сульфидов CuS , CdS , HgS , Bi_2S_3 , нерастворимых в растворах сульфида натрия или полисульфида аммония.

Ко второй подгруппе относят катионы Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} . При действии группового реагента они осаждаются в виде сульфидов SnS , SnS_2 , As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , которые растворяются в водных растворах сульфида натрия (за исключением SnS) или полисульфида аммония с образованием *тиосолей*:



Тиосоли можно рассматривать в качестве аналогов солей соответствующих кислородсодержащих кислот, в которых все атомы кислорода замещены атомами серы:

$(NH_4)_3AsO_3$ - арсенит аммония, $(NH_4)_3AsS_3$ - тиоарсенит аммония;

Na_3SbO_4 - арсенат натрия, Na_3AsS_4 - тиоарсенат натрия;

Na_3SbO_3 - стибит натрия, Na_3SbS_3 - тиостибит натрия;

Na_3SbO_4 - стибат натрия, Na_3SbS_4 - тиостибат натрия;

Na_2SnO_3 - станнат натрия, Na_2SnS_3 - тиостаннат натрия и т.д.

К пятой аналитической группе относят катионы серебра Ag^+ , ртути(II) Hg_2^{2+} и свинца Pb^{2+} . Групповым реагентом является водный раствор хлороводородной кислоты HCl . При действии группового реагента катионы пятой группы осаждаются в виде осадков хлоридов AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 (растворимость хлорида свинца в воде заметно увеличивается при нагревании).

11.3.2. Систематический анализ катионов по сероводородному (сульфидному) методу

Как уже отмечалось выше, сероводородный метод в настоящее время в фармацевтическом анализе практически не используется, хотя бессероводородные схемы анализа и включают отдельные элементы сероводородного метода, не требующие применения газообразного

сероводорода. Поэтому в данном разделе ограничимся преимущественно кратким изложением основных принципов систематического анализа катионов по сероводородному методу без подробного описания разных вариантов, методик определения и соответствующих реакций, тем более что сероводородный метод основательно охарактеризован в целом ряде известных учебников и руководств по аналитической химии, к которым при необходимости можно обратиться.

Анализ смеси катионов первой аналитической группы: Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} . Первая группа катионов не имеет группового реагента. Катионы этой группы обычно открывают в растворе дробным методом.

Вначале в отдельных пробах анализируемого раствора открывают катионы аммония, лития и магния. Катионы аммония и лития открывают, как описано далее в гл. 12 (см. 12.2.1) и в гл. 13 (см. 13.2.1). Катионы магния открывают реакциями с 8-оксихинолином и хинализарином.

Если катионы магния отсутствуют, то анализ проводят, как описано далее в разделах 12.2.1 и 13.2.1.

В присутствии катионов магния их отделяют в отдельной порции раствора, осаждая, например, действием раствора баритовой воды или щелочи в виде малорастворимого гидроксида $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а затем проводят анализ в соответствии с тем, как описано в разделах 12.2.1 и 13.2.1. Если для отделения катионов магния использовать раствор гидроксида калия KOH , то катионы калия открывают до прибавления щелочи или же в отдельной пробе исходного анализируемого раствора.

Анализ смеси катионов второй аналитической группы: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Анализ проводят, как описано далее в гл. 13 (см. 13.2.3).

Анализ смеси катионов третьей аналитической группы: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Известны разные варианты анализа; общим является использование группового реагента - водного раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ при $\text{pH} \sim 7-9$. Рассмотрим один из вариантов.

Вначале в отдельных пробах анализируемого раствора открывают дробным методом катионы железа(II) Fe^{2+} (реакцией с гексацианоферратом(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), железа(III) Fe^{3+} (реакцией с гексацианоферратом(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), марганца(II) Mn^{2+} (реакциями с висмутатом натрия NaBiO_3 и диоксидом свинца PbO_2), никеля(II) Ni^{2+} (реакцией с диметилглиоксимом), алюминия Al^{3+} (реакцией с ализарином).

Затем проводят систематический анализ.

К анализируемому раствору прибавляют несколько капель раствора NH_4Cl , раствор нагревают, прибавляют к нему групповой реагент - раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, раствор аммиака до $\text{pH} \sim 9$ и снова нагревают до 60-70 °C. Выпадает осадок, состоящий из смеси гидроксидов

$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и сульфидов ZnS , MnS , FeS , Fe_2S_3 , CoS , NiS . Осадок отделяют центрифугированием, промывают водой, к которой добавлено несколько капель растворов $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_4Cl и NH_3 .

Отделенный осадок обрабатывают при нагревании раствором HO (концентрация кислоты 1 моль/л). При этом в осадке остаются нерастворимые сульфиды кобальта и никеля CoS и NiS , а в раствор переходят катионы Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Смесь центрифугируют и отделяют центрифугат от осадка. Последний растворяют в уксусной кислоте в присутствии пероксида водорода H_2O_2 . В раствор переходят катионы кобальта и никеля, а в осадок выпадает свободная сера. Раствор отделяют от осадка серы центрифугированием и в отдельных его пробах открывают катионы Co^{2+} реакцией с NH_4NCS и катионы Ni^{2+} - реакцией с диметилглиоксимом.

Раствор, полученный после отделения сульфидов кобальта и никеля, обрабатывают 20% раствором NaOH и пероксидом водорода. При кипячении смеси выпадает осадок, содержащий $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и MnO_2 , а в растворе остаются $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ и хромат-ионы CrO_4^{2-} , образовавшиеся при окислении хрома(III) пероксидом водорода; раствор имеет желтую окраску, характерную для хромат-ионов.

Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и MnO_2 отделяют от раствора центрифугированием, обрабатывают раствором 2 моль/л HNO_3 . Катионы Fe^{3+} переходят в раствор, а в осадке остается диоксид марганца MnO_2 . Катионы железа(III) Fe^{3+} открывают в пробе раствора реакциями с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и NH_4NCS . Осадок диоксида марганца промывают водой и растворяют, прибавляя к нему при нагревании 2 моль/л раствор HNO_3 и 3% раствор H_2O_2 . Перешедшие в раствор катионы марганца открывают реакциями с висмутатом натрия и диоксидом свинца.

К раствору, оставшемуся после отделения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и MnO_2 и содержащему катионы цинка, алюминия и хромат-ионы CrO_4^{2-} , прибавляют хлорид аммония (понижая тем самым pH среды) до розового окрашивания внешнего индикатора - фенолфталеиновой бумаги (после нанесения на нее капли раствора). Отделяют выпавший осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$, промывают водой, растворяют в 2 моль/л HCl и в полученном растворе открывают катионы Al^{3+} реакцией с ализарином.

В отдельных пробах раствора, оставшегося после отделения гидроксида алюминия, открывают катионы Zn^{2+} реакциями с дитизоном и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Желтый цвет раствора свидетельствует о присутствии хромат-ионов.

Анализ смеси катионов четвертой аналитической группы: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+} . Разработаны варианты анализа растворов, содержащих смесь катионов четвертой аналитической группы, различающиеся отдельными особенностями. Во всех вариантах используется групповой реагент на катионы четвертой аналитической группы - сероводород H_2S в кислой среде (pH ~ 0,5 по HCl). Ниже кратко охарактеризован один из предложенных вариантов.

В предварительных испытаниях в отдельных пробах анализируемого раствора дробным методом открывают катионы ртути(II) Hg^{2+} (реакцией с металлической медью), меди(II) Cu^{2+} (реакцией с водным раствором аммиака), мышьяк(III) и мышьяк(IV) - восстановлением до AsH_3 металлическим цинком в солянокислой среде.

Затем проводят систематический анализ. Для этого вначале действием группового реагента осаждают сульфиды катионов четвертой аналитической группы, после чего разделяют их на две подгруппы обработкой осадка раствором сульфида и полисульфида аммония. Сульфиды олова, сурьмы и мышьяка растворяются и переходят в раствор в виде тиоанионов, а сульфиды меди, кадмия, ртути и висмута остаются в осадке.

Раствор, содержащий анионы SnS_3^{2-} , AsS_4^{3-} , SbS_4^{3-} , отделяют от осадка, состоящего из смеси сульфидов CuS , CdS , HgS , Bi_2S_3 . Обе фазы затем анализируют отдельно.

Ход систематического анализа. Исходный анализируемый раствор *медленно* нейтрализуют раствором аммиака до слабокислой реакции (по лакмусу). При этом может наблюдаться слабое помутнение раствора из-за образования основных солей и гидроксидов. К полученному раствору прибавляют равный объем 1,2 моль/л хлороводородной кислоты. Раствор нагревают до кипения (во избежание образования коллоидных частиц) и пропускают через него ток газообразного сероводорода H_2S . К остывшему до комнатной температуры раствору прибавляют равный объем сероводородной воды (раствор сероводорода в воде), раствор нагревают и снова пропускают ток сероводорода до полного осаждения сульфидов. Смесь центрифугируют и проверяют полноту осаждения сульфидов, пропуская ток сероводорода через раствор (не должно наблюдаться помутнение раствора).

Осадок, содержащий сульфиды CuS , CdS , HgS , Bi_2S_3 , SnS , SnS_2 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , As_2S_3 , As_2S_5 и свободную мелкодисперсную серу, промывают водой с добавлением NH_4Cl (во избежание пептизации осадка) до слабокислой реакции промывных вод, после чего несколько раз обрабатывают осадок смесью растворов сульфида и полисульфида аммония при нагревании (не выше 65°C во избежание частичного растворения сульфидов меди и ртути). При этом в осадке остаются CuS , CdS , HgS и Bi_2S_3 , а в раствор переходят SnS_3^{2-} , SbS_4^{3-} и AsS_4^{3-} . Отделяют осадок от раствора центрифугированием и анализируют их раздельно.

Анализ осадка. Осадок обрабатывают при нагревании 3 моль/л раствором HNO_3 ; сульфиды меди, кадмия, висмута растворяются - переходят в раствор в виде нитратов, а в осадке остается смесь сульфида ртути и серы $\text{HgS} + \text{S}$. Этот осадок растворяют в смеси концентрированных HCl и HNO_3 , полученный раствор фильтруют и в фильтрате открывают катионы Hg^{2+} реакциями с раствором соли олова(II) или с металлической медью.

Кислый раствор, содержащий нитраты меди, кадмия и висмута, обрабатывают избытком раствора аммиака. Выпадает осадок оксохлорида висмута BiOCl , который отделяют от раствора, а в растворе остаются аммиачные комплексы меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и кадмия $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Синее окрашивание раствора указывает на присутствие катионов меди Cu^{2+} . Дополнительно медь(II) открывают реакцией с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Катионы кадмия открывают реакцией с H_2S после отделения катионов меди обработкой раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в сернокислой среде (выпадает смесь $\text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$).

Для открытия катионов висмута осадок BiOCl растворяют в HNO_3 и в полученном растворе открывают катионы Bi^{3+} реакцией с оловом(II).

Анализ раствора. Раствор, содержащий анионы тиосолей SnS_3^{2-} , SbS_4^{3-} и AsS_4^{3-} , подкисляют разбавленным раствором HCl (или CH_3COOH) до слабокислой реакции. Выпадает осадок, состоящий из смеси сульфидов SnS_2 , Sb_2S_5 , As_2S_5 и серы. Осадок отделяют центрифугированием, прибавляют к нему концентрированную HCl и нагревают. Сульфиды олова и сурьмы растворяются. В осадке остается смесь сульфида мышьяка(V) и серы $\text{As}_2\text{S}_5 + \text{S}$. Этот осадок отделяют от раствора, прибавляют к нему небольшое количество концентрированной азотной кислоты при нагревании и фильтруют смесь. В фильтрате открывают мышьяк реакцией с MgSO_4 , NH_3

и NH_4Cl - по образованию магнийаммонийарсената - и реакцией восстановления до AsH_3 с металлическим цинком в солянокислой среде.

Раствор, полученный после отделения сульфида мышьяка, кипятят для удаления H_2S и в отдельных пробах раствора открывают олово(V) - реакциями с металлическим железом, солями висмута, ртути(II) - и сурьму(V) реакцией с металлическим оловом.

Анализ смеси катионов пятой аналитической группы: Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} . Раствор, содержащий катионы серебра(I), ртути(I) и свинца(II), анализируют, как описано в гл. 12 (см. 12.2.5).

Анализ смеси катионов всех пяти аналитических групп. Схема систематического анализа катионов по сероводородному методу состоит в следующем (в фармацевтическом анализе полностью эта схема никогда не используется).

Пусть имеется анализируемый раствор, в котором могут присутствовать катионы всех пяти аналитических групп. Требуется провести разделение катионов и доказать наличие или отсутствие каждого из них в исходном анализируемом растворе.

а) Вначале к анализируемому раствору прибавляют водный раствор хлороводородной кислоты HCl до полного осаждения хлоридов катионов пятой аналитической группы. Хлороводородную кислоту прибавляют в избытке, что необходимо для растворения осадков оксохлоридов сурьмы SbOCl и висмута BiOCl , которые могут образоваться при обработке исходного анализируемого раствора хлороводородной кислотой (если раствор недостаточно кислый).

Осадок, представляющий собой смесь хлоридов катионов пятой аналитической группы (AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2), отделяют от маточника центрифугированием, промывают раствором хлороводородной кислоты и подвергают анализу - открывают каждый из катионов пятой аналитической группы с помощью реакций на эти катионы, как описано в гл. 12 (см. 12.2.5).

б) К маточному раствору, оставшемуся после отделения осадков хлоридов катионов пятой аналитической группы, прибавляют (при необходимости, если в растворе $\text{pH} > 0,5$) раствор хлороводородной кислоты до $\text{pH} = 0,5$. Насыщают раствор при нагревании сероводородом, в результате чего из раствора выпадает смесь осадков сульфидов катионов четвертой аналитической группы. Эту смесь отделяют от раствора центрифугированием, проверяют полноту осаждения сульфидов (пропусканием тока сероводорода) и в дальнейшем

анализируют на присутствие каждого катиона этой группы (см. выше «Анализ смеси катионов четвертой аналитической группы»).

в) В растворе, полученном после отделения сульфидов катионов четвертой аналитической группы, могут присутствовать катионы первой, второй и третьей аналитических групп. Этот раствор нейтрализуют водным аммиаком до $\text{pH} = 7-9$ и обрабатывают раствором сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Выпавшие осадки гидроксидов и сульфидов катионов третьей аналитической группы отделяют и в дальнейшем подвергают анализу на каждый катион этой группы, как описано выше (см. «Анализ смеси катионов третьей аналитической группы»).

г) Раствор, оставшийся после отделения катионов третьей аналитической группы, может содержать катионы второй и первой аналитических групп. Его обрабатывают раствором карбоната аммония (в аммиачном буфере при $\text{pH} \sim 9,2$), который осаждает карбонаты катионов второй аналитической группы. Осадок карбонатов отделяют от маточного раствора, растворяют в уксусной кислоте и в дальнейшем определяют его состав - открывают каждый из катионов второй аналитической группы, как описано в гл. 13 (см. 13.2.3).

д) В маточнике, оставшемся после отделения карбонатов катионов второй аналитической группы, открывают катионы первой аналитической группы (за исключением иона аммония, который открывают в отдельной пробе исходного раствора), не имеющей группового реагента, с помощью аналитических реакций на каждый катион, как описано выше (см. «Анализ смеси катионов первой аналитической группы»).

Такова общая схема хода систематического анализа катионов по сульфидной (сероводородной) классификации. Несмотря на то, что эта классическая схема анализа позволяет открывать многие катионы, она обладает рядом недостатков, главный из которых - необходимость применения высокотоксичного сероводорода, который при анализе лекарственных средств и лекарственного сырья в последние десятилетия стараются не использовать.

ГЛАВА 12. АММИАЧНО-ФОСФАТНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ ПО ГРУППАМ. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПО АММИАЧНО-ФОСФАТНОМУ МЕТОДУ

Истинное сокровище для людей - умение трудиться.

Эзон (примерно 6-5 век до н.э.) - легендарный древнегреческий баснописец

12.1. АММИАЧНО-ФОСФАТНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ ПО ГРУППАМ

Аммиачно-фосфатная классификация катионов по аналитическим группам (иногда ее называют фосфатно-аммиачной) основана на использовании в качестве групповых реагентов двузамещенного ортофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в аммиачной среде (а также двузамещенного ортофосфата натрия Na_2HPO_4), азотной HNO_3 и хлороводородной HCl кислот. В рамках этой классификации катионы делят на пять аналитических групп (см. табл. 11.2; иногда нумерация групп дается в иной последовательности).

Фосфаты катионов первой аналитической группы растворимы в воде; фосфаты катионов остальных групп в воде не растворяются. Некоторые из них растворяются в концентрированном водном аммиаке. Это - фосфаты меди $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_2$, цинка $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, кадмия $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, ртути(II) $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$, никеля(II) $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, а также фосфат серебра Ag_3PO_4 .

Фосфаты катионов второй аналитической группы не растворяются в водном аммиаке, как и фосфаты ртути(I), свинца(II), олова(II), сурьмы(III) $(\text{SbO})_3\text{PO}_4$.

Фосфаты катионов всех групп, за исключением фосфатов трехвалентных катионов AlPO_4 , BiPO_4 , CrPO_4 , FePO_4 , растворяются в уксусной кислоте.

К первой аналитической группе относят катионы натрия Na^+ , калия K и аммония NH_4^+ . Групповой реагент отсутствует.

Ко второй аналитической группе относят 11 катионов, перечисленных в табл. 11.2. Иногда исключается катион лития Li^+ . Катионы второй аналитической группы подразделяют, в свою очередь, на две подгруппы - первую и вторую.

Первая подгруппа включает катионы лития Li^+ , магния Mg^{2+} , кальция Ca^{2+} , стронция Sr^{2+} , бария Ba^{2+} , марганца(II) Mn^{2+} и железа(II) Fe^{2+} .

Во вторую подгруппу входят катионы алюминия Al^{3+} , висмута(III) Bi^{3+} , хрома(III) Cr^{3+} , железа(III) Fe^{3+} .

В качестве группового реагента на катионы второй аналитической группы применяют раствор двузамещенного ортофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в 25% аммиаке.

При действии группового реагента на растворы, содержащие катионы первой подгруппы, выпадают осадки ортофосфатов катионов подгруппы состава Li_3PO_4 , NH_4MgPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, NH_4MnPO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. Эти фосфаты растворимы в уксусной кислоте.

При действии группового реагента на растворы, содержащие катионы второй подгруппы, выделяются осадки ортофосфатов трехвалентных катионов этой подгруппы состава AlPO_4 , BiPO_4 , CrPO_4 , FePO_4 , нерастворимые в уксусной кислоте. Полноте осаждения фосфата хрома способствует образование фосфата железа(III), так как осадок FePO_4 захватывает вместе с собой и соосаждает фосфат хрома CrPO_4 , что увеличивает полноту осаждения катионов хрома(III).

К третьей аналитической группе относят катионы меди(II) Cu^{2+} , цинка Zn^{2+} , кадмия Cd^{2+} , ртути(II) Hg^{2+} , кобальта(II) Co^{2+} , никеля(II) Ni^{2+} . Групповой реагент - водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (или Na_2HPO_4). При действии группового реагента выпадают осадки фосфатов катионов этой группы, растворимые в водном аммиаке (обычно 25%) с образованием комплексных аммиачных катионов состава $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, (или $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$), $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Иногда в качестве группового реагента на катионы третьей аналитической группы указывают водный 25% раствор аммиака, имея

в виду, что осадки гидроксидов или фосфатов катионов третьей группы, в отличие от фосфатов катионов второй аналитической группы, после их выпадения растворяются в концентрированном водном растворе аммиака.

К четвертой аналитической группе относят олово(II), олово(IV), мышьяк(III), мышьяк(V), сурьму(III), сурьму(V), которые условно называют катионами, хотя в растворах они, как правило, находятся в анионной форме - в виде анионных комплексов или анионов соответствующих кислот (например, AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} и т.д.). Групповой реагент - концентрированный раствор азотной кислоты HNO_3 . При нагревании с азотной кислотой (~6 моль/л HNO_3) олово(II), мышьяк(III) и сурьма(III) окисляются до высших степеней окисления - соответственно до олова(IV), мышьяка(V), сурьмы(V). Образуются осадки метасурьмяной HSbO_3 и метаоловянной H_2SnO_3 кислот, а также мышьяковая кислота H_3AsO_4 . Последняя адсорбируется осадком метаоловянной кислоты и соосаждается с ним. Более полному соосаждению способствует наличие небольшого количества фосфорной кислоты в растворе. В результате состав выделяющегося осадка соответствует формуле $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_x(\text{H}_3\text{AsO}_4)_y(\text{H}_3\text{PO}_4)_z$.

К пятой аналитической группе относят катионы серебра(I) Ag^+ , ртути(I) Hg_2^{2+} , свинца(II) Pb^{2+} . Групповой реагент - раствор хлороводородной кислоты HCl . При действии группового реагента на растворы, содержащие катионы пятой группы, выпадают осадки хлоридов серебра AgCl , ртути Hg_2Cl_2 , свинца PbCl_2 . При этом катионы свинца осаждаются неполностью из-за заметной растворимости хлорида свинца в водных растворах.

12.2. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПО АММИАЧНО-ФОСФАТНОМУ МЕТОДУ

Полная схема систематического анализа смесей катионов по аммиачно-фосфатному методу (как и любая другая схема) практически никогда не используется для контроля качества лекарственных средств, лекарственного сырья и других объектов, представляющих интерес для фармацевтического анализа.

Рассмотрим вначале открытие катионов в растворах, содержащих смесь катионов только одной каждой группы, а затем - систематический анализ катионов в растворе, содержащем смесь катионов всех пяти аналитических групп.

12.2.1. Анализ смеси катионов первой аналитической группы:

Na^+ , K^+ , NH_4^+

Пусть имеется подлежащий анализу водный раствор, в котором возможно присутствие всех трех катионов первой аналитической группы. Требуется открыть каждый из катионов.

Открытию катионов натрия и калия мешают катионы аммония, поэтому вначале открывают катионы аммония, а затем после их удаления открывают катионы натрия и калия.

Как уже отмечалось выше, групповой реагент на катионы первой аналитической группы отсутствует.

Открытие и удаление катионов аммония NH_4^+ . Отбирают в две пробирки примерно по 5 капель анализируемого раствора. В одну из них (проба 1) прибавляют ~5 капель водного 1 моль/л раствора гидроксида натрия NaOH (или 1 моль/л раствора соды Na_2CO_3), в другую (проба 2) - ~5 капель 1 моль/л раствора гидроксида калия KOH (или 1 моль/л раствора поташа K_2CO_3). Нагревают обе пробирки на водяной бане. При наличии в растворе ионов аммония выделяется газообразный аммиак, который обнаруживают с помощью влажной розовой лакмусовой бумаги: в парах аммиака розовая бумага синее.

Присутствие катионов аммония подтверждают также в отдельной пробе (~1-2 капли) исходного анализируемого раствора с помощью реактива Несслера - образуется красно-бурый осадок состава $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В случае присутствия ионов аммония их удаляют для того, чтобы они не мешали последующему открытию катионов натрия и калия. Для этого обе пробирки с пробами 1 и 2 нагревают до полного удаления аммиака (до тех пор, пока при внесении в пары влажной розовой лакмусовой бумаги она перестает синеть). Затем в пробе 1 открывают катионы калия, а в пробе 2 - катионы натрия.

Открытие катионов натрия Na^+ . После удаления ионов аммония из пробы 2 к ней прибавляют несколько капель разбавленной уксусной кислоты до нейтрализации раствора. Каплю полученного раствора помещают на предметное стекло, слегка упаривают и рядом с ней наносят каплю раствора цинкуранилацетата. Через 1-2 мин после соприкосновения обеих капель наблюдают под микроскопом образование характерных желтых октаэдрических и тетраэдрических кристаллов натрийцинкуранилацетата состава $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Для контроля катионы натрия открывают также микрокристаллоскопической реакцией с гексагидроксостибатом калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ - образуется белый микрокристаллический осадок гексагидроксостибата натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Открытию катионов натрия этой реакцией мешают даже следовые количества ионов аммония, в присутствии которых образуется белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты HSbO_3 . Выпадение белого *аморфного, а не кристаллического* осадка (что определяется при рассмотрении под микроскопом) еще не свидетельствует о присутствии катионов натрия в исследуемом растворе.

Открытие катионов калия K^+ . После удаления ионов аммония в пробе 1 к ней прибавляют 3-4 капли 2 моль/л, раствора уксусной кислоты и 2 капли раствора гексанитрокобальтата(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ - образуется желтый осадок гексанитрокобальтата(III) натрия и калия $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Удаление катионов аммония прокаливанием сухого остатка. Катионы аммония можно удалить из исходного анализируемого раствора также путем упаривания этого раствора с последующим прокаливанием сухого остатка. При прокаливании соли аммония разлагаются. Для этого в небольшой фарфоровый тигель помещают ~10 капель анализируемого раствора и выпаривают досуха. Образовавшийся сухой остаток осторожно прокаливают до полного удаления катионов аммония (до прекращения выделения белого дыма). К полученной массе прибавляют по несколько капель

дистиллированной воды и разбавленной уксусной кислоты. Если при этом образовался мутный раствор, то его центрифугируют, и в центрифугате открывают ионы натрия и калия, как описано выше.

12.2.2. Анализ смеси катионов второй аналитической группы:

Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}

Групповым реагентом на катионы этой группы является, как уже отмечалось выше, раствор гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в водном 25% аммиаке.

Вначале перед действием группового реагента проводят предварительные испытания, в ходе которых в отдельных пробах анализируемого раствора (2-3 капли) устанавливают присутствие или отсутствие катионов железа(II) Fe^{2+} , железа(III) Fe^{3+} , хрома(III) Cr^{3+} .

Катионы железа(III) Fe^{3+} способствуют более полному осаждению катионов хрома(III) в виде фосфата хрома CrPO_4 (фосфат хрома(III)

соосаждается с фосфатом железа(III)). Поэтому необходимо установить, имеются ли катионы Fe^{3+} в растворе. Если они отсутствуют, но в растворе имеются катионы железа(II), то последние предварительно окисляют азотной кислотой до катионов железа(III). Если же в анализируемом растворе отсутствуют как катионы железа(III), так и катионы железа(II), то перед действием группового реагента в раствор вводят соль железа(III) - в случае, когда раствор содержит катионы хрома(III) Cr^{3+} . Если же катионы хрома(III) в анализируемом растворе отсутствуют, то введение в него добавок соли железа(III) не требуется. Иногда предварительно открывают и катионы марганца(II) Mn^{2+} .

Предварительные испытания. Катионы железа(II) Fe^{2+} открывают реакцией с гексацианоферратом(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В присутствии катионов Fe^{2+} образуется синий осадок турбулентной сини состава $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Катионы железа(III) открывают реакцией с гексацианоферратом(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В присутствии катионов Fe^{3+} образуется синий осадок берлинской лазури состава $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Катионы хрома(III) Cr^{3+} открывают окислением их до хроматионов CrO_4^{2-} (желтая окраска) при действии пероксида водорода H_2O_2 в щелочной среде. Для этого к 3-4 каплям анализируемого раствора прибавляют 3-5 капель разбавленной щелочи NaOH и 2-3 капли 3% раствора пероксида водорода. При нагревании полученной смеси она окрашивается в желтый цвет вследствие образования хромат-ионов.

Катионы марганца(II) Mn^{2+} открывают окислением их до перманганат-ионов MnO_4^- (фиолетовая окраска) висмутатом натрия NaBiO_3 в азотнокислой среде. Для этого к 1-2 мл 2 моль/л раствора азотной кислоты прибавляют 2-3 капли анализируемого раствора и небольшую массу порошкообразного висмутата натрия NaBiO_3 . Раствор окрашивается в фиолетовый цвет вследствие образования перманганат-ионов.

Разделение катионов второй аналитической группы на подгруппы. Если предварительные испытания показали наличие в растворе катионов железа(II) Fe^{2+} , то перед действием группового реагента их окисляют азотной кислотой до катионов железа(III) Fe^{3+} . Для этого к 5-8 мл анализируемого раствора прибавляют 2-4 капли концентрированного раствора азотной кислоты HNO_3 и нагревают смесь до кипения. При этом железо(II) переходит в железо(III). Если катионы Fe^{2+} в анализируемом растворе отсутствуют, то указанную операцию не проводят.

При отсутствии в растворе также и катионов железа(III) Fe^{3+} , необходимых для полного осаждения фосфата хрома(III), в анализируемый раствор вводят несколько капель раствора соли железа(III).

Затем для получения осадка фосфатов катионов второй аналитической группы к 2-3 мл 25% водного аммиака медленно, по каплям, при перемешивании прибавляют 3-4 мл анализируемого раствора и примерно двукратный объем раствора гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/л. Выпадает осадок фосфатов катионов второй аналитической группы, содержащий Li_3PO_4 , NH_4MgPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, NH_4MnPO_4 , AlPO_4 , BiPO_4 , CrPO_4 , FePO_4 .

Осадок отделяют от маточника центрифугированием, переносят в фарфоровую чашку и обрабатывают 2-3 мл раствора горячей 2 моль/л уксусной кислоты. Фосфаты катионов первой подгруппы (лития, магния, кальция, стронция, бария, марганца) растворяются, а фосфаты катионов второй подгруппы (AlPO_4 , BiPO_4 , CrPO_4 , FePO_4) остаются в осадке.

Уксуснокислый раствор отделяют от осадка. Обе фазы далее анализируют отдельно.

Анализ смеси катионов первой подгруппы второй аналитической группы: Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} . *Отделение марганца(II)*. Если катионы марганца(II) Mn^{2+} присутствуют в растворе (на что указывают предварительные испытания), то их отделяют, окисляя до марганца(IV) действием бромата калия KBrO_3 в азотнокислой среде.

Для этого к 10-15 каплям уксуснокислого раствора, содержащего катионы первой подгруппы, прибавляют 3-4 капли концентрированной азотной кислоты и несколько кристаллов бромата калия KBrO_3 . Смесь нагревают. При окислении марганца(II) до марганца(IV) из раствора выпадает черный осадок состава H_2MnO_3 (или $\text{MnO}(\text{OH})_2$), который отделяют от маточника центрифугированием и промывают дистиллированной водой, подкисленной несколькими каплями уксусной кислоты.

Наличие марганца в осадке подтверждают реакцией с диоксидом свинца(IV) PbO_2 . Для этого промытый осадок переносят в фарфоровую чашку, прибавляют 1-2 мл 6 моль/л раствора азотной кислоты и ~0,5 мл 3% раствора пероксида водорода H_2O_2 . При кипячении смеси осадок растворяется. К полученному раствору прибавляют небольшое количество PbO_2 . Раствор приобретает фиолетовую окраску вследствие образования HMnO_4 фиолетового цвета.

В маточнике, полученном после отделения марганца, открывают катионы Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , как описано ниже.

Открытие и отделение катионов бария Ba^{2+} . Вначале открывают катионы бария Ba^{2+} в отдельной порции маточника. Для этого отбирают 1-2 капли раствора, нейтрализуют его водным аммиаком, прибавляют 1-2 капли раствора уксусной кислоты, ацетата натрия CH_3COONa (до значения pH раствора, равного 4-5) и 2-3 капли 1 моль/л раствора хромата калия K_2CrO_4 (или дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Смесь нагревают почти до кипения. В присутствии катионов бария образуется желтый осадок хромата бария BaCrO_4 .

Если катионы бария открыты, то их удаляют из всего оставшегося маточника, так как они мешают дальнейшему открытию катионов кальция и стронция. Для этого к остатку маточника прибавляют 1-2 капли разбавленного раствора уксусной кислоты, 3-4 капли

1 моль/л раствора хромата (или дихромата) калия в присутствии ацетата натрия. Смесь нагревают и отделяют центрифугированием выпавший желтый осадок хромата бария.

Оставшийся центрифугат имеет оранжевую окраску из-за присутствия дихромат-ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, которые мешают дальнейшему анализу.

Поэтому к центрифугату добавляют водный (6 моль/л) аммиак до перехода оранжевой окраски в желтую (до щелочной реакции), раствор нагревают почти до кипения, прибавляют 3-4 капли водного раствора гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и снова нагревают 1-2 мин. Образуется осадок фосфатов Li_3PO_4 , NH_4MgPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, которые отделяют центрифугированием и промывают теплой дистиллированной водой.

Открытие и отделение ионов стронция Sr^{2+} . Выделенный в последней операции осадок растворяют в небольшом объеме горячей

2 моль/л уксусной кислоты и получают уксуснокислый раствор, содержащий катионы лития, магния, кальция и стронция.

Катионы стронция Sr^{2+} открывают в отдельной пробе. Отбирают 1-2 капли раствора, прибавляют 2-3 капли насыщенного раствора сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и нагревают до кипения. В присутствии катионов стронция Sr^{2+} наблюдается помутнение раствора вследствие образования белого осадка сульфата стронция SrSO_4 .

Если доказано присутствие катионов стронция, то их удаляют из всего раствора, так как они мешают дальнейшему анализу. Для этого к оставшейся части уксуснокислого раствора прибавляют

избыток насыщенного раствора сульфата аммония при нагревании. Выпадает осадок сульфата стронция, который отделяют центрифугированием.

При отсутствии катионов стронция описанную операцию не проводят.

В центрифугате открывают катионы лития, магния и кальция, как описано ниже.

Открытие и отделение катионов кальция Ca^{2+} . Катионы кальция открывают в отдельной пробе центрифугата реакцией с оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Для этого к 1-2 каплям центрифугата прибавляют 2-3 капли 1 моль/л раствора оксалата аммония. Раствор нагревают. В присутствии катионов кальция образуется белый осадок оксалата кальция CaC_2O_4 .

Если катионы кальция обнаружены, то их удаляют из оставшегося центрифугата, так как они мешают дальнейшему открытию катионов лития и магния (при отсутствии катионов кальция эту операцию не проводят). Для удаления катионов кальция к остатку центрифугата прибавляют несколько капель раствора оксалата аммония, смесь нагревают и отделяют выпавший осадок оксалата кальция.

В оставшемся растворе открывают катионы лития и магния.

Открытие катионов лития Li^+ и магния Mg^{2+} . К раствору, содержащему катионы лития и магния, прибавляют раствор гидроксида калия KOH и смесь кипятят. Выпадает белый осадок гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, который отделяют, промывают и растворяют в разбавленной уксусной кислоте. В уксуснокислом растворе открывают катионы магния в форме магнийаммонийфосфата NH_4MgPO_4 , прибавляя раствор гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 в аммиачном буфере (выпадает белый осадок магнийаммонийфосфата).

К оставшемуся щелочному раствору, содержащему катионы лития, прибавляют насыщенный раствор поташа K_2CO_3 . Смесь кипятят. В присутствии катионов лития выпадает белый осадок карбоната лития Li_2CO_3 .

Подтверждают наличие катионов лития в осадке. Для этого его отделяют от раствора, промывают и растворяют в уксусной кислоте. В полученном растворе открывают катионы лития реакцией с фторидом натрия NaF в аммиачной среде (pH ~ 9-10) при кипячении - выделяется белый осадок фторида лития LiF. Катионы лития можно открыть также реакцией с цинкуранилацетатом

(катионы натрия Na^+ должны отсутствовать!) - образуется желто-зеленый осадок литийцинкуранилацетата состава $\text{LiZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COOO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

На этом заканчивается систематический ход анализа смеси катионов первой подгруппы второй аналитической группы.

Анализ смеси катионов второй подгруппы второй аналитической группы: Al^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} . В осадке, полученном после отделения катионов первой подгруппы и

состоящем из смеси фосфатов AlPO_4 , BiPO_4 , CrPO_4 , FePO_4 , открывают катионы второй подгруппы.

Открытие катионов алюминия Al^{3+} и отделение катионов алюминия и хрома Cr^{3+} . К осадку фосфатов трехвалентных катионов прибавляют 5-6 капель 6 моль/л раствора гидроксида натрия и 4-6 капель 3% раствора пероксида водорода H_2O_2 . Раствор нагревают. Фосфаты алюминия и хрома растворяются, причем хром(III) окисляется пероксидом водорода до хромат-ионов CrO_4^{2-} . Фосфаты висмута и железа остаются в осадке.

В растворе открывают катионы алюминия Al^{3+} (катионы хрома Cr^{3+} были открыты ранее на стадии предварительных испытаний). К испытуемому раствору прибавляют концентрированный раствор хлорида аммония NH_4Cl и нагревают до кипения. Выпадает белый осадок гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, который отделяют центрифугированием, растворяют в небольшом количестве хлороводородной кислоты и в полученном растворе открывают катионы алюминия реакцией с ализарином по образованию комплекса алюминия с ализарином красного цвета.

При другом способе отделения катионов алюминия к испытуемому раствору прибавляют не раствор хлорида аммония, а небольшой объем 2 моль/л раствора уксусной кислоты до кислой реакции. Выпадает осадок фосфата алюминия AlPO_4 (хромат-ионы остаются в растворе). Этот осадок отделяют центрифугированием, растворяют в небольшом количестве щелочи и в полученном растворе открывают катионы алюминия реакцией с ализарином.

Открытие катионов висмута Bi^{3+} . Для открытия катионов висмута(III) Bi^{3+} осадок, состоящий из фосфатов висмута и железа, обрабатывают небольшим объемом 6 моль/л раствора азотной кислоты и в полученном растворе открывают катионы висмута реакцией со свежеприготовленным раствором станнита натрия. При этом олово(II) восстанавливает катионы висмута(III) до металлического состояния - образуется черный осадок металлического висмута.

Мешающие катионы железа(III), которые также могут реагировать с оловом(II), предварительно связывают в растворимый тарtratный комплекс, прибавляя небольшое количество раствора тарtrата натрия и калия - $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Катионы железа были открыты ранее в предварительных испытаниях.

12.2.3. Анализ смеси катионов третьей аналитической группы:

Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

Групповым реагентом на катионы третьей аналитической группы некоторые авторы считают водный раствор гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. При действии этого группового реагента из анализируемого раствора выпадают осадки фосфатов катионов третьей аналитической группы, растворимые, в отличие от фосфатов катионов второй аналитической группы, в избытке водного аммиака с образованием аммиачных комплексов.

Другие авторы предпочитают считать групповым реагентом на катионы третьей аналитической группы водный раствор аммиака, который осаждает из растворов, содержащих катионы третьей группы, осадки гидроксидов этих катионов состава $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и соль ртути HgNH_2Cl , растворимые в избытке водного аммиака.

Наконец, иногда групповым реагентом на катионы третьей аналитической группы считают раствор гидрофосфата аммония в водном 25% аммиаке.

Разработанная схема анализа растворов, содержащих смесь катионов третьей аналитической группы, различается в деталях у разных авторов, однако общий логический ход анализа в основном сохраняется.

Предварительные испытания. Иногда (но не всегда) перед проведением систематического анализа в отдельных пробах анализируемого раствора открывают катионы ртути(II) Hg^{2+} , меди(II) Cu^{2+} , кобальта(II) Co^{2+} , никеля(II) Ni^{2+} реакциями, характерными для этих катионов.

Систематический ход анализа. *Отделение катионов ртути(II) и меди(II)*. К небольшому объему (10-15 капель) анализируемого раствора прибавляют раствор 1 моль/л серной кислоты до кислой реакции, 2-3 мл 1 моль/л раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (или

небольшое количество кристаллического тиосульфата натрия). Смесь кипятят 2-3 мин. Из раствора выпадает осадок сульфидов ртути(II) HgS , меди(I) Cu_2S и свободной серы, а в растворе остаются катионы цинка, кадмия, кобальта(II) и никеля(II) вместе с образовавшимися сульфид-ионами S^{2-} . Осадок отделяют от раствора центрифугированием. Обе фазы анализируют отдельно.

Осадок обрабатывают при нагревании раствором 3 моль/л азотной кислоты. Сульфид ртути не растворяется, а сульфид меди(I) Cu_2S переходит в раствор с одновременным окислением меди(I) до меди(II). Катионы меди(II) Cu^{2+} остаются в растворе.

Осадок, содержащий сульфид ртути(II) HgS , отделяют от раствора, обрабатывают при нагревании смесью (1:3) 2 моль/л раствора хлороводородной кислоты и 3% раствора пероксида водорода. Сульфид ртути растворяется. В образовавшемся растворе открывают катионы ртути(II) реакцией с хлоридом олова(II) (образуется черный осадок металлической ртути), а также реакцией с иодидом калия KI (выпадает оранжево-красный осадок HgI_2 , растворимый в избытке иодида калия с образованием бесцветных комплексных анионов $[\text{HgI}_4]^{2-}$).

В азотнокислом растворе, полученном после отделения осадка сульфида ртути(II), открывают катионы меди(II) Cu^{2+} . К 2-3 каплям раствора прибавляют несколько капель водного (2 моль/л) аммиака до щелочной реакции. В присутствии катионов Cu^{2+} образуется синий аммиачный комплекс меди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Раствор окрашивается в ярко-синий цвет.

Для контроля катионы меди(II) открывают также реакцией с гексацианоферратом(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. К нескольким каплям раствора прибавляют 1-2 капли раствора гексацианоферрата(II) калия. Выпадает красно-коричневый осадок гексацианоферрата(II) меди(II) $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Эту же реакцию можно провести, нанося каплю испытуемого раствора на лист фильтровальной бумаги, пропитанный раствором гексацианоферрата(II) калия, - на бумаге наблюдается образование красно-коричневого пятна.

Отделение и открытие катионов цинка Zn^{2+} . Раствор, полученный после отделения сульфидов ртути и меди, нагревают до кипения и кипятят до полного удаления сероводорода H_2S . Полноту удаления сероводорода проверяют с помощью фильтровальной бумаги, пропитанной раствором соли свинца(II). При внесении бумаги в пары, образующиеся при кипении раствора, она темнеет, если пары содержат сероводород, вследствие образования на бумаге черного сульфида

свинца PbS . По удалении всего сероводорода свежий лист такой бумаги, вносимый в пары, уже не темнеет.

После полного удаления сероводорода из раствора к нему прибавляют 5-6 капель 6 моль/л раствора гидроксида натрия NaOH и раствор нагревают. При этом выпадают осадки гидроксидов кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$, кобальта(II) $\text{Co}(\text{OH})_2$ и никеля(II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$, а

катионы цинка остаются в растворе в форме бесцветного растворимого гидроксокомплекса $[\text{Zn}(\text{QH})_4]^{2-}$.

Раствор отделяют от осадка центрифугированием и открывают в нем катионы цинка. Для этого раствор подкисляют 2 моль/л раствором уксусной кислоты и открывают в нем катионы цинка реакцией с гексацианоферратом(II) калия - выделяется белый кристаллический осадок гексацианоферрата(II) калия и цинка состава $\text{K}_2\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Открытие катионов кадмия Cd^{2+} , кобальта(II) Co^{2+} и никеля(II) Ni^{2+} . Осадок, полученный после отделения катионов цинка и содержащий гидроксиды кадмия, кобальта(II) и никеля(II), растворяют в разбавленной уксусной кислоте (или в 2 моль/л хлороводородной кислоты). В отдельных порциях образовавшегося раствора открывают катионы Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Катионы кадмия Cd^{2+} открывают реакциями с раствором тетраиодовисмутата(III) калия $\text{K}[\text{BiI}_4]$ (выпадает черный осадок иодида висмута(III) BiI_3) и с сероводородной водой (образуется желтый осадок сульфида кадмия CdS). В последнем случае предпочтительнее использовать уксуснокислый, а не солянокислый испытуемый раствор, так как в присутствии хлорид-ионов Cl^- образующийся сульфид кадмия частично растворяется с образованием комплексных анионов $[\text{CdCl}_4]^{2-}$.

Катионы кобальта(II) Co^{2+} открывают реакциями с раствором нитрита калия KNO_2 в уксуснокислой среде (образуется желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата(III) калия $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$) и с раствором тиоцианата аммония NH_4NCS (или тиоцианата калия KNCS) в присутствии органической фазы - смеси изоамилового спирта и эфира - верхний органический слой принимает синюю окраску комплексного аниона $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, экстрагирующегося из водной фазы в органическую.

Катионы никеля(II) Ni^{2+} открывают реакцией с диметилглиоксимом в аммиачной среде (образуется красный осадок комплекса никеля с диметилглиоксимом, а раствор окрашивается в розово-красный цвет).

12.2.4. Анализ смеси катионов четвертой аналитической группы:

Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}

Пусть для анализа взят раствор без осадка, содержащий соединения олова, мышьяка и сурьмы. Вначале в отдельных пробах раствора предварительно открывают мышьяк(III) и мышьяк(V), сурьму(III) и сурьму(V), олово(II), олово(IV) характерными реакциями, а затем проводят систематический анализ.

Предварительные испытания. Определяют pH раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги. При $\text{pH} > 7$ в растворе отсутствуют соединения олова и сурьмы, так как в щелочной среде выделяются белые осадки амфотерных гидроксидов олова и сурьмы и анализируемый объект представлял бы собой раствор с белым осадком.

Открытие мышьяка(III) и мышьяка(V). К 2-3 каплям исходного анализируемого раствора прибавляют избыток концентрированной хлороводородной кислоты, смесь нагревают почти до кипения и осторожно прибавляют к ней 3-4 капли раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. В присутствии соединений мышьяка через некоторое время выделяется желтый осадок сульфидов мышьяка As_2S_3 или As_2S_5

Олово(II) открывают реакцией с хлоридом ртути(II) HgCl_2 - наблюдается образование черного осадка металлической ртути.

Олово(IV) открывают, восстанавливая его железными опилками до олова(II) с последующим открытием в растворе олова(II) реакцией с хлоридом ртути(II).

Сурьму(III) и сурьму(V) открывают реакцией с железными опилками в среде концентрированной хлороводородной кислоты. В этих условиях металлическое железо

восстанавливает сурьму(III) и сурьму(V) до свободной сурьмы, образующей черные хлопья.

Систематический ход анализа. Схема систематического хода анализа различна, в зависимости от того, содержит или не содержит анализируемый раствор соединения мышьяка - анионы AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-} , что устанавливается на стадии предварительных испытаний.

Анализ в присутствии AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-} . В предварительных испытаниях необходимо открыть олово(II) и олово(IV), так как в ходе анализа олово(IV) вводят в раствор для осаждения мышьяка(V). Дальнейший ход анализа заключается в следующем.

В фарфоровую чашку помещают 10-15 капель анализируемого раствора и упаривают почти досуха. К остатку прибавляют 7-8 капель

концентрированной азотной кислоты и смесь выпаривают досуха. К остатку прибавляют 5 капель азотной кислоты, 6-7 капель раствора хлорида олова(IV) и 2-3 капли 2 н. раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 . Прибавление гидрофосфата натрия необходимо для достижения полноты перевода мышьяка(V) в осадок, так как образующаяся в растворе фосфорная кислота способствует соосаждению мышьяковой кислоты с осадком метаоловянной кислоты.

Смесь выпаривают досуха, к остатку прибавляют ~10 капель горячей дистиллированной воды, перемешивают и центрифугируют смесь. Отделяют осадок, который состоит из смеси метасурьмяной кислоты HSbO_3 и продукта состава $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_x(\text{H}_3\text{AsO}_4)_y(\text{H}_3\text{PO}_4)_z$. Этот осадок помещают в фарфоровую чашку, прибавляют при нагревании 5-8 капель хлороводородной кислоты. Осадок растворяется. В раствор переходят $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{SbCl}_6]^-$, H_2AsO_4^- и H_2PO_4^- . Раствор обрабатывают при нагревании 1 моль/л раствором соды Na_2CO_3 . В осадок выпадают гидроксиды сурьмы(V) $\text{SbO}(\text{OH})_3$ и олова(IV) $\text{Sn}(\text{OH})_4$, а в растворе остаются анионы AsO_4^{3-} .

Поскольку мышьяк был открыт в предварительных испытаниях, то раствор далее обычно не исследуется.

При необходимости наличие мышьяка(V) в этом растворе можно подтвердить реакциями на арсенат-ионы.

Открытие сурьмы. Осадок гидроксидов олова(IV) и сурьмы(V) растворяют в небольшом количестве 2 моль/л хлороводородной кислоты и в раствор вносят железные опилки или кусочки железной проволоки. Металлическое железо восстанавливает сурьму(V) до свободной сурьмы - образуются черные хлопья металлической сурьмы. Для контроля эти хлопья отделяют, растворяют в небольшом объеме царской водки (или в смеси $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$) и в полученном растворе подтверждают наличие сурьмы(V) реакцией с родамином В по образованию фиолетового продукта реакции.

Анализ при отсутствии AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-} . Если в предварительных испытаниях было доказано отсутствие мышьяка(III) и мышьяка(V) в анализируемом растворе, то разделение и открытие олова и сурьмы проводят по следующей схеме.

Вначале получают осадок смеси метаоловянной H_2SnO_3 и метасурьмяной HSbO_3 кислот, который затем растворяют в хлороводородной кислоте. Сурьму отделяют после восстановления металлическим железом до элементного состояния, а в растворе открывают олово(II).

Методика анализа. К 8-10 каплям анализируемого раствора, помещенного в фарфоровую чашку, прибавляют при нагревании 6-7 капель раствора 6 моль/л азотной кислоты. Смесь выпаривают на водяной бане досуха. К остатку прибавляют 5-6 капель 2 моль/л раствора азотной кислоты и столько же дистиллированной воды. Смесь перемешивают и центрифугируют. Осадок, состоящий из H_2SnO_3 и HSbO_3 , растворяют в

5-8 каплях концентрированной хлороводородной кислоты при нагревании. Олово и сурьма переходят в раствор в виде комплексов $[\text{SbCl}_6]^-$ и $[\text{SnCl}_6]^{2-}$. Избыток кислоты удаляют упариванием на водяной бане и к раствору прибавляют измельченное металлическое железо. Через 5-6 мин образуются черные хлопья металлической сурьмы. Олово(IV) восстанавливается до олова(II) и остается в растворе.

Металлическую сурьму отделяют от раствора центрифугированием, промывают водой, растворяют при нагревании в царской водке или в смеси $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$, избыток кислоты удаляют кипячением и подтверждают присутствие сурьмы(V) в растворе реакцией с родамином В.

Олово(II) открывают в растворе реакцией с хлоридом ртути(II), как было описано выше.

12.2.5. Анализ смеси катионов пятой аналитической группы:

Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}

Разделение и открытие катионов пятой аналитической группы при систематическом ходе анализа осуществляют следующим образом.

К анализируемому раствору, содержащему смесь катионов пятой аналитической группы, прибавляют на холоду групповой реагент - раствор (2 моль/л) хлороводородной кислоты до полного выделения осадка, состоящего из смеси хлоридов серебра AgCl , ртути(I) Hg_2Cl_2 , и свинца PbCl_2 . Смесь центрифугируют и проверяют полноту осаждения хлоридов, прибавляя к прозрачному центрифугату 1-2 капли раствора хлороводородной кислоты. Если раствор остается прозрачным, осаждение считают полным. Если же раствор мутнеет, прибавляют дополнительно хлороводородную кислоту до полного прекращения осаждения хлоридов рассматриваемых катионов.

Убедившись в полноте осаждения, отделяют осадок от центрифугата, промывают хлороводородной кислотой при перемешивании, вновь отделяют осадок от промывных вод центрифугированием.

Отделение и открытие катионов свинца Pb^{2+} . К осадку хлоридов серебра, ртути и свинца прибавляют небольшой объем горячей дистиллированной воды и смесь нагревают до кипения. Растворимость хлорида свинца в воде увеличивается с ростом температуры, поэтому при нагревании хлорид свинца переходит в раствор, а в осадке остаются хлориды серебра и ртути. Эту операцию при необходимости повторяют.

Горячую смесь центрифугируют, горячий раствор, содержащий хлорид свинца, отделяют от осадка и в отдельных пробах этого раствора открывают катионы свинца реакциями с дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии ацетата натрия CH_3COONa (выпадает желтый кристаллический осадок хромата свинца PbCrO_4 , растворимый в щелочах и нерастворимый в уксусной кислоте) и с иодидом калия KI (выпадает желтый кристаллический осадок иодида свинца PbI_2 , растворимый в избытке иодида калия).

Отделение и открытие катионов серебра Ag^+ . Повторяют обработку осадка хлоридов серебра и ртути дистиллированной водой при нагревании для полного удаления следов оставшегося хлорида свинца, в чем убеждаются реакцией с дихроматом калия (в пробе раствора не должен образовываться хромат свинца).

Затем отделяют и открывают катионы серебра. К осадку ($\text{AgCl} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$) прибавляют небольшой объем раствора концентрированного аммиака, смесь перемешивают, слегка нагревают на водяной бане и центрифугируют. При обработке осадка аммиаком хлорид серебра растворяется с образованием бесцветного аммиачного комплекса серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. В осадке остается хлорид ртути(I).

Смесь центрифугируют. Катионы серебра открывают в отдельных порциях центрифугата реакциями с концентрированной HNO_3 (выпадает белый осадок хлорида

серебра AgCl - раствор мутнеет) и с раствором иодида калия (выпадает желтый осадок иодида серебра AgI - раствор также мутнеет).

Открытие катионов ртути(I) Hg_2^{2+} . Осадок хлорида ртути(I) Hg_2Cl_2 , оставшийся после обработки аммиаком смеси хлоридов серебра и ртути, должен почернеть, так как при реакции хлорида ртути(I) с аммиаком выделяется металлическая ртуть в тонкодисперсном состоянии, придавая осадку черный цвет:



Почернение осадка свидетельствует о присутствии катионов ртути(I).

Для контроля осадок растворяют в царской водке, раствор упаривают до полного удаления избытка азотной кислоты. В оставшемся растворе присутствуют ионы ртути(II), которые открывают реакцией с хлоридом олова(II) - первоначально образующийся белый осадок Hg_2Cl_2 чернеет вследствие образования тонкодисперсной ртути при восстановлении ртути(I) до металлического состояния.

12.2.6. Анализ смеси катионов всех пяти аналитических групп

Пусть для анализа взят раствор без осадка. Если же анализируемый объект представляет собой раствор с осадком, то последний отделяют от раствора центрифугированием или фильтрованием и затем либо анализируют его отдельно от раствора, либо переводят в раствор и присоединяют (или не присоединяют) к исходному отделенному от осадка раствору.

Вначале проводят предварительные испытания, в ходе которых определяют цвет анализируемого раствора, значение pH, дробным методом доказывают присутствие или отсутствие некоторых катионов.

Затем проводят разделение катионов различных групп с помощью групповых реагентов и в каждой группе разделяют и открывают катионы, относящиеся к данной группе.

Предварительные испытания. По окраске исходного анализируемого раствора высказывают предположения о присутствии или отсутствии катионов, аквакомплексы которых обладают характерной окраской.

Определяют значение pH раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги. Величина pH среды также позволяет судить о возможности присутствия или отсутствия некоторых катионов.

Реакциями, характерными для различных катионов (с учетом их мешающего действия друг на друга), в отдельных небольших порциях (несколько капель) исходного анализируемого раствора предварительно устанавливают наличие или отсутствие катионов NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cu^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , олова(II) и олова(IV), мышьяка(III) и мышьяка(V), сурьмы(III) и сурьмы(V), висмута(III), Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Предварительные испытания проводят одинаково практически при любой схеме анализа. Эти испытания подробно изложены при рас-

смотрении систематического хода анализа по кислотно-основному методу (см. гл. 13).

После окончания предварительных испытаний приступают к проведению систематического анализа, отбирая для этого примерно $1/3$ исходного анализируемого раствора. Принимают во внимание результаты предварительных испытаний, показавших наличие или отсутствие тех или иных катионов в исходном анализируемом растворе. В зависимости от этого намечают план проведения систематического анализа. Если предварительные испытания показали наличие в исходном растворе катионов Fe^{2+} , олова(II) и мышьяка(III), то к части анализируемого раствора прибавляют небольшое

количество концентрированной азотной кислоты и нагревают раствор. Происходит окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} , олова(II) до олова(IV), мышьяка(III) до мышьяка(V).

Отделение катионов пятой аналитической группы. Часть исследуемого раствора (около 1-1,5 мл) нейтрализуют раствором аммиака до $\text{pH} \sim 5-7$ и затем прибавляют примерно такой же объем 2 моль/л раствора хлороводородной кислоты. Выпадает смесь осадков хлоридов катионов пятой группы - серебра AgCl , ртути(I) Hg_2Cl_2 и свинца PbCl_2 . Этот осадок отделяют центрифугированием и открывают в нем катионы пятой группы аналитическими реакциями на эти катионы, как описано выше (см. 12.2.5).

Центрифугат содержит катионы I-IV групп и небольшое количество катионов свинца Pb^{2+} , поскольку эти катионы неполностью осаждаются при действии хлороводородной кислоты из-за заметной растворимости хлорида свинца в водных растворах.

Отделение (осаждение) катионов четвертой аналитической группы. Катионы четвертой аналитической группы (олово, мышьяк, сурьму) отделяют от раствора, содержащего катионы остальных (третьей- первой) групп, действием группового реагента - концентрированной азотной кислоты. Образуется осадок, состоящий из смеси метасурьмяной кислоты HSbO_3 и продукта состава $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_x(\text{H}_3\text{AsO}_4)_y(\text{H}_3\text{PO}_4)_z$. Последний формируется, как уже отмечалось выше, при выпадении из азотнокислого раствора осадка метаоловянной кислоты H_2SnO_3 , увлекающей из раствора (соосаждающей) мышьяковую кислоту H_3AsO_4 , полнота соосаждения которой увеличивается при одновременном соосаждении фосфорной кислоты H_3PO_4 . При отсутствии олова мышьяк из раствора не осаждается.

Катионы третьей, второй и первой групп остаются в растворе.

Для проведения анализа к центрифугату, полученному после отделения хлоридов катионов пятой группы и помещенному в фарфоровую чашку, прибавляют 2-3 мл 6 моль/л HNO_3 . Если в анализируемом растворе отсутствуют олово(II) и олово(IV), что выясняется в предварительных испытаниях, то к раствору прибавляют несколько капель хлорида олова(IV) и 4-6 капель 0,5 н. раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 (для образования фосфорной кислоты). Смесь выпаривают досуха на водяной бане. К остатку прибавляют 8-10 капель 2 моль/л HNO_3 и центрифугируют смесь. Отделяют осадок (смесь HSbO_3 и $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_x(\text{H}_3\text{AsO}_4)_y(\text{H}_3\text{PO}_4)_z$) от раствора (смесь катионов третьей-первой групп и следы катионов свинца Pb^{2+}).

Осадок далее анализируют, как описано выше (см. 12.2.4).

Раствор подвергают дальнейшему анализу.

Отделение (осаждение) катионов второй аналитической группы.

Катионы второй аналитической группы отделяют от катионов третьей и первой групп действием группового реагента - аммиачного раствора гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Из раствора осаждаются фосфаты катионов второй аналитической группы и следы фосфата свинца $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, если следы катионов свинца Pb^{2+} остались в растворе.

Раствор после осаждения фосфатов катионов второй группы содержит катионы третьей и первой групп.

Отделение проводят следующим образом. Если в предварительных испытаниях не были обнаружены катионы железа(III) Fe^{3+} , необходимые для полного осаждения фосфата хрома(III), но обнаружены катионы хрома(III) Cr^{3+} , то вначале к раствору, полученному на предыдущей стадии, прибавляют $\sim 0,5$ мл раствора хлорида железа(III).

К раствору, полученному на предыдущей стадии, к которому добавили (или не добавили) раствор хлорида железа(III), прибавляют избыток концентрированного (25%) аммиака и раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/л до полного осаждения фосфатов катионов второй группы. Смесь центрифугируют и

отделяют осадок, содержащий катионы второй группы и возможные примеси фосфата свинца.

В центрифугате остаются катионы третьей и первой групп.

Осадок обрабатывают при нагревании 2 моль/л раствором уксусной кислоты. Фосфаты катионов первой подгруппы и свинца растворяются, а фосфаты катионов второй подгруппы остаются в осадке, который отделяют центрифугированием и анализируют, как описано

выше (см. «Анализ смеси катионов второй подгруппы второй аналитической группы» в разделе 12.2.2).

Отделение и открытие катионов бария Ba^{2+} . К раствору, полученному после отделения фосфатов второй подгруппы, прибавляют ацетат натрия CH_3COONa до $pH = 4-5$ и 1 моль/л раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ (или хромата калия K_2CrO_4) до полного выпадения осадка. Этот осадок состоит из хроматов бария $BaCrO_4$ и свинца $PbCrO_4$.

Смесь центрифугируют. Отделяют раствор, содержащий оставшиеся катионы первой подгруппы, и анализируют его, как описано выше (см. «Анализ смеси катионов первой подгруппы второй аналитической группы» в разделе 12.2.2).

Катионы свинца отделяют от хромата бария, обрабатывая осадок небольшим объемом 20% раствора гидроксида натрия при нагревании. Хромат свинца растворяется с образованием плюмбит-ионов PbO_2^{2-} , а хромат бария остается в осадке.

Анализ катионов третьей аналитической группы. В аммиачном центрифугате, полученном после отделения катионов второй аналитической группы, присутствуют катионы третьей и первой аналитических групп в форме аммиачных комплексов катионного типа. Так как катионы первой аналитической группы не мешают открытию катионов третьей аналитической группы, то в центрифугате, подкисленном серной кислотой (1 моль/л H_2SO_4), открывают катионы третьей аналитической группы, как описано выше (см. 12.2.3). Подкисление серной кислотой проводят для того, чтобы разрушить аммиачные комплексы катионов третьей группы, переводя их в аквакомплексы.

Катионы первой аналитической группы были открыты в предварительных испытаниях.

ГЛАВА 13. КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ ПО ГРУППАМ. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПО КИСЛОТНО-ОСНОВНОМУ МЕТОДУ

Научить ничему нельзя - можно только научиться.

Популярное высказывание

13.1. КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ ПО ГРУППАМ

Данная классификация катионов по группам основана на использовании в качестве групповых реагентов водных растворов кислот и оснований - хлороводородной кислоты HCl , серной кислоты H_2SO_4 , гидроксидов натрия $NaOH$ или калия KOH (в присутствии пероксида водорода H_2O_2) и аммиака NH_3 . Эта классификация менее совершенна, чем сероводородная, и разработана менее детально, однако при ее использовании не требуется получение и применение токсичного сероводорода.

Полная схема систематического анализа катионов по этой классификации (как и по любой другой) практически никогда не применяется при контроле качества лекарственных средств и лекарственного сырья, однако отдельные элементы ее иногда используются в фармацевтическом анализе.

Катионы, открываемые в рамках кислотно-основной классификации, подразделяют на шесть аналитических групп (табл. 11.3).

К *первой аналитической группе* относят катионы лития Li^+ , натрия Na^+ , калия K^+ и аммония NH_4^+ (иногда катион лития не включают в эту группу). Групповой реагент отсутствует.

К *второй аналитической группе* относят катионы серебра Ag^+ , ртути(I) Hg_2^{2+} и свинца Pb^{2+} . Групповым реагентом на катионы второй аналитической группы является водный раствор хлороводородной кислоты (обычно с концентрацией 2 моль/л HCl); реже - растворы растворимых в воде хлоридов. Групповой реагент осаждает из водных растворов катионы второй аналитической группы в виде осадков малорастворимых в воде хлоридов серебра AgCl , ртути(I) Hg_2Cl_2 и свинца Pb_2O_2 . Произведения растворимости этих трех хлоридов при комнатной температуре равны соответственно $1,78 \cdot 10^{-10}$, $1,3 \cdot 10^{-18}$ и $1,6 \cdot 10^{-5}$. Как видно из этих данных, произведение растворимости хлорида свинца не очень мало, т.е. хлорид свинца заметно растворим в воде, особенно - при нагревании. Растворимость хлорида свинца в воде составляет (г/100 г воды): 0,99 при 25 °С и 2,62 при 80 °С. При действии группового реагента катионы свинца осаждаются из водного раствора неполностью - частично они остаются в растворе.

К *третьей аналитической группе* относят катионы кальция Ca^{2+} , стронция Sr^{2+} и бария Ba^{2+} . Иногда к этой же группе относят и катионы свинца Pb^{2+} . Групповым реагентом на катионы третьей группы является водный раствор серной кислоты (обычно с концентрацией 1 моль/л H_2SO_4); реже - растворы водорастворимых сульфатов. При действии группового реагента катионы третьей аналитической группы осаждаются в виде малорастворимых в воде сульфатов кальция CaSO_4 , стронция SrSO_4 и бария BaSO_4 (свинец осаждается в виде сульфата PbSO_4). Числовые значения произведений растворимости этих сульфатов при комнатной температуре равны:

$$K_s^\circ(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5},$$

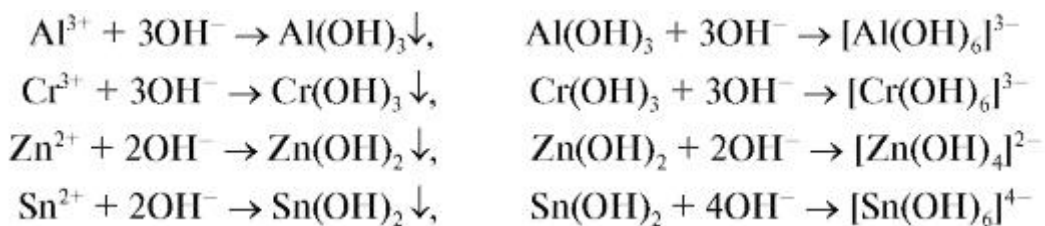
$$K_s^\circ(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}, K_s^\circ(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}, K_s^\circ(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

Произведение растворимости сульфата кальция не слишком мало; при действии группового реагента катионы кальция неполностью осаждаются из водного раствора в форме осадка сульфата кальция - часть ионов Ca^{2+} остается в растворе. Для более полного осаждения катионов кальция в форме сульфата кальция при действии группового реагента к анализируемому раствору прибавляют этанол, в присутствии которого растворимость сульфата кальция уменьшается.

Сульфаты кальция, стронция и бария практически нерастворимы в разбавленных кислотах, щелочах. Сульфат бария заметно растворяется в концентрированной серной кислоте с образованием кислой соли $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$. Сульфат кальция растворим в водном растворе сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием комплекса $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$, сульфаты стронция и бария - не растворяются.

Четвертая аналитическая группа включает катионы алюминия Al^{3+} , хрома Cr^{3+} , цинка Zn^{2+} , мышьяка As^{3+} и As^{5+} , олова Sn^{2+} и Sn^{4+} . Иногда сюда же относят и катионы сурьмы(III) Sb^{3+} . Групповым реагентом является водный раствор гидроксида натрия NaOH (или калия KOH) в присутствии пероксида водорода H_2O_2 (обычно - избыток 2 моль/л раствора NaOH в присутствии H_2O_2); иногда - без пероксида водорода. При

действии группового реагента катионы четвертой аналитической группы осаждаются из водного раствора в виде амфотерных гидроксидов, растворимых в избытке щелочи с образованием гидроксокомплексов, например:



В присутствии пероксида водорода катионы Cr^{3+} , As^{3+} и Sn^{2+} окисляются

соответственно до хромат-ионов CrO_4^{2-} , арсенат-ионов AsO_4^{3-} и гексагидроксостаннат(IV)-ионов $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$.

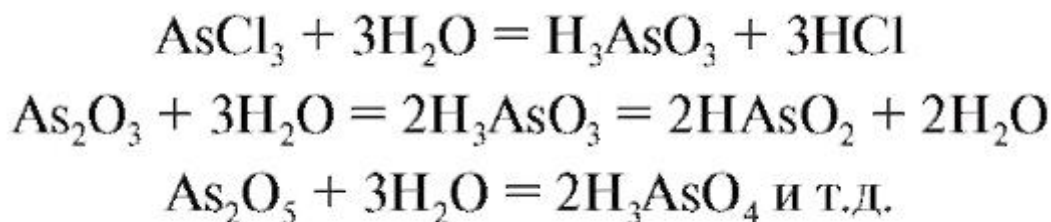
Осадки гидроксидов катионов четвертой аналитической группы не растворяются в водном аммиаке, за исключением гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который растворяется в водном растворе аммиака с образованием аммиачного комплекса $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

При рассмотрении катионов четвертой аналитической группы мышьяк(III) и мышьяк(V) считают катионами As^{3+} и As^{5+} условно, так как в водных средах соответствующие соединения присутствуют обычно не в форме указанных катионов, а в



форме анионов - арсенит-ионов или AsO_2^- - анионов ортомышьяковистой H_3AsO_3 или метамышьяковистой HAsO_2 кислот и арсенат-ионов AsO_4^{3-} , - анионов мышьяковой кислоты H_3AsO_4 . В концентрированных растворах хлороводородной кислоты существуют комплексные анионы $[\text{AsCl}_4]^-$ и $[\text{AsCl}_6]^-$.

Даже если исходное вещество и содержало формально мышьяк в виде катионов, например, AsCl_3 , As_2O_3 , As_2O_5 и т.д., то в водной среде оно гидролизруется с дальнейшим образованием анионной формы мышьяка(III) или мышьяка(I):



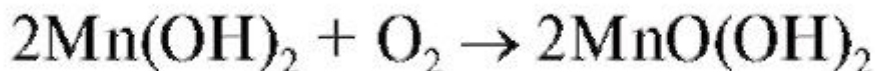
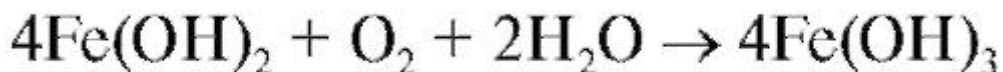
В соответствии с изложенным при проведении анализа по кислотно-основному методу обычно используют аналитические реакции на арсенитили арсенат-анионы, а не на катионы мышьяка(III) или мышьяка(V).

К пятой аналитической группе относят катионы магния Mg^{2+} , марганца Mn^{2+} , железа Fe^{2+} и Fe^{3+} , сурьмы Sb^{3+} и Sb^{5+} , висмута(III) Bi^{3+} . Групповым реагентом является водный раствор щелочи (обычно 2 моль/л раствор NaOH) или 25%-й водный раствор аммиака. При действии группового реагента катионы пятой аналитической группы осаждаются из водного раствора в виде гидроксидов $\text{Mg}(\text{OH})_2$,

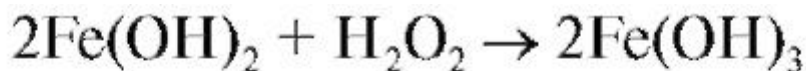
$\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{SbO}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Гидроксиды

катионов пятой аналитической группы не растворяются в избытке группового реагента, в отличие от катионов четвертой аналитической группы.

На воздухе гидроксиды марганца и железа(III) постепенно окисляются кислородом:



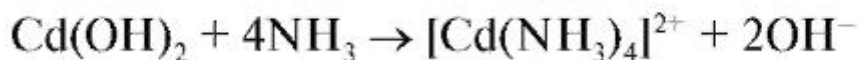
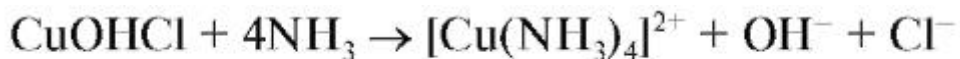
При действии группового реагента в присутствии пероксида водорода происходит окисление железа(II) до железа(III), марганца - до марганца(IV), сурьмы(III) - до сурьмы(V):



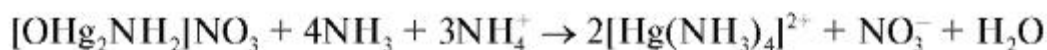
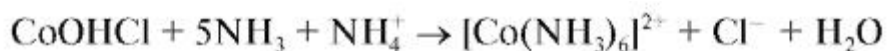
К шестой аналитической группе относят катионы меди Cu^{2+} , кадмия Cd^{2+} , ртути Hg^{2+} , кобальта Co^{2+} и никеля Ni^{2+} . Групповым реагентом является 25%-й водный раствор аммиака. При действии группового реагента на водные растворы, содержащие катионы шестой аналитической группы, вначале выделяются осадки различного состава, которые затем растворяются в избытке группового реагента (осадки соединений кобальта и ртути растворяются в избытке водного аммиака только в присутствии катионов аммония NH_4^+).

Катионы Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} осаждаются из растворов их хлоридов в виде основных хлоридов CuOHCl , CoOHCl и NiOHCl , катионы кадмия - в форме гидроксида $\text{Cd}(\text{OH})_2$. При действии группового реагента на водные растворы хлорида ртути HgCl_2 или нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ выделяются соответственно осадки HgNH_2Cl и $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{NO}_3$.

Осадки основных солей меди(II), никеля(II) и гидроксида кадмия растворяются в избытке группового реагента с образованием соответствующих аммиачных комплексов:



Осадки, выпавшие из растворов солей кобальта(II) и ртути(II) при действии группового реагента, растворяются в избытке аммиака в присутствии солей аммония с образованием аммиачных комплексов:



Аммиачный комплекс кобальта(II) грязно-желтого цвета окисляется на воздухе до аммиачного комплекса кобальта(III) вишневокрасного цвета.

13.2. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПО КИСЛОТНО-ОСНОВНОМУ МЕТОДУ

При систематическом анализе катионов по кислотно-основному методу используют групповые реагенты, с помощью которых проводят разделение катионов по группам, после чего в каждой группе отделяют и открывают индивидуальные катионы.

Рассмотрим вначале схемы и методики анализа смесей катионов каждой аналитической группы, а затем - ход анализа смеси катионов всех шести аналитических групп.

13.2.1. Анализ смеси катионов первой аналитической группы:

Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+

Катионы первой аналитической группы не имеют группового реагента.

Пусть для анализа взят раствор, содержащий смесь растворимых солей катионов первой аналитической группы. Требуется разделить катионы и открыть их.

Анализ в отсутствие катионов лития Li^+ . Если катионы лития отсутствуют в анализируемом растворе, то анализ проводят, как описано в гл. 12 (см. 12.2.1).

Анализ в присутствии катионов лития Li^+ . Катионы лития мешают открытию катионов натрия и калия, поэтому в их присутствии вначале в *отдельных пробах* анализируемого раствора открывают катионы лития и аммония, после чего эти катионы удаляют, а в остатке открывают катионы натрия и калия.

Катионы лития открывают реакцией с раствором двузамещенного ортофосфата натрия Na_2HPO_4 в нейтральной или слабощелочной среде - образуется белый осадок ортофосфата лития Li_3PO_4 .

Катионы аммония открывают по выделению аммиака после прибавления к раствору щелочи и нагревания этого раствора - пары аммиака, выделяющегося при разложении катионов аммония в щелочной среде, окрашивают красную влажную лакмусовую бумагу в синий цвет.

Для контроля катионы аммония открывают отдельно в нескольких каплях исходного раствора также реактивом Несслера (смесь $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и ЮН), дающим с катионами аммония красно-бурый осадок.

Открытие катионов аммония реактивом Несслера можно провести и с внешним индикатором - влажной фильтровальной бумагой, пропитанной этим реактивом. При внесении листа такой бумаги в пары аммиака, выделяющиеся при нагревании щелочного раствора, она окрашивается в красно-бурый цвет.

Удаление катионов лития и аммония. Если катионы лития и аммония открыты в анализируемом растворе, то их удаляют.

Отделение катионов лития. Отбирают небольшую порцию анализируемого раствора (8-10 капель), прибавляют к ней 1-2 капли раствора аммиака (2 моль/л), 2-3 капли этанола, 4-5 капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (~1 моль/л). Полученную смесь нагревают до кипения, отделяют центрифугированием образовавшийся осадок ортофосфата лития Li_3PO_4 и проверяют полноту отделения катионов лития прибавлением в центрифугат раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (при полном удалении катионов лития не должен появляться осадок - раствор остается прозрачным).

Удаление катионов аммония. Катионы аммония можно удалить из раствора, полученного после отделения катионов лития, различными способами: термическим разложением, кипячением раствора с щелочами, связыванием в растворе в гексаметиленetetрамин (уротропин) при реакции с формальдегидом.

Удаление катионов аммония термическим разложением. Сущность метода охарактеризована в гл. 12 (см. раздел 12.2.1). Ниже дается несколько модифицированная версия метода.

Центрифугат после удаления катионов лития выпаривают досуха в фарфоровой чашке, к сухому остатку прибавляют 1-2 капли концентрированной азотной кислоты HNO_3 и прокаливают полученную массу. При этой операции разрушаются и удаляются ионы аммония. Полноту их удаления проверяют реактивом Несслера на предметном стекле: при прибавлении крупинки прокаленного остатка к капле реактива Несслера не должно наблюдаться образование красноватого осадка.

Прокаленный остаток растворяют в нескольких каплях дистиллированной воды, выдерживают около 15 мин, при необходимости - центрифугируют и в центрифугате открывают катионы натрия и калия.

Удаление катионов аммония кипячением щелочных растворов. Этот метод описан в гл. 12 (см. 12.2.1).

Удаление катионов аммония реакцией с формальдегидом. Сущность метода состоит в том, что катионы аммония в щелочной среде реагируют с формальдегидом HCHO с образованием гексаметилентетрамина (уротропина) $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, который не мешает открытию катионов натрия и калия. Реакция протекает по схеме:



Для проведения реакции к 3-4 каплям центрифугата, полученного после удаления катионов лития, приливают столько же 40% раствора формальдегида и 1 каплю фенолфталеина (индикатор). Смесь обрабатывают раствором соды Na_2CO_3 до появления красной окраски раствора ($\text{pH} > 9$), нагревают 1-2 мин, охлаждают, подкисляют уксусной кислотой до исчезновения красной окраски. В полученном растворе открывают катионы калия.

Если вместо соды Na_2CO_3 прибавлять раствор поташа K_2CO_3 , то в полученном растворе открывают катионы натрия.

Открытие катионов натрия и калия. В отдельной части (1-2 капли) центрифугата, полученного после удаления катионов аммония (термическим разложением) открывают катионы натрия микрокристаллоскопической реакцией с цинкуранилацетатом в уксуснокислой среде (выделяется желтый осадок состава $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, образующий кристаллы правильной тетраэдрической и октаэдрической

формы, хорошо видимые под микроскопом уже при восьмикратном увеличении) и реакцией (также микрокристаллоскопической) с гексагидроксостибатом(V) калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ - выделяется белый осадок гексагидроксостибата(V) натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, который образует кристаллы характерной формы, отчетливо видимые под микроскопом.

В оставшейся части центрифугата открывают катионы калия реакциями с гексанитрокобальтатом(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (в нейтральной или уксуснокислой среде образуется желтый осадок комплексной соли состава $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, а также с гексанитрокупратом(II) натрия и свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ - в нейтральной или уксуснокислой среде выделяются коричневые или черные кубические кристаллы комплексной соли состава $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$, хорошо видимые под микроскопом.

13.2.2. Анализ смеси катионов второй аналитической группы:

Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}

Анализ проводят, как описано выше в гл. 12 (см. раздел 12.2.5).

13.2.3. Анализ смеси катионов третьей аналитической группы:

Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

Пусть для анализа взят раствор, содержащий смесь растворимых солей катионов третьей группы. Требуется разделить эти катионы и открыть каждый из них.

Схема анализа состоит в следующем. Вначале открывают и отделяют катионы бария в виде хромата бария BaCrO_4 в присутствии ацетатионов. Катионы кальция и стронция в этих условиях осадки хроматов не образуют.

В отдельных пробах раствора, оставшегося после отделения катионов бария, открывают катионы стронция (реакцией с гипсовой водой - насыщенным водным раствором сульфата кальция) и кальция (реакциями с гексацианоферратом(II) калия и с оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$).

При необходимости разделяют также катионы кальция и стронция, прибавляя к раствору, содержащему эти катионы, раствор сульфата аммония. В осадок выпадает сульфат стронция SrSO_4 , а катионы кальция остаются в растворе, связываясь в растворимый комплекс

$[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$. Осадок сульфата стронция отделяют от раствора центрифугированием и открывают в нем (после перевода сульфата в карбонат стронция кипячением с содой с последующим растворением осадка в уксусной кислоте) катионы стронция, а в растворе - катионы кальция.

Открытие и удаление катионов бария Ba^{2+} . К 5-7 каплям анализируемого раствора прибавляют 5 капель раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и столько же капель раствора ацетата натрия CH_3COONa . В присутствии катионов бария выпадает желтый кристаллический осадок хромата бария BaCrO_4 .

Если таким путем доказано наличие в растворе катионов бария, то их удаляют из всего раствора, прибавляя ацетат натрия и избыток дихромата калия до полного осаждения хромата бария (до тех пор, пока при прибавлении очередной капли раствора дихромата калия не будет наблюдаться образование мути BaCrO_4). Удаление катионов бария проводят для того, чтобы устранить их мешающее действие при последующем открытии катионов кальция и стронция.

Удаление дихромат-ионов. После осаждения хромата бария смесь центрифугируют и отделяют раствор от осадка. В растворе могут содержаться катионы кальция и стронция. В нем же присутствуют и дихромат-ионы, введенные на предыдущей стадии анализа. Для отделения катионов кальция и стронция от дихромат-ионов к раствору прибавляют раствор карбоната натрия до перехода окраски из желто-оранжевой в желтую. При этом выпадает осадок карбонатов кальция и стронция, который отделяют от раствора центрифугированием. Осадок карбонатов промывают дистиллированной водой и обрабатывают водным 2 моль/л раствором уксусной кислоты до его полного растворения.

Открытие катионов стронция Sr^{2+} . Катионы стронция открывают в отдельной порции раствора реакцией с гипсовой водой при нагревании. Для этого к небольшому объему раствора прибавляют несколько капель гипсовой воды, нагревают на водяной бане и оставляют на несколько минут. Появление белого осадка сульфата стронция (помутнение раствора) указывает на присутствие катионов стронция в растворе.

Открытие катионов кальция Ca^{2+} . Если катионы стронция присутствуют в растворе, то катионы кальция открывают реакцией с гексацианоферратом(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутствии хлорида аммония NH_4Cl - образуется белый осадок гексацианоферрата(II)

аммония и кальция $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Катионы стронция не мешают открытию катионов кальция с помощью этой реакции. Если же катионы стронция отсутствуют в растворе, то катионы кальция открывают также и реакцией с оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ - образуется белый осадок оксалата кальция CaC_2O_4 нерастворимый в уксусной кислоте.

Катионы стронция и бария мешают открытию катионов кальция этой реакцией, поскольку также образуют белые осадки оксалатов стронция SrC_2O_4 и бария

BaC₂O₄ (первый из них частично растворим в уксусной кислоте, второй - растворяется в ней при нагревании).

13.2.4. Анализ смеси катионов четвертой аналитической группы:

Zn²⁺, Al³⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, As³⁺, As⁵⁺, Cr³⁺

Анализ раствора, содержащего смесь всех катионов четвертой аналитической группы, ведут обычно по следующей схеме.

Вначале проводят предварительные испытания: в отдельных небольших пробах (несколько капель) анализируемого раствора дробным методом открывают катионы, присутствующие в растворе, учитывая мешающее действие отдельных катионов друг на друга. Часто этим ограничиваются. При необходимости проводят систематический анализ, как описано далее.

Предварительные испытания. *Открытие катионов алюминия Al³⁺*. Катионы алюминия открывают капельным методом реакцией с ализарином. Открытию катионов алюминия с помощью этой реакции мешают катионы хрома, цинка, олова. Поэтому капельную реакцию с ализарином обычно проводят на фильтровальной бумаге, пропитанной раствором гексацианоферрата(II) калия K₄[Fe(CN)₆]. Мешающие катионы связываются в соответствующие малорастворимые гексацианоферраты(II) и образуют на бумаге темное пятно, а катионы алюминия перемещаются с водным раствором к периферии пятна, где при последующей реакции с ализарином в парах аммиака образуют комплекс с ализарином розового цвета - бумага окрашивается в розово-красный цвет.

Для проведения реакции 2-3 капли анализируемого раствора наносят в центр листа фильтровальной бумаги, пропитанной раствором гексацианоферрата(II) калия. Лист выдерживают в парах аммиака. Мешающие катионы дают темное пятно смеси гексацианоферратов(II), а катионы алюминия образуют гидроксид алюминия Al(OH)₃. На влажное пятно наносят 1-2 капли раствора ализарина и снова выдерживают бумагу над парами аммиака. Образуется розовый комплекс алюминия с ализарином. Пятно смачивают несколькими каплями уксусной кислоты (2 моль/л) и дают возможность растворителю самопроизвольно (за счет действия капиллярных сил) переместиться от центра пятна к периферии. Вместе с растворителем перемещаются катионы алюминия, образующие комплекс алюминия с ализарином, окрашивающий периферийный участок бумаги в розово-красный цвет на слабо-фиолетовом фоне (цвет ализарина). При высушивании бумаги фиолетовый фон свободного ализарина исчезает, а розово-красная окраска комплекса остается, поскольку комплекс устойчив в уксуснокислой среде.

Открытие катионов хрома(III) Cr³⁺. Катионы Cr³⁺ предварительно открывают, окисляя их пероксидом водорода до хромат-ионов CrO₄²⁻ в присутствии щелочи. Если при прибавлении к пробе анализируемого раствора нескольких капель пероксида водорода и щелочи раствор окрашивается в желтый цвет, то это указывает на присутствие катионов Cr³⁺, которые окислились до хромат-ионов, придающих раствору желтую окраску.

Для дальнейшего подтверждения наличия катионов Cr³⁺ проводят реакцию образования надхромовой кислоты H₂CrO₆. Для этого к отдельной порции раствора (5-6 капель) прибавляют по 3-4 капли 3%-го раствора пероксида водорода и 2 моль/л раствора гидроксида натрия. Смесь нагревают несколько минут на водяной бане, охлаждают до комнатной температуры, прибавляют еще ~5 капель раствора пероксида водорода той же концентрации, ~0,5 мл смеси амилового спирта и эфира (экстрагент). Тщательно перемешивают полученную смесь двух жидких фаз (верхняя органическая и нижняя водная) и медленно прибавляют к ней ~5 капель серной кислоты (1 моль/л). Если органический слой окрашивается в интенсивный синий цвет, то это указывает на присутствие надхромовой кислоты H₂CrO₆ в органической фазе.

Открытие олова(II). Присутствие олова(II) доказывают реакциями с солью висмута(III) в щелочной среде и с солью ртути(II).

При реакции олова(II) с солью висмута(III) последний восстанавливается до металлического висмута, выпадающего в виде черного осадка. При реакции олова(II) с солью ртути(II) происходит восстановление ртути(II) вначале до ртути(I), а затем - до металлической ртути. При этом олово(II) окисляется до олова(IV).

Для проведения первой реакции к 3-5 каплям анализируемого раствора медленно прибавляют раствор 2 моль/л гидроксида натрия до сильно щелочной реакции и затем 1-2 капли раствора нитрата висмута(III) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. В присутствии олова(II) появляется черный осадок металлического висмута.

Для проведения второй реакции к нескольким каплям анализируемого раствора прибавляют 2-3 капли раствора хлорида ртути(II) HgCl_2 . В присутствии олова(II) вначале происходит восстановление ртути(II) до ртути(I) и выделяется белый осадок каломели Hg_2Cl_2 , постепенно чернеющий вследствие образования тонкодисперсной металлической ртути при дальнейшем восстановлении ртути(I) оловом(II) до металлической ртути.

Открытие катионов цинка Zn^{2+} . Катионы цинка открывают реакцией с сульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ по выпадению белого осадка сульфида цинка ZnS . Открытию катионов цинка этой реакцией мешает олово(II), образующее черный осадок сульфида олова(II) SnS . Поэтому если олово(II) присутствует в растворе, то его предварительно окисляют пероксидом водорода до олова(IV) в щелочной среде, после чего открывают катионы цинка.

Для проведения реакции к ~0,5 мл анализируемого раствора прибавляют ~10 капель раствора пероксида водорода и ~10 капель концентрированного раствора гидроксида натрия. Полученный раствор кипятят 1-2 мин, охлаждают до комнатной температуры и прибавляют к нему 2-3 капли раствора сульфида аммония. В присутствии катионов цинка образуется белый осадок сульфида цинка ZnS .

Если олово(II) отсутствует в анализируемом растворе, то реакцию проводят в уксуснокислой среде, поскольку в данной среде остальные катионы четвертой группы не мешают открытию катионов цинка. В этом случае к ~0,5 мл анализируемого раствора прибавляют по каплям 2 моль/л раствор гидроксида натрия до сильнощелочной реакции. К образовавшемуся раствору прибавляют 2 моль/л раствор уксусной кислоты до кислой реакции (по лакмусу), после чего - несколько капель раствора сульфида аммония. В присутствии катионов цинка выпадает белый осадок сульфида цинка.

Иногда рекомендуют открывать катионы цинка также реакцией с дитизоном - образуется дитизонатный комплекс цинка красного цвета. Однако целый ряд катионов также образует дитизонатные комплексы, что необходимо учитывать при проведении реакции.

Открытие мышьяка. Мышьяк открывают реакциями с сероводородной водой (или сульфидом аммония), с нитратом серебра и с молибдатом аммония.

Действие сероводородной воды или раствора сульфида аммония на кислые растворы, содержащие мышьяк(III) или мышьяк(V), приводит к образованию сульфидов As_2S_3 и As_2S_5 желтого цвета. Сульфиды остальных катионов четвертой группы растворимы в растворах минеральных кислот.

К нескольким каплям анализируемого раствора, подкисленного раствором хлороводородной кислоты, прибавляют 2-3 капли сероводородной воды или раствора сульфида аммония. В присутствии мышьяка(III) или мышьяка(V) выделяется желтый осадок.

С нитратом серебра AgNO_3 арсенит-ионы AsO_3^{3-} образуют желтый аморфный осадок Ag_3AsO_3 , а арсенат-ионы AsO_4^{3-} - аморфный осадок Ag_3AsO_4 шоколадного цвета. Оба осадка растворимы в азотной кислоте и в концентрированном растворе аммиака.

Для проведения реакции к 3-5 каплям анализируемого раствора прибавляют по каплям раствор нитрата серебра до выделения осадка.

С молибдатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотнокислой среде арсенатионы образуют желтый осадок аммонийной соли мышьяковомолибденовой гетерополиокислоты $(\text{NH}_4)_3[\text{AsO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$.

Для проведения реакции несколько капель анализируемого раствора выпаривают досуха в микротигле. К остатку прибавляют ~3 капли концентрированной азотной кислоты и упаривают смесь до влажного состояния остатка. К последнему прибавляют ~5 капель раствора молибдата аммония, перемешивают смесь и центрифугируют. В присутствии мышьяка(V) образуется желтый кристаллический осадок.

Систематический ход анализа. Систематический анализ смеси катионов четвертой аналитической группы - их разделение и последующее открытие - проводят следующим образом.

Вначале анализируемый раствор обрабатывают избытком группового реагента - раствором щелочи NaOH в присутствии пероксида водорода H_2O_2 при нагревании. Хром(III) переходит в хром(VI), олово(II) - в олово(IV), мышьяк(III) - в мышьяк(V). Выпавшие осадки гидроксидов растворяются в избытке группового реагента. Избыток пероксида водорода удаляют кипячением. Получают щелочной раствор, содержащий $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, AsO_4^{3-} и CrO_4^{2-} .

Затем катионы алюминия и олово(IV) отделяют в виде осадка гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$ действием кристаллического хлорида аммония NH_4Cl при частичном упаривании раствора. Осадок отделяют. В растворе остаются $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, AsO_4^{3-} и CrO_4^{2-} .

Осадок гидроксидов алюминия и олова(IV) растворяют в хлороводородной кислоте и в растворе открывают катионы алюминия - реакцией с ализарином и олово(IV) - реакциями с солями висмута(III) и ртути(II) после восстановления металлическим железом олова(IV) до олова(II).

В растворе, полученном после отделения осадка гидроксидов алюминия и олова(IV), открывают катионы цинка, мышьяк(V) и хром(VI) дробным методом, используя реакции, описанные выше (см. «Предварительные испытания»). Для контроля мышьяк(V) иногда открывают также реакцией с магниезальной смесью - по образованию белого кристаллического осадка $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$.

При другом варианте окончания анализа из раствора (после отделения осадка гидроксидов алюминия и олова(IV)) действием концентрированного раствора соды Na_2CO_3 отделяют катионы цинка в виде белого осадка оксикарбоната цинка $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$, который затем растворяют в хлороводородной кислоте и открывают в растворе катионы Zn^{2+} . Хромат-ионы CrO_4^{2-} и арсенат-ионы AsO_4^{3-} открывают (после отделения осадка $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$) дробным методом реакциями, описанными выше (см. «Предварительные испытания»).

Методика анализа. К 10-15 каплям анализируемого раствора, содержащего смесь катионов четвертой аналитической группы, в фарфоровой чашке прибавляют 3-5 капель 3%-го раствора пероксида водорода и 20%-й раствор гидроксида натрия при нагревании до полного растворения выпавшего осадка гидроксидов. Раствор кипятят непродолжительное время для полного удаления избытка пероксида водорода. При наличии в исходном растворе катионов хрома(III) Cr^{3+} получают раствор, окрашенный в желтый цвет за счет образования хромат-ионов CrO_4^{2-} .

К образовавшемуся раствору прибавляют малыми порциями кристаллы хлорида аммония и упаривают раствор до небольшого объема. Выпадает белый осадок гидроксидов алюминия и олова(IV), который отделяют центрифугированием от желтого раствора. Этот осадок промывают 2-3 раза холодной водой, отделяют от промывных вод центрифугированием и растворяют в небольшом объеме горячего раствора (2 моль/л) хлороводородной кислоты. В отдельных пробах полученного солянокислого раствора открывают катионы алюминия реакцией с ализарином (см. выше «Предварительные испытания») и олово.

При открытии олова вначале олово(IV) переводят в олово(II) восстановлением металлическим железом. Для этого к нескольким каплям солянокислого раствора прибавляют кусочек железной стружки или немного железных опилок. Через 2-3 мин удаляют остатки металлического железа и к раствору прибавляют несколько капель раствора хлорида ртути(II) HgCl_2 . В присутствии олова(II) образуется вначале белый осадок каломели Hg_2Cl_2 , который затем темнеет за счет выделения металлической ртути в тонкодисперсном состоянии.

Для контроля олово(II) открывают также реакцией с нитратом висмута(III) (см. выше «Предварительные испытания»).

Желтый раствор, полученный после отделения катионов алюминия и олова(IV), анализируют по одному из двух вариантов.

При первом варианте в отдельных пробах этого раствора (несколько капель) открывают катионы цинка, хром и мышьяк дробным методом, как было описано выше (см. «Предварительные испытания»).

Мышьяк(V) - арсенат-ионы AsO_4^{3-} - иногда открывают также реакцией с магниезиальной смесью. Для этого в пробирку вносят 3-5 капель раствора и столько же раствора магниезиальной смеси (раствор сульфата магния MgSO_4 , аммиака и хлорида аммония). Пробирку встряхивают. Для ускорения образования осадка протирают стенки пробирки стеклянной палочкой. Образуется белый кристаллический осадок магнийаммонийарсената $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$.

При втором варианте к желтому раствору, образовавшемуся после отделения гидроксидов алюминия и олова(IV), прибавляют концентрированный раствор соды Na_2CO_3 и нагревают смесь до полного удаления аммиака. Выпавший белый осадок оксикарбоната цинка $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ отделяют центрифугированием и растворяют в небольшом количестве 2 моль/л раствора хлороводородной кислоты. В полученном солянокислом растворе открывают катионы цинка реакцией с сульфидом аммония (см. выше «Предварительные испытания») и - для контроля - с дитизоном.

В последнем случае к 5-10 каплям раствора в пробирке прибавляют ~5 капель раствора дитизона в хлороформе и встряхивают пробирку. Органический слой окрашивается в красный цвет вследствие образования дитизонатного комплекса цинка, экстрагирующегося из водной фазы в органическую.

В отдельной пробе раствора, оставшегося после отделения катионов цинка, открывают арсенат-ионы реакцией с магниезиальной смесью (см. выше) или другими реакциями (см. «Предварительные испытания»), а также хромат-ионы, как было описано ранее (см. «Предварительные испытания»). Если раствор окрашен в желтый цвет, то это само по себе указывает на присутствие хромат-ионов.

13.2.5. Анализ смеси катионов пятой аналитической группы:

Mg^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}

Анализ раствора, содержащего смесь катионов пятой аналитической группы, чаще всего проводят по следующей схеме.

Вначале в предварительных испытаниях дробным методом в отдельных пробах анализируемого раствора открывают катионы железа(II) Fe^{2+} и железа(III) Fe^{3+} . Катионы железа(II) открывают реакцией с гексацианоферратом(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ по образованию синего осадка турнбулевой сини. Если цвет осадка иной, то это свидетельствует об отсутствии катионов Fe^{2+} .

Катионы железа(III) открывают реакцией с гексацианоферратом(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (образуется синий осадок берлинской лазури), а также реакцией с тиоцианатом аммония NH_4NCS или калия KNCS - наблюдается окрашивание раствора в красный цвет вследствие образования тиоцианатных комплексов железа(III) состава $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ ($n = 1-6$), имеющих красную окраску.

Иногда (но не всегда) в предварительных испытаниях открывают также катионы марганца(II) Mn^{2+} - реакцией с висмутатом натрия NaBiO_3 , катионы висмута(III) - реакцией с солями олова(II) в щелочной среде, а также сурьму(III) и сурьму(V) - реакцией с металлическим железом.

После предварительных испытаний проводят систематический анализ в соответствии с одним из следующих двух вариантов.

Первый вариант. Действием раствора 2 моль/л азотной кислоты при нагревании отделяют сурьму в виде осадка метасурьмяной кислоты HSbO_3 . Осадок отделяют, растворяют в концентрированном растворе хлороводородной кислоты и открывают сурьму реакцией с металлическим железом - выделяются черные хлопья свободной сурьмы.

Оставшийся раствор, содержащий катионы магния Mg^{2+} , марганца(II), железа(III) и висмут(III), обрабатывают смесью раство-

ров щелочи NaOH (6 моль/л) и 3%-го пероксида водорода и кипятят для удаления избытка пероксида водорода. Получают осадок гидроксидов $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который отделяют и обрабатывают раствором 2 моль/л азотной кислоты. В раствор переходят катионы Fe^{3+} , Mg^{2+} и висмут(III), а в осадке остается $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Последний отделяют центрифугированием, растворяют в смеси азотной кислоты с пероксидом водорода при нагревании и в полученном растворе открывают марганец реакцией с диоксидом свинца PbO_2 - раствор окрашивается в малиновый цвет вследствие образования перманганат-ионов MnO_4^- .

Раствор, полученный после отделения осадка $\text{MnO}(\text{OH})_2$, обрабатывают 2 моль/л раствором аммиака до щелочной реакции среды и прибавляют кристаллический хлорид аммония NH_4Cl . Выпадают осадки гидроксидов железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и висмута(III) $\text{Bi}(\text{OH})_3$, а катионы магния Mg^{2+} остаются в растворе, в пробе которого их открывают в виде магнийаммонийфосфата NH_4MgPO_4 .

Осадок гидроксидов железа(III) и висмута(III) отделяют центрифугированием, растворяют в 2 моль/л азотной кислоте и в пробе полученного раствора открывают висмут реакцией с солью олова(II) - выделяется черный осадок металлического висмута.

Железо было открыто в предварительных испытаниях. При необходимости катионы Fe^{3+} открывают реакцией с тиоцианат-ионами - проба раствора окрашивается в красный цвет.

Второй вариант. Анализируемый раствор разбавляют пятикратным объемом дистиллированной воды и добавляют несколько капель раствора хлорида натрия. Сурьма(III), сурьма(V), висмут(III) подвергаются гидролизу, в результате чего образуются осадки оксохлоридов состава SbOCl , SbO_2Cl , BiOCl . Катионы магния, марганца, железа и оставшаяся часть сурьмы(III), сурьмы(V), висмута(III) остаются в растворе.

Осадок смеси оксохлоридов сурьмы и висмута обрабатывают раствором винной кислоты. Оксохлориды сурьмы растворяются, а оксохлорид висмута(III) остается в осадке. В пробах полученного раствора сурьму открывают реакциями с родамином Б (образуется продукт красного цвета) и с тиосульфатом натрия (образуется красный осадок оксосульфида сурьмы Sb_2OS_2).

Осадок оксохлорида висмута(III) отделяют, растворяют в разбавленной азотной кислоте (1:1) при нагревании и в полученном растворе открывают висмут(III) реакциями с иодидом калия (выпадает черный осадок иодида висмута, растворимый в избытке раствора иодида

калия) и солями олова(II) в щелочной среде (образуется черный осадок металлического висмута).

К раствору, полученному после отделения оксохлоридов сурьмы и висмута, прибавляют 2 моль/л раствор гидроксида натрия NaOH , 3%-й раствор пероксида водорода и нагревают смесь. Выпадают осадки гидроксидов $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с примесью HSbO_3 и $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Осадок промывают дистиллированной водой, прибавляют к нему небольшое количество концентрированного раствора хлорида аммония NH_4Cl . Гидроксид магния растворяется. В пробе полученного раствора открывают катионы Mg^{2+} по образованию магнийаммонийфосфата NH_4MgPO_4 .

Оставшийся осадок (после отделения катионов магния) растворяют в 2 моль/л хлороводородной кислоте. В раствор переходят катионы Fe^{3+} и Bi^{3+} , а в осадке остаются марганец и примеси HSbO_3 . Этот осадок обрабатывают 2 моль/л раствором азотной кислоты с добавлением пероксида водорода и в полученном растворе открывают катионы марганца Mn^{2+} реакцией с диоксидом свинца PbO_2 .

Катионы железа были открыты в предварительных испытаниях.

13.2.6. Анализ смеси катионов шестой аналитической группы:

Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

Шестая аналитическая группа катионов по кислотно-основной классификации содержит те же катионы, что и третья аналитическая группа по аммиачно-фосфатной классификации, за исключением того, что в последнюю входят катионы цинка Zn^{2+} , тогда как в шестую аналитическую группу катионов по кислотно-основной классификации они не включаются. Поэтому анализ обычно проводят по той же схеме, что и при анализе смеси катионов третьей аналитической группы по аммиачно-фосфатной классификации (см. раздел 12.2.3), исключая операции по отделению и открытию катионов цинка.

13.2.7. Анализ смеси катионов всех шести аналитических групп

В зависимости от того, что представляет собой анализируемый объект - водный раствор без осадка или водный раствор с осадком, - выбирают ту или иную схему систематического хода анализа.

А. Анализ раствора без осадка. Если анализируемый объект представляет собой водный раствор без осадка, то применяемая схема

анализа заключается в следующем (в конкретных случаях отдельные детали анализа могут быть различными).

Анализируемый раствор может быть окрашенным или бесцветным. По окраске раствора высказывают *предположения* о присутствии или отсутствии катионов, имеющих характерную окраску. Если, например, раствор прозрачный и бесцветный, то можно предположить, что он не содержит катионы Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Некоторые предварительные указания можно получить и на основании измерения значения pH раствора (например, с помощью универсальной индикаторной бумаги,

которая при разных значениях pH водного раствора окрашивается в различные цвета). Если значение pH раствора находится в пределах $\text{pH} = 2-4$ (и раствор не содержит осадка), то в нем отсутствуют олово(II), олово(IV), сурьма(III), сурьма(V), висмут(III), ртуть(II), железо(III), так как в противном случае их продукты гидролиза выделялись бы в форме осадков при указанных значениях pH раствора.

Анализируемый раствор обычно делят на три части. Одну часть используют для предварительных испытаний, другую - для проведения систематического анализа, третью - оставляют для контроля.

а) *Предварительные испытания.* В отдельных небольших порциях анализируемого раствора (объемом примерно по 0,3-0,5 мл) определяют наличие катионов II-VI аналитических групп действием групповых реагентов - водного раствора хлороводородной кислоты HCl, водного раствора серной кислоты H_2SO_4 , водного раствора гидроксида натрия NaOH в присутствии пероксида водорода H_2O_2 , водного 25%-го раствора аммиака. Обычно в отдельных порциях анализируемого раствора предварительно открывают также и некоторые индивидуальные катионы - железа Fe^{2+} и Fe^{3+} , хрома(III) Cr^{3+} , меди Cu^{2+} , катионы первой группы и другие действием различных реагентов.

Определив наличие катионов различных групп, приступают к разделению их с помощью групповых реагентов.

б) *Отделение и открытие катионов второй аналитической группы.* Если в растворе присутствуют катионы второй аналитической группы (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}), то их отделяют действием водного раствора хлороводородной кислоты в виде смеси осадков хлоридов AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 белого цвета, в которой затем открывают каждый из указанных катионов, как описано в гл. 12 (см. 12.2.5).

в) *Отделение и открытие катионов третьей аналитической группы.* Маточник, оставшийся после отделения от анализируемого раствора

осадков хлоридов катионов второй аналитической группы, медленно обрабатывают водным раствором серной кислоты (с добавлением этанола, если в растворе присутствуют катионы кальция). Выделяются белые осадки сульфатов катионов третьей аналитической группы - кальция CaSO_4 , стронция SrSO_4 , бария BaSO_4 , а также сульфат свинца PbSO_4 (катионы свинца Pb^{2+} были неполностью отделены на предыдущем этапе при обработке раствора хлороводородной кислотой, поскольку хлорид свинца заметно растворим в воде). Убеждаются в полноте осаждения катионов третьей группы (раствор не должен мутнеть при добавлении небольшого количества серной кислоты). Смесь центрифугируют, отделяют осадки сульфатов, а маточник оставляют для дальнейшего анализа.

К осадку сульфатов прибавляют *небольшое количество* водного 30%-го раствора ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ или натрия CH_3COONa при нагревании на водяной бане для удаления примесей сульфата свинца, который в этих условиях переходит в раствор. Операцию при необходимости повторяют до отрицательной реакции на катионы свинца (проба с дихроматом калия в отдельной порции раствора). В осадке остаются сульфаты кальция, стронция и бария, которые переводят в карбонаты (растворимые в кислотах) для того, чтобы затем растворить эти карбонаты в кислоте и получить раствор, в котором содержались бы катионы кальция, стронция и бария. В растворе открывают эти катионы, как описано выше (см. 13.2.3).

Для перевода сульфатов в карбонаты к осадку сульфатов кальция, стронция и бария прибавляют небольшое количество насыщенного водного раствора карбоната натрия (сода) Na_2CO_3 , смесь перемешивают и нагревают несколько минут на водяной бане. Сульфаты переходят в карбонаты. Однако однократной обработки обычно бывает

недостаточно. Поэтому смесь после нагревания центрифугируют, отделяют центрифугат и осадок снова обрабатывают насыщенным водным раствором соды, как описано выше. Снова центрифугируют смесь и отделяют центрифугат от осадка. Операцию обработки осадка раствором соды повторяют до отрицательной реакции на сульфат-ионы в центрифугате. Промывают осадок дистиллированной водой и к промывным водам прибавляют раствор хлорида бария. Если при этом не наблюдается образование мути (сульфата бария), то обработку осадка раствором соды прекращают, так как отсутствие сульфат-ионов свидетельствует о том, что сульфаты кальция, стронция и бария полностью перешли в карбонаты.

Оставшийся осадок уже карбонатов кальция, стронция и бария обрабатывают раствором уксусной кислоты (2 моль/л) при нагревании. Осадок растворяется. В полученном растворе затем открывают каждый катион третьей аналитической группы, как было описано в разделе 13.2.3.

г) *Предварительное открытие некоторых катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп.* Раствор, оставшийся после отделения катионов второй и третьей аналитических групп, может содержать катионы первой, четвертой, пятой и шестой аналитических групп по кислотно-основной классификации. Перед продолжением проведения дальнейшего систематического анализа можно предварительно открыть (хотя это делается не всегда) некоторые катионы в *отдельных небольших порциях этого или исходного раствора*, например: катионы железа(II) Fe^{2+} , железа(III) Fe^{3+} , хрома(III) Cr^{3+} , меди(II) Cu^{2+} , мышьяка(V), сурьмы, марганца(II) Mn^{2+} , кобальта(II) Co^{2+} , никеля(II) Ni^{2+} , ртути(II) Hg^{2+} , висмута(III) а также катионы первой аналитической группы.

Открытие катионов железа. Катионы железа(II) Fe^{2+} открывают реакцией с гексацианоферратом(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в кислой среде ($\text{pH} = 2-3$). В присутствии катионов Fe^{2+} образуется темно-синий осадок турнбулевой сини. Если цвет осадка иной, то это свидетельствует об отсутствии катионов железа(II).

Катионы железа(III) открывают реакцией с гексацианоферратом(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (также в кислой среде, $\text{pH} \sim 3$). При наличии в растворе катионов Fe^{3+} образуется темно-синий осадок берлинской лазури.

Открытие катионов хрома(III) Cr^{3+} . Катионы хрома(III) предварительно открывают, окисляя их пероксидом водорода до хромат-ионов в присутствии щелочи (см. раздел 13.2.4).

Открытие катионов меди(II) Cu^{2+} . Катионы меди(II) Cu^{2+} предварительно открывают в отдельной порции раствора реакцией с концентрированным раствором аммиака, при которой образуется аммиачный комплекс меди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ интенсивно синего цвета.

Если окраска раствора недостаточно характерна, то медь(II) вначале переводят в оксид меди, который затем растворяют в азотной кислоте. Для этого к небольшому количеству анализируемого раствора прибавляют раствор гидроксида натрия (2 моль/л). Выпадает осадок. Смесь нагревают несколько минут на водяной бане; при этом осадок чернеет вследствие образования оксида меди. Обрабатывают

смесь небольшим количеством раствора хлорида аммония (2 моль/л), перемешивают и центрифугируют. Осадок отделяют от центрифугата и прибавляют к нему (по каплям) небольшое количество 2 моль/л раствора азотной кислоты до растворения осадка. Оксид меди растворяется и катионы Cu^{2+} переходят в раствор. Полученный раствор обрабатывают водным 25%-м раствором аммиака. Образуется аммиачный комплекс меди - раствор принимает интенсивно синюю окраску.

Открытие мышьяка. Мышьяк(V) можно предварительно открыть реакцией с молибдатом аммония в присутствии азотной кислоты. При наличии арсенат-ионов AsO_4^{3-} ,

образуется желтый кристаллический осадок аммонийной соли мышьяковомолибденовой гетерополиоксикислоты $(\text{NH}_4)_3[\text{AsO}_4(\text{MoO}_3)_2]$.

Открытие сурьмы. Сурьму открывают в отдельной порции раствора в том случае, если исходный раствор без осадка имеет значение $\text{pH} < 1$.

К небольшому количеству (несколько капель) раствора прибавляют несколько капель водного раствора 2 моль/л азотной кислоты HNO_3 , столько же - 3%-го раствора пероксида водорода. Смесь нагревают на водяной бане. В этих условиях вся сурьма в растворе оказывается в состоянии высшей степени окисления - сурьма(V) - и выделяется из раствора в форме белого осадка сурьмяной кислоты H_3SbO_4 (формулу которой можно представить также в виде $\text{SbO}(\text{OH})_3$ или HSbO_3).

Смесь охлаждают и центрифугируют. Осадок отделяют от центрифугата и растворяют в концентрированной хлороводородной кислоте. При этом образуется растворимый хлоридный комплекс сурьмы(V) состава $[\text{SbCl}_6]^-$. Раствор разбавляют (примерно в 2 раза) дистиллированной водой и подтверждают присутствие в нем сурьмы(V) реакцией с сероводородной водой или сульфидом аммония (выделяется оранжевый осадок сульфида сурьмы Sb_2S_5), а также реакцией с органическими реагентами - метиловым фиолетовым или с родамином 6Ж. При реакциях комплексов $[\text{SbCl}_6]^-$ с указанными органическими реагентами образуются окрашенные ионные ассоциаты состава $\text{R}^+[\text{SbCl}_6]^-$, где R^+ - органический катион метилового фиолетового или родиамина 6Ж, которые экстрагируются из водной фазы бензолом. Экстракт окрашивается в фиолетовый (в случае метилового фиолетового) или розовый (в случае родиамина 6Ж) цвет.

Открытие катионов марганца(II). Эти катионы открывают в отдельной порции раствора реакцией окисления Mn^{2+} до перманганат-ионов MnO_4^- висмутатом натрия NaBiO_3 в азотнокислой

среде - наблюдается окрашивание раствора в малиново-фиолетовый цвет.

Открытие катионов кобальта(II) Co^{2+} . Если в растворе присутствуют катионы железа(III) Fe^{3+} и меди(II) Cu^{2+} , то катион Co^{2+} открывают капельной реакцией на полоске фильтровальной бумаги с 1-нитрозо-2-нафтолом (реактив Ильинского) в уксуснокислой среде - наблюдается возникновение окрашенной коричневой зоны вследствие образования комплекса кобальта (пурпурно-красного цвета в чистом виде) с органическим реагентом. Большие количества катионов меди(II) Cu^{2+} мешают определению.

При отсутствии в растворе катионов Fe^{3+} и Cu^{2+} кобальт(II) открывают реакцией с тиоцианатами аммония NH_4NCS или калия KNCS в присутствии изоамилового спирта (экстрагент) - наблюдается окрашивание органического слоя в ярко-синий цвет вследствие образования синего тиоцианатного комплекса $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, экстрагирующегося в органическую фазу.

Мешающее действие железа(III) и меди(II) можно устранить путем их восстановления до железа(II) и меди(I) хлоридом олова(II). Железо(III) также маскируют (устраняют его мешающее действие) добавлением фторида натрия NaF - образуется устойчивый бесцветный фторидный комплекс железа(III) состава $[\text{FeF}_6]^{3-}$, не мешающий, как и железо(II), определению кобальта(II).

Открытие катионов никеля(II) Ni^{2+} . Если в растворе отсутствуют катионы железа(II), то никель(II) открывают капельной реакцией с диметилглиоксимом (реактив Чугаева) в аммиачной среде на полоске фильтровальной бумаги - возникает окрашенная розовая зона вследствие образования комплекса никеля с диметилглиоксимом красного цвета.

Катионы железа(II), меди(II) и других металлов, образующих окрашенные аммиачные комплексы, мешают определению.

Открытие катионов ртути(II) Hg^{2+} . Катионы Hg^{2+} открывают реакцией с хлоридом олова(II) (точнее - с хлоридными комплексами $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ - наблюдается выпадение белого осадка каломели Hg_2Cl_2 , который темнеет вследствие выделения тонкодисперсной металлической ртути, образующейся при восстановлении Hg_2Cl_2 оловом(II).

Открытие катионов висмута(III) Bi^{3+} . Если в растворе отсутствуют катионы сурьмы и ртути(II), то висмут(III) открывают реакцией восстановления висмута(III) до металлического висмута оловом(II)

(точнее - комплексами $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^-$) - наблюдается образование черного осадка, содержащего металлический висмут.

д) *Отделение катионов четвертой аналитической группы от катионов пятой и шестой аналитических групп.* После предварительного открытия ряда катионов в отдельных порциях раствора (как описано выше), оставшегося в результате отделения катионов второй и третьей аналитических групп, из основной части этого раствора, содержащего катионы первой, четвертой, пятой и шестой аналитических групп, отделяют сурьму (если предварительные испытания показали ее наличие в растворе). Для этого к раствору прибавляют небольшие количества водного 2 моль/л раствора азотной кислоты и водного 3%-го раствора пероксида водорода, смесь нагревают несколько минут на кипящей водяной бане. В этих условиях вся сурьма переходит в сурьмяную кислоту HSbO_3 . Выпавший белый осадок сурьмяной кислоты отделяют центрифугированием, а раствор, уже не содержащий сурьмы, подвергают действию щелочи для отделения катионов четвертой аналитической группы.

К центрифугату медленно прибавляют водный 2 моль/л раствор гидроксида натрия до нейтральной реакции среды и затем - дополнительно избыток раствора гидроксида натрия и небольшое количество пероксида водорода. Нагревают смесь на кипящей водяной бане. В этих условиях катионы четвертой аналитической группы, образовавшие соответствующие растворимые гидроксокомплексы, остаются в растворе, а катионы пятой и шестой аналитических групп переходят в осадок (смесь гидроксидов и основных солей).

В случае присутствия в растворе катионов хрома(III) смесь продолжают нагревать до изменения цвета раствора из зеленого (цвет катионов Cr^{3+}) до желтого (цвет хромат-ионов CrO_4^{2-}). При этом весь хром(III) окисляется до хрома(VI). После нагревания (непрореагировавший пероксид водорода удаляется) смесь центрифугируют, осадок отделяют от центрифугата.

Осадок содержит катионы пятой и шестой аналитических групп, а щелочной центрифугат - катионы первой и четвертой аналитических групп.

В части центрифугата открывают катионы четвертой аналитической группы, как описано выше (см. 13.2.4).

е) *Разделение и открытие катионов пятой и шестой аналитических групп.* Полученный свежевыпавший осадок гидроксидов, гидратированных оксидов и основных солей катионов пятой и шестой

аналитических групп обрабатывают при нагревании раствором азотной кислоты (1:1) в присутствии пероксида водорода. В раствор переходят все катионы обеих групп, за исключением сурьмы, которая остается в осадке в форме метасурьмяной кислоты HSbO_3 . Этот осадок отделяют центрифугированием, растворяют в небольшом количестве концентрированной хлороводородной кислоты и в растворе открывают сурьму реакцией с родамином Б.

Азотнокислый раствор после отделения сурьмы нейтрализуют 1 моль/л раствором соды Na_2CO_3 до начала помутнения, прибавляют двух-трехкратный объем концентрированного раствора аммиака и нагревают до 40-50 °С. При этом катионы

шестой аналитической группы переходят в раствор в виде комплексных аммиаков состава



В осадке остаются гидроксиды катионов пятой группы.

Смесь центрифугируют. Центрифугат, содержащий катионы шестой аналитической группы, отделяют от осадка, содержащего катионы пятой аналитической группы. Центрифугат и осадок анализируют отдельно.

Осадок промывают 2 моль/л раствором аммиака, водой, растворяют в 2 моль/л растворе азотной кислоты и в полученном растворе открывают катионы пятой аналитической группы, как описано выше в разделе 13.2.5.

Аммиачный центрифугат, содержащий катионы шестой аналитической группы, нейтрализуют 1 моль/л раствором серной кислоты до слабокислой реакции и в полученном растворе открывают катионы шестой аналитической группы, как описано выше в разделах 13.2.6

и 12.2.3.

ж) *Открытие катионов первой аналитической группы.* Катионы первой аналитической группы, не имеющей группового реагента, обычно открывают дробным методом (см. 13.2.1) в отдельных небольших пробах исходного анализируемого раствора или раствора, полученного после отделения катионов второй и третьей аналитических групп.

Б. Анализ раствора с осадком. Если анализируемый объект представляет собой раствор с осадком, то вначале эту смесь центрифугируют, отделяют осадок от раствора и обе фазы анализируют отдельно.

Наличие осадка свидетельствует о возможности присутствия в нем хлоридов катионов второй аналитической группы, сульфатов катионов третьей и второй аналитических групп, продуктов гидролиза соединений олова, сурьмы, висмута, арсенатов и арсенитов.

Раствор, отделенный от осадка, анализируют так, как описано выше (см. «Анализ раствора без осадка»).

Осадок испытывают на растворимость в разбавленных растворах уксусной, хлороводородной, азотной кислот. Если он полностью растворяется в какой-то из этих кислот, то раствор, полученный после растворения осадка, либо присоединяют к центрифугату и анализируют далее вместе (что делают чаще всего), либо анализируют отдельно на присутствие тех или иных катионов.

Если осадок не растворяется в указанных разбавленных кислотах, то испытывают его растворимость в других растворителях - в более концентрированной (1:1) азотной кислоте, в водном растворе винной кислоты, в водном 30%-м растворе ацетата аммония.

В азотной кислоте (1:1) растворяются осадки оксохлорида висмута BiOCl хлорид свинца PbCl_2 , в водном растворе винной кислоты - оксохлориды сурьмы SbOCl и SbO_2Cl , в водном растворе ацетата аммония - осадок сульфата свинца. В пробах полученных растворов открывают соответствующие катионы характерными реакциями на эти катионы.

Если осадок нерастворим во всех вышеперечисленных растворителях, то это указывает на возможное присутствие в нем хлоридов катионов второй аналитической группы, сульфатов второй и третьей аналитических групп.

Систематический анализ осадка. Обрабатывают осадок горячей азотной кислотой и центрифугируют полученную смесь. В центрифугат переходят мышьяк(III), мышьяк(V),

висмут(III), которые открывают в отдельных пробах центрифугата характерными реакциями.

Отделенный от раствора осадок может содержать смесь хлоридов, оксохлоридов и сульфатов AgCl , Hg_2Cl_2 , PbSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , SbOCl , SbO_2Cl . Осадок обрабатывают кипящей дистиллированной водой. При этом растворяется хлорид свинца PbCl_2 . Катионы свинца Pb^{2+} открывают в пробе раствора реакциями на эти катионы.

Смесь центрифугируют (или фильтруют), осадок отделяют, промывают горячей водой до отрицательной реакции на катионы свинца Pb^{2+} (реакция с раствором хромата калия) и прибавляют к нему концентрированный раствор аммиака. Хлорид серебра AgCl растворяется с образованием аммиачного комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Если в осадке присутствовал хлорид ртути(I) Hg_2Cl_2 , то при обработке аммиаком осадок чернеет вследствие выделения металлической ртути.

Раствор отделяют от осадка центрифугированием и открывают в нем катионы серебра Ag^+ реакциями на этот катион.

Осадок промывают дистиллированной водой и прибавляют к нему раствор винной кислоты при нагревании. В раствор переходит сурьма, которую открывают в пробах раствора реакциями на сурьму.

Остаток осадка обрабатывают последовательно порциями горячего 30%-го раствора ацетата аммония до полного растворения сульфата свинца PbSO_4 (отрицательная реакция с раствором хромата калия на катионы свинца Pb^{2+}). В осадке остаются сульфаты катионов третьей аналитической группы, которые переводят в карбонаты обработкой раствором соды (как было описано выше в разделе 13.2.7 при характеристике отделения и открытия катионов третьей аналитической группы), растворяют в уксусной кислоте и в полученном растворе открывают катионы кальция Ca^{2+} , стронция Sr^{2+} и бария Ba^{2+} , как было описано в разделе 13.2.3.

ГЛАВА 14. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ, ВТОРОЙ И ТРЕТЬЕЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Точно установленный факт значит гораздо больше, чем самое безупречное умозаключение.

Роберт Вильгельм Бунзен (1811-1899) - знаменитый немецкий химик

14.1. ВВЕДЕНИЕ

В состав многих лекарственных препаратов входят различные металлы, которые могут присутствовать в виде солей, оксидов, гидроксидов, комплексных, металлоорганических и других соединений. При контроле качества лекарственных препаратов требуется определение подлинности содержащихся в них компонентов, в том числе и катионов металлов, т.е. их идентификация. Для этого чаще всего анализируемую пробу переводят тем или иным способом в раствор и открывают катионы в этом растворе. Обычно лекарственный препарат содержит ограниченное число катионов металлов, причем заранее известно, какие катионы могут присутствовать в нем. Поэтому нет необходимости проводить систематический анализ катионов. Для их открытия используют аналитические реакции на эти катионы. Если соответствующие аналитические реакции включены в качестве обязательных или рекомендуемых в Государственные или Европейскую Фармакопеи, фармакопейные или временные

фармакопейные статьи, то такие реакции, как уже упоминалось ранее, называют *фармакопейными*.

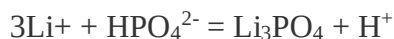
Почти для каждого катиона известно значительное число разнообразных аналитических реакций, однако обычно лишь немногие из них используют при анализе лекарственных средств. В связи с этим

ниже кратко охарактеризованы только те аналитические реакции катионов, которые либо наиболее часто применяются в анализе лекарственных средств, либо представляют интерес для такого применения. Последовательность описания аналитических реакций катионов выбрана в соответствии с их кислотно-основной классификацией.

Рассмотрены реакции только тех катионов, которые включены в кислотно-основную классификацию.

14.2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ ПО КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КЛАССИФИКАЦИИ: Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+

Аналитические реакции катиона лития Li^+ . *Реакция с двузамещенным гидрофосфатом натрия* Na_2HPO_4 . Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 в нейтральной или слабощелочной среде образует с катионами лития белый осадок фосфата (ортофосфата) лития Li_3PO_4 :

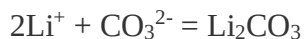


Для увеличения полноты осаждения при проведении реакции добавляют этанол, поскольку в водно-этанольной среде растворимость фосфата лития уменьшается. Фосфат лития растворим в растворах кислот и солей аммония. Реакцию проводят обычно в аммиачной среде для связывания выделяющихся ионов водорода. Предел обнаружения катионов лития данной реакцией составляет 5 мкг. Мешают все катионы, образующие нерастворимые (малорастворимые) в воде фосфаты.

Методика. В пробирку вносят ~10 капель раствора соли лития, прибавляют столько же капель концентрированного раствора аммиака, несколько капель этанола и ~15 капель раствора гидрофосфата натрия. Через ~5 мин выпадает белый мелкокристаллический осадок, растворимый в уксусной кислоте. Прибавление большого количества этанола следует избегать во избежание выделения осадка



Реакция с растворимыми карбонатами. Карбонат-ионы CO_3^{2-} осаждают из водных нейтральных, щелочных (но не кислых!) растворов солей лития белый осадок карбоната лития Li_2CO_3 :



Карбонат лития заметно растворим в воде, вследствие чего катионы лития осаждаются из раствора неполностью. Поэтому для проведения реакции используют концентрированные растворы солей лития и растворимых карбонатов. Реакцию предпочтительно проводить при нагревании, так как растворимость карбоната лития в воде *уменьшается* с ростом температуры. Карбонат лития растворяется в кислотах. Предел обнаружения ~500 мкг. Мешают все катионы, образующие малорастворимые в воде карбонаты.

Методика. В пробирку вносят несколько капель концентрированного раствора соли лития, прибавляют примерно столько же концентрированного раствора соды Na_2CO_3 (или поташа K_2CO_3) и нагревают смесь. Выпадает белый мелкокристаллический осадок карбоната лития Li_2CO_3 .

Реакция с растворимыми фторидами. Фторид-ионы F^- осаждают из водных растворов солей лития белый осадок малорастворимого в воде фторида лития LiF :



Растворимость фторида лития в воде уменьшается в присутствии аммиака. Предел обнаружения 50 мкг. Мешают катионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , также дающие осадки фторидов.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли лития, 1-2 капли концентрированного раствора аммиака и 4-5 капель раствора фторида аммония NH_4F . Смесь нагревают. Медленно выпадает аморфный осадок фторида лития. Осадок растворяется в уксусной кислоте.

Окрашивание пламени газовой горелки. Соли лития окрашивают пламя газовой горелки в карминово-красный цвет.

Методика. На платиновой или нихромовой проволочке (или на кончике графитового стержня) вносят в пламя газовой горелки несколько кристалликов хлорида лития $LiCl$. Пламя окрашивается в карминово-красный цвет. Если пламя окрашивается в желтый цвет из-за присутствия следов катионов натрия, то его рассматривают через синее стекло или индиговую призму - склянку специальной призматической формы, заполненную раствором красителя - индиго (синее стекло и раствор индиго поглощают желтые лучи).

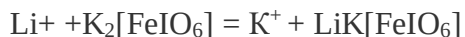
Флуоресцентная реакция с 8-оксихинолином. Катионы лития образуют в растворе с 8-оксихинолином C_9H_6NOH продукт реакции красного цвета (по-видимому, оксихинолинат лития C_9H_6NOLi), который в УФ-излучении флуоресцирует голубым светом.

Методика. Небольшое количество кристаллического хлорида лития $LiCl$ растворяют в ~5 каплях 95%-го этанола и прибавляют ~25 капель раствора, приготовленного из 2 ч. (по объему) 0,03%-го раствора 8-оксихинолина, 1 ч. 0,12%-го раствора KOH и 14 ч. 0,08%-го раствора уксусной кислоты. Смесь разбавляют до ~10 мл 95%-м этанолом. При облучении раствора УФ-светом наблюдается яркая голубая флуоресценция (свечение) раствора.

Если каплю смеси нанести на фильтровальную бумагу и облучить ее УФ-светом, то наблюдается свечение пятна.

Мешают катионы магния Mg^{2+} , которые можно замаскировать прибавлением раствора комплексона - ЭДТА.

Реакция с феррипериодатом калия. Катионы лития при реакции со свежеприготовленным раствором феррипериодата калия $K_2[FeIO_6]$ в присутствии KOH и $NaCl$ образуют бледно-желтый осадок феррипериодата лития и калия $LiK[FeIO_6]$:

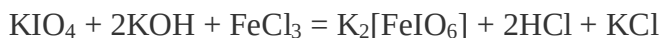


Реакция специфична и высокочувствительна для катионов лития. Предел обнаружения 0,05-0,35 мкг. Катионы щелочных и щелочноземельных металлов не мешают проведению реакции, за исключением *больших количеств* катионов натрия при температуре 90-100 °С, когда раствор мутнеет вследствие образования белых частиц периодата натрия $Na_2H_3IO_6$. Поэтому при проведении реакции раствор нагревают не выше 50 °С. Мешают катионы аммония и катионы ряда двухвалентных металлов. Последние удаляют из раствора в виде осадков оксихинолинов действием раствора 8-оксихинолина в присутствии KOH .

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида лития $LiCl$, 1-2 капли насыщенного раствора хлорида натрия и 2-3 капли свежеприготовленного раствора $K_2[FeIO_6]$. Пробирку нагревают (не выше 50 °С) и наблюдают вначале помутнение раствора, а затем образование желтого осадка.

Для приготовления реагента - раствора феррипериодата калия растворяют 2,3 г периодата калия KIO_4 в смеси 10 мл 2 моль/л раствора KOH и 40 мл воды. К раствору при помешивании прибавляют 12 мл 0,1 моль/л (2,7%-го) раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 0,2 моль/л растворе HCl . Доводят смесь до 100 мл раствором KOH (2 моль/л).

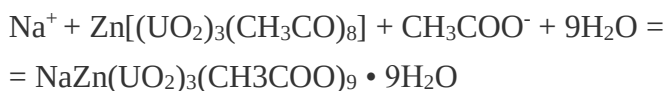
Реакция образования феррипериодата калия:



Некоторые другие реакции катионов лития. Катионы лития образуют со стеаратом аммония $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONH}_4$ малорастворимый осадок стеарата лития $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOLi}$, с цинкуранилацетатом $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ - желто-зеленый осадок $\text{LiZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, с гексагидроксостибатом калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ - белый осадок $\text{Li}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, с гексанитрокобальтатом(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ - желтый осадок $\text{Li}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Аналитические реакции катиона натрия Na^+ . Известно ограниченное число аналитических реакций катиона натрия.

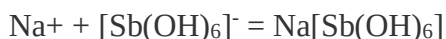
Микрорентгенофлуоресцентная реакция с цинкуранилацетатом (фармакопейная). Катионы натрия дают с цинкуранилацетатом $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ в уксуснокислом растворе желтый кристаллический осадок натрийцинкуранилацетата $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, нерастворимый в уксусной кислоте:



Натрийцинкуранилацетат образует кристаллы октаэдрической и тетраэдрической формы, хорошо различимые при рассмотрении под микроскопом в капле раствора. Предел обнаружения - около 0,8 мкг; реакция высокочувствительна. Мешают катионы Li^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} при их содержании более 5 мг в 1 мл раствора.

Методика. На предметное стекло наносят каплю раствора NaCl , слегка упаривают до начала образования белой каемки по краям капли и прибавляют каплю раствора цинкуранилацетата. Через 2-3 мин наблюдают под микроскопом образование желтых октаэдрических и тетраэдрических кристаллов.

Микрорентгенофлуоресцентная реакция с гексагидроксостибатом(V) калия. Катионы натрия образуют с гексагидроксостибатом(V) калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ в нейтральном ($\text{pH} \sim 7$) растворе белый мелкокристаллический осадок гексагидроксостибата(V) натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$:



Из разбавленных растворов осадок выпадает медленно или вообще не выпадает. В сильнощелочной среде осадок не образуется, а из сильно кислых растворов выделяется белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты HSbO_3 , который можно ошибочно принять

за осадок гексагидроксостибата натрия. Поэтому образование белого осадка само по себе еще недостаточно для вывода о присутствии катионов натрия; необходимо при рассмотрении под микроскопом убедиться в том, что этот осадок - кристаллический. Реакцию проводят на холоду.

В присутствии нитрат-ионов NO_3^- выделение осадка замедляется.

Реакция малочувствительна и удается лишь при больших концентрациях катионов натрия. Мешают катионы лития, аммония, магния.

Методика. На предметное стекло наносят каплю концентрированного раствора NaCl и одну каплю раствора гексагидроксостибата(V) калия. Через 3-5 мин наблюдают под микроскопом образование кристаллов.

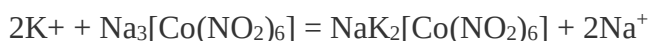
Окрашивание пламени газовой горелки соединениями натрия (фармакопейный тест). Соли и другие соединения натрия окрашивают пламя газовой горелки в желтый цвет. Реакция высокочувствительна. Открываемый минимум составляет $1 \cdot 10^{-4}$ мкг.

Методика. На кончике графитового стержня (или на нихромовой либо платиновой проволочке) вносят в пламя газовой горелки несколько кристалликов соли натрия (например, NaCl). Пламя окрашивается в ярко-желтый цвет. Окраска не исчезает в течение нескольких секунд.

Аналитические реакции катиона калия K^+ . Наиболее часто катионы калия открывают реакциями с гексанитрокобальтатом(III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$, с гексанитрокупратом(II) натрия и свинца $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$, с гидротартратом натрия $NaHC_4H_4O_6$ и по фиолетовому окрашиванию пламени газовой горелки.

Катионы аммония NH_4^+ , как правило, мешают открытию катионов калия, поэтому перед открытием катионов калия их необходимо предварительно удалить, если они присутствуют в анализируемом растворе.

Реакция с гексанитрокобальтатом(III) натрия (фармакопейная). Катионы калия в достаточно концентрированных растворах в уксуснокислой ($pH \sim 3$) или нейтральной среде образуют с растворимым в воде $Na_3[Co(NO_2)_6]$ желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата(III) натрия и калия $NaK_2[Co(NO_2)_6]$:



Из разбавленных растворов осадок выпадает медленно, при стоянии раствора. В сильноокислой среде образуется нестойкая, быстро

разлагающаяся кислота $H_3[Co(NO_2)_6]$. В щелочной среде выпадает бурый осадок гидроксида кобальта(III) $Co(OH)_3$.

Для проведения реакции используют *свежеприготовленный* водный раствор $Na_3[Co(NO_2)_6]$, так как со временем этот реагент разлагается. Потирание стеклянной палочкой стенок пробирки ускоряет формирование осадка ($NaK_2[Co(NO_2)_6]$ склонен к образованию пересыщенных растворов).

В присутствии катионов серебра Ag^+ выпадает еще менее растворимый осадок состава $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$, поэтому наличие катионов серебра в растворе повышает чувствительность реакции.

Предел обнаружения 4 мкг; предельное разбавление $13 \cdot 10^3$ мл/г. Мешают катионы Li^+ , NH_4^+ , также образующие желтые осадки.

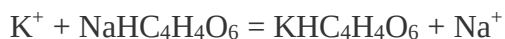
Методика. В пробирку вносят 2 капли концентрированного раствора соли калия и 2 капли свежеприготовленного концентрированного раствора $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Выпадает желтый осадок $NaK_2[Co(NO_2)_6]$. Если осадок не образуется, то потирают стенки пробирки стеклянной палочкой.

Микрориспаллоскопическая реакция с гексанитрокупратом(II) натрия и свинца. Катионы калия в нейтральной среде образуют с гексанитрокупратом(II) натрия и свинца $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ черные кристаллы гексанитрокупрата(II) калия и свинца $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ кубической формы, хорошо видимые под микроскопом:

$2K^+ + Na_2Pb[Cu(NO_2)_6] = K_2Pb[Cu(NO_2)_6] + 2Na^+$ Реакция высокочувствительна: открываемый минимум 0,15 мкг, предельное разбавление $6,6 \cdot 10^3$ мл/г. Мешают катионы NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , также дающие черный осадок с реактивом.

Методика. На предметное стекло наносят каплю раствора соли калия, осторожно упаривают над пламенем газовой горелки до образования белой каемки по краям капли, охлаждают до комнатной температуры и прибавляют каплю раствора $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$. Через 1-2 мин наблюдают под микроскопом образование в жидкости черных кубических кристаллов.

Реакция с гидротартратом натрия (фармакопейная). Катионы калия при реакции с гидротартратом натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (или с винной кислотой $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ в присутствии ацетата натрия CH_3COONa) в нейтральной среде образуют малорастворимый в воде гидротартрат калия $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, выпадающий в виде белого кристаллического осадка:



Образование осадка ускоряется при потирании стенок пробирки стеклянной палочкой.

Осадок растворяется в кислотах с образованием винной кислоты и в щелочах - с образованием средних тартратов, например, среднего тартрата калия $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Предел обнаружения 50 мкг, предельное разбавление $\sim 10^3$ мл/г. Мешают катионы NH_4^+ , образующие осадок состава $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, а также катионы Rb^+ , Cs^+ .

Реакцию можно проводить микрокристаллоскопически.

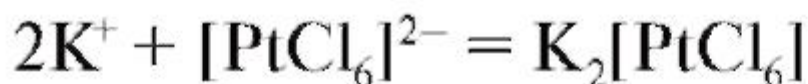
Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли калия, 2 капли раствора гидротартрата натрия и потирают стенки пробирки стеклянной палочкой. Через некоторое время выделяется белый кристаллический осадок.

Окрашивание пламени газовой горелки (фармакопейный тест). Соли и другие соединения калия при внесении их в пламя газовой горелки окрашивают его в фиолетовый цвет.

Методика. На кончике графитового стержня (или нихромовой либо платиновой проволоочки) вносят в пламя газовой горелки кристаллики хлорида калия (или другой соли калия). Наблюдается окрашивание пламени в фиолетовый цвет.

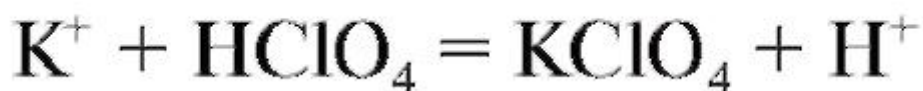
Другие аналитические реакции катионов калия.

С гексахлороплатинатом(IV) натрия $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ и соответствующей кислотой $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ катионы калия образуют желтый кристаллический осадок гексахлороплатината(IV) калия $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$:



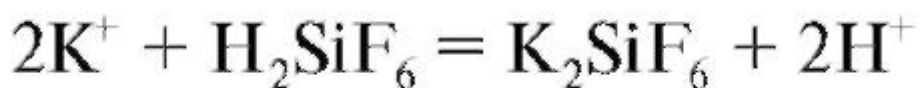
Предел обнаружения ~ 25 мкг. Мешают катионы NH_4^+ , также дающие желтый осадок гексахлороплатината аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$.

С хлорной кислотой HClO_4 катионы K^+ выделяют белый кристаллический осадок перхлората калия KClO_4 :



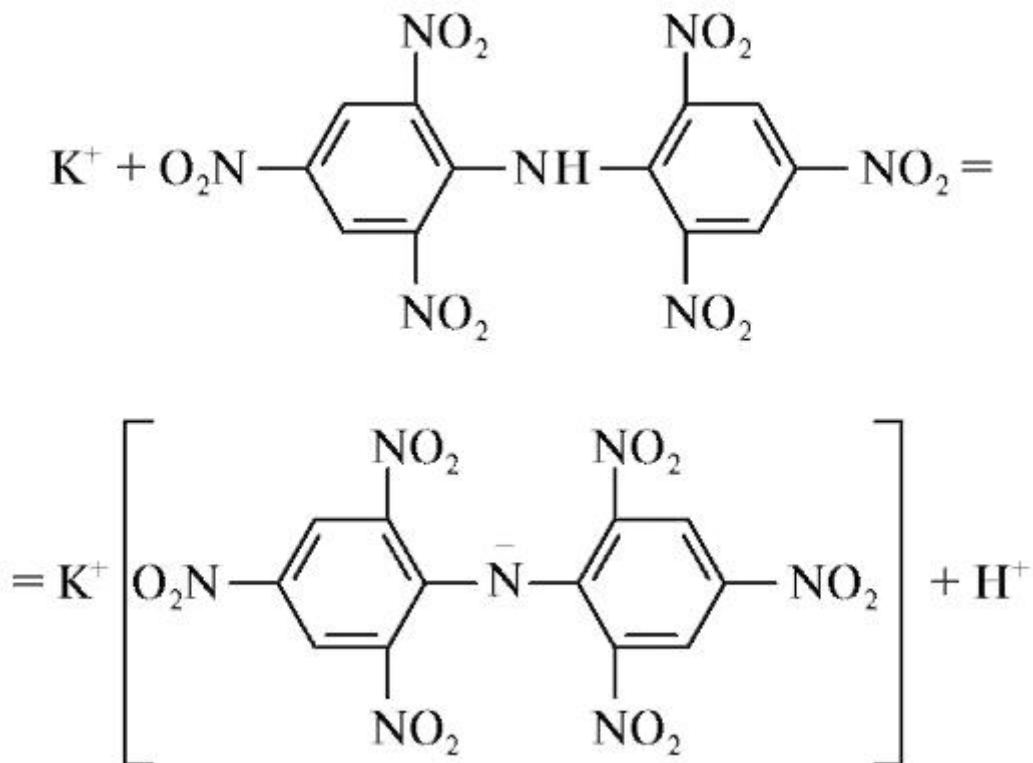
С кремнефтороводородной кислотой H_2SiF_6 в нейтральной среде катионы K^+ образуют студенистый осадок гексафторосиликата калия





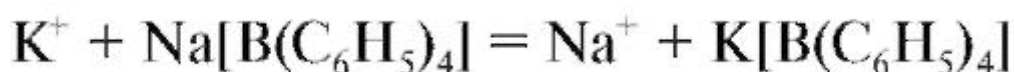
Катионы аммония не мешают этой реакции.

С дитикриламином катионы калия образуют красно-оранжевый осадок соли калия:



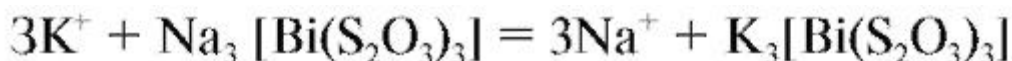
Мешают катионы аммония, также дающие осадок с дитикриламином. Катионы Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} не мешают открытию катионов калия.

С тетрафенилборатом натрия $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ катионы калия образуют белый мелкокристаллический осадок тетрафенилбората калия $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, нерастворимый в кислотах:



Реакция высокочувствительна. Предел обнаружения 1 мкг, предельное разбавление равно $5 \cdot 10^4$ мл/г. Мешают катионы аммония, также образующие осадок с реактивом.

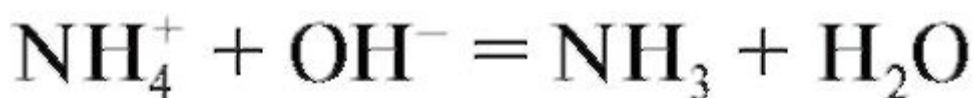
С тритиосульфатовисмутатом(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ катионы калия образуют в водно-этанольном растворе кристаллический осадок тритиосульфатовисмутата(III) калия $\text{K}_3[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$:



Реакция высокочувствительна. Мешают катионы NH_4^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

Аналитические реакции катиона аммония NH_4^+ . Реакция разложения солей аммония щелочами (фармакопейная). Соли аммония в растворах

щелочей разлагаются с выделением газообразного аммиака:



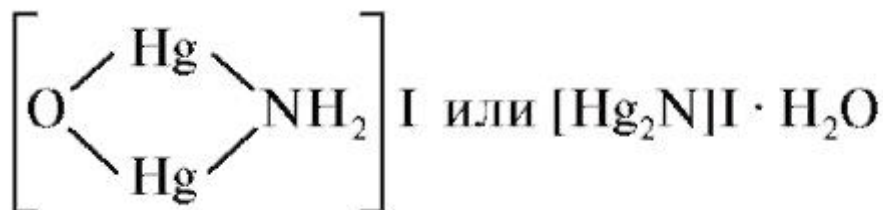
Выделяющийся газообразный аммиак обнаруживают с помощью влажной красной лакмусовой бумаги (синее в парах аммиака), влажной фенолфталеиновой бумаги (окрашивается в малиновый цвет в парах аммиака) или стеклянной палочки, кончик которой смочен концентрированной хлороводородной кислотой - в парах аммиака наблюдается образование белого дыма хлорида аммония:



Реакция специфична и высокочувствительна: предел обнаружения равен 0,01 мкг, предельная концентрация $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ г/мл, предельное разбавление $\sim 5 \cdot 10^6$ мл/г.

Методика. В пробирку вносят 8-10 капель раствора соли аммония, прибавляют такой же объем раствора NaOH и осторожно нагревают раствор, не допуская его кипения и разбрызгивания. раствором помещают влажную красную лакмусовую бумагу, не касаясь ею стенок пробирки во избежание попадания на бумагу капелек щелочного раствора. Выделяющиеся пары аммиака окрашивают красную лакмусовую бумагу в синий цвет.

Реакция с реактивом Несслера - смесью раствора тетраиодомерурата(II) калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ с KOH (фармакопейная). Катионы аммония образуют с реактивом Несслера аморфный красно-бурый осадок. Чаще всего состав этого осадка описывают формулами



Реакцию

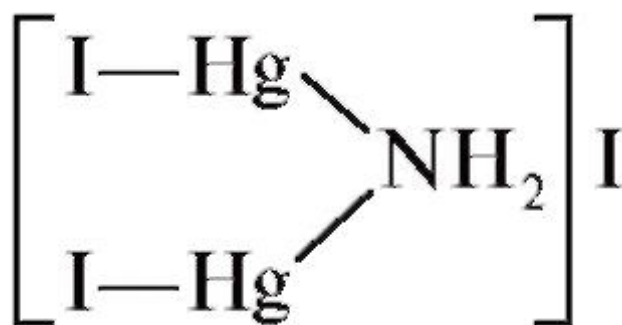
можно

представить

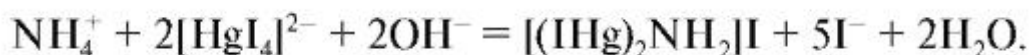


Иногда

осадку приписывают состав



а реакции его образования - схему



Реакция высокочувствительна: предел обнаружения 0,05-0,25 мкг, предельный объем $\sim 0,05$ мл. Позволяет открывать следы катионов аммония - наблюдается

окрашивание раствора в желтый или бурый цвет. Мешают все катионы, дающие со щелочами окрашенные осадки

(Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.) или разлагающие реактив Несслера (Hg^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+}).

Методика. К 1-2 каплям раствора соли аммония прибавляют ~2 капли реактива Несслера. Выпадает аморфный красно-бурый осадок.

Другие реакции катионов серебра. При взаимодействии катионов Ag^+ с сероводородом H_2S или растворимыми сульфидами образуется черно-коричневый осадок сульфида серебра Ag_2S ; с щелочами - черный осадок оксида серебра Ag_2O ; с тиоцианатом калия KNCS и с другими растворимыми тиоцианатами - белый осадок тиоцианата серебра AgNCS , растворимый в избытке реагента; с тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - белый осадок тиосульфата серебра $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, растворимый в избытке реактива; с гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 - желтый осадок фосфата (ортофосфата) серебра Ag_3PO_4 ; с ферроцианидом $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и феррицианидом $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ калия - белый осадок $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и кирпично-красный осадок $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ соответственно. С дитизоном катионы Ag^+ образуют окрашенные комплексы. Известны и другие реакции катионов серебра.

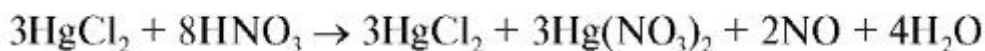
Аналитические реакции катиона ртути(I) Hg_2^{2+} . *Реакция с хлоридионами.* Катионы Hg_2^{2+} при взаимодействии с хлорид-ионами Cl^- в растворах образуют белый осадок каломели Hg_2Cl_2 :



На свету осадок постепенно чернеет с выделением тонкодисперсной металлической ртути:



Осадок не растворяется в разбавленной, но растворяется в концентрированной азотной кислоте:



При прибавлении к осадку каломели раствора аммиака он темнеет вследствие выделения тонкодисперсной металлической ртути:

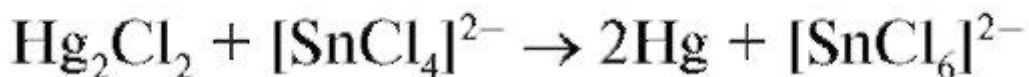


Реакции образования каломели и ее взаимодействие с аммиаком используются при детальном открытии ртути(I).

Методика. В пробирку вносят ~5 капель раствора нитрата ртути(I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и прибавляют такое же количество раствора хлорида натрия. Выпадает белый осадок каломели. Осадок разделяют на две части. К одной части прибавляют концентрированную азотную кислоту - осадок растворяется. К другой части прибавляют несколько капель раствора аммиака - осадок чернеет.

Восстановление Hg_2^{2+} до металлической ртути хлоридом олова(II). Катионы ртути(I) при реакциях с восстановителями дают металлическую ртуть.

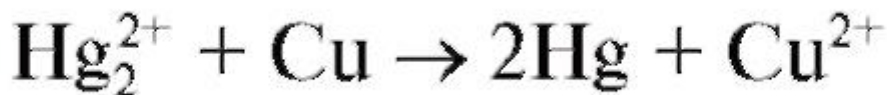
Так, при реакции Hg_2^{2+} с хлоридом олова(II) выделяющийся вначале белый осадок каломели Hg_2Cl_2 постепенно чернеет вследствие образования тонкодисперсной металлической ртути при восстановлении Hg_2^{2+} оловом(II):



Мешают катионы ртути(II) Hg_2^{2+} , также восстанавливающиеся до металлической ртути.

Методика. В пробирку вносят ~2 капли раствора нитрата ртути(I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и прибавляют ~2 капли раствора хлорида олова(II). Выпадает белый осадок каломели, постепенно чернеющий за счет выделения металлической ртути.

Восстановление Hg_2^{2+} металлической медью. Катионы Hg_2^{2+} восстанавливаются металлической медью до металлической ртути, образующей с медью амальгаму меди:



Мешают катионы ртути(II) Hg_2^{2+} , дающие такой же эффект.

При нагревании ртуть улетучивается (отличие от аналогичной реакции с солями серебра).

Методика. На свежеччищенную (промытую раствором аммиака и затем дистиллированной водой или протертую наждаком) медную поверхность (например, на медную монету) наносят каплю раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Через некоторое время на поверхности образуется серое пятно амальгамы меди, которое после протирания поверхности мягкой тканью или сухой фильтровальной бумагой становится блестящим.

Если медную монету полностью погрузить в раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, а затем после извлечения из раствора через некоторое время протереть

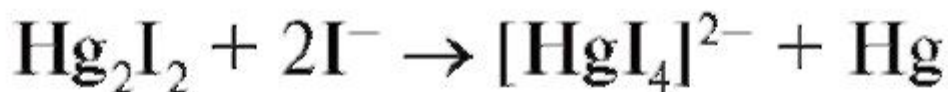
мягкой тканью или сухой фильтровальной бумагой, то вся монета становится блестящей.

Реакция с водным раствором аммиака. Катионы Hg_2^{2+} реагируют с аммиаком в водном растворе с образованием черного осадка, представляющего собой смесь тонкодисперсной металлической ртути и соли, содержащей катион $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{NO}_3$. Если в качестве соединения ртути(I) использовать нитрат $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, то реакцию можно описать схемой:



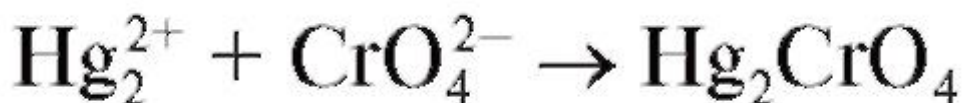
Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрата ртути(I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и прибавляют ~5 капель раствора аммиака. Выпадает черный осадок.

Реакция с иодидами. Катионы Hg_2^{2+} образуют при взаимодействии с иодид-ионами I^- зеленый осадок иодида ртути(I) Hg_2I_2 , растворимый в избытке реактива с образованием бесцветного комплексного тетраиодомеркурат(II)-иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$ и черного осадка тонкодисперсной металлической ртути:



Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и прибавляют одну каплю раствора иодида калия KI . Выпадает осадок Hg_2I_2 . Добавляют избыток (~5-10 капель) раствора KI . На дне пробирки под бесцветным раствором остается черный осадок металлической ртути.

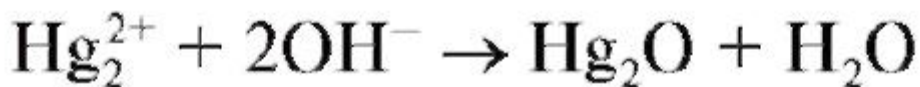
Реакция с хромат-ионами. Катионы Hg_2^{2+} образуют с хромат-ионами CrO_4^{2-} кирпично-красный осадок хромата ртути(I) Hg_2CrO_4 :



Мешают все катионы, образующие малорастворимые хроматы (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} и др.).

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, прибавляют 1-2 капли раствора хромата калия K_2CrO_4 . Выпадает красный осадок хромата ртути(I).

Реакция с щелочами. Щелочи (NaOH , KOH) выделяют из растворов, содержащих катионы Hg_2^{2+} , черный осадок оксида ртути(I) Hg_2O :



Осадок растворяется в азотной и концентрированной уксусной кислотах.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и прибавляют 2-3 капли раствора NaOH или KOH . Выделяется черный осадок оксида ртути(I).

Другие реакции катионов ртути(I). Катионы Hg_2^{2+} образуют осадки при реакциях: с сульфид-ионами S^{2-} - черный $\text{HgS} + \text{Hg}$; с иодатионами IO_3^- - желтый $\text{Hg}_2(\text{IO}_3)_2$; с оксалат-ионами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - белый $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$; с фосфат-ионами - белый $(\text{Hg}_2)_3(\text{PO}_4)_2$; с карбонат-ионами - желтый Hg_2CO_3 (быстро темнеющий вследствие разложения по схеме: $\text{Hg}_2\text{CO}_2 - \text{HgO} + \text{Hg} + \text{CO}_2$); с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - соответственно бледно-желтый и желто-зеленый ферро- и феррицианиды ртути.

С дифенилкарбазидом катионы Hg_2^{2+} образуют комплексы синего цвета.

Аналитические реакции катиона свинца Pb^{2+} . Известно значительное число реакций катионов свинца с различными соединениями, при которых образуются осадки или окрашенные продукты взаимодействия.

Реакция с хлорид-ионами. Катионы свинца образуют с хлоридами (при $\text{pH} < 7$) белый осадок хлорида свинца PbCl_2 :



Хлорид свинца заметно растворим в воде, особенно при нагревании, поэтому катионы Pb^{2+} осаждаются из растворов хлорид-ионами неполностью.

Осадок хлорида свинца растворяется в горячей воде; при охлаждении раствора из него снова выпадает хлорид свинца, но уже в форме игл.

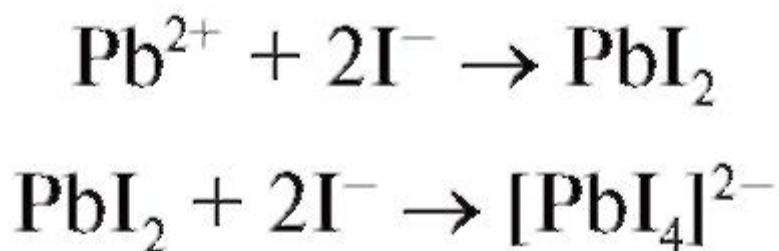
Из разбавленных щелочных растворов выпадает осадок гидроксида свинца; из концентрированных щелочных растворов осадок хлорида свинца не выпадает.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, прибавляют 3-4 капли раствора хлорида натрия. Выпадает белый осадок хлорида свинца.

К полученной смеси приливают $\sim 1,5$ мл дистиллированной воды и нагревают до растворения осадка. При охлаждении раствора из него снова выпадает осадок хлорида свинца в виде игл.

Реакция с иодид-ионами (фармакопейная). Катионы свинца при взаимодействии в растворах с иодид-ионами I^- образуют желтый

осадок иодида свинца, растворимый в избытке реактива с образованием тетраиодоплюмбат(II)-ионов $[\text{PbI}_4]^{2-}$:

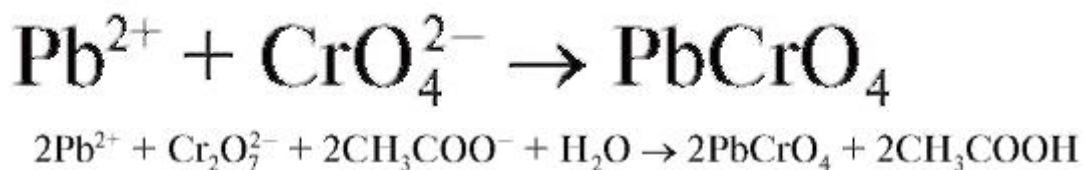


Осадок иодида свинца растворяется при нагревании в воде, в растворе уксусной кислоты. При охлаждении раствора из него снова выпадают красивые золотисто-желтые кристаллы иодида свинца (реакция «золотого дождя»). Мешают катионы Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} .

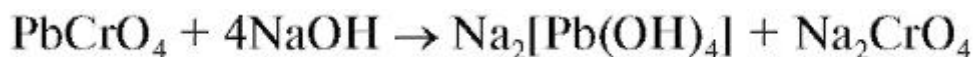
Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, прибавляют 3 капли раствора иодида калия KI . Выпадает желтый осадок иодида свинца.

К смеси прибавляют несколько капель воды, подкисленной уксусной кислотой, и нагревают до полного растворения осадка. При *медленном* охлаждении пробирки (ее погружают в холодную воду или оставляют остывать на воздухе) выпадают красивые блестящие золотисто-желтые чешуйчатые кристаллы иодида свинца.

Реакция с хромат-ионами и дихромат-ионами. Катионы свинца образуют с хромат-ионами CrO_4^{2-} и дихромат-ионами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в уксуснокислой среде желтый кристаллический осадок хромата свинца PbCrO_4 :



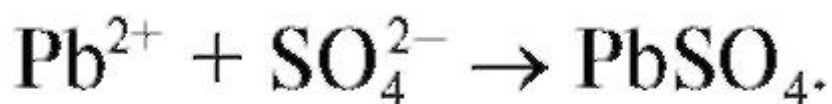
Осадок хромата свинца не растворяется в уксусной и разбавленной азотной кислотах, в водном аммиаке, но растворяется в щелочах с образованием комплексов $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$:



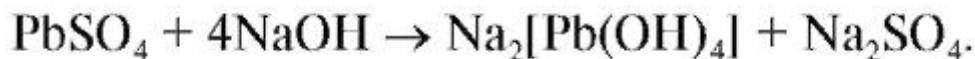
Мешают катионы, образующие нерастворимые хроматы (Ba^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} и др.).

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 2-3 капли раствора ацетата натрия и ~ 3 капли раствора хромата K_2CrO_4 или дихромата $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ калия. Выпадает желтый кристаллический осадок хромата свинца.

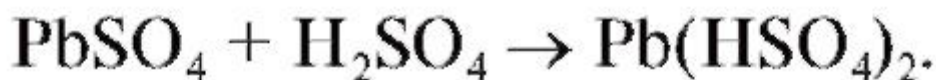
Реакция с сульфат-ионами. Катионы Pb^{2+} при взаимодействии в растворе с сульфат-ионами SO_4^{2-} образуют белый осадок сульфата свинца PbSO_4 :



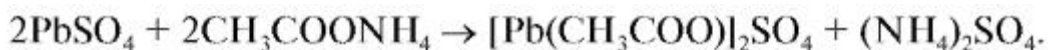
Осадок растворяется при нагревании в щелочах (в отличие от осадков сульфатов кальция, стронция и бария):



Растворяется также в концентрированной серной кислоте:



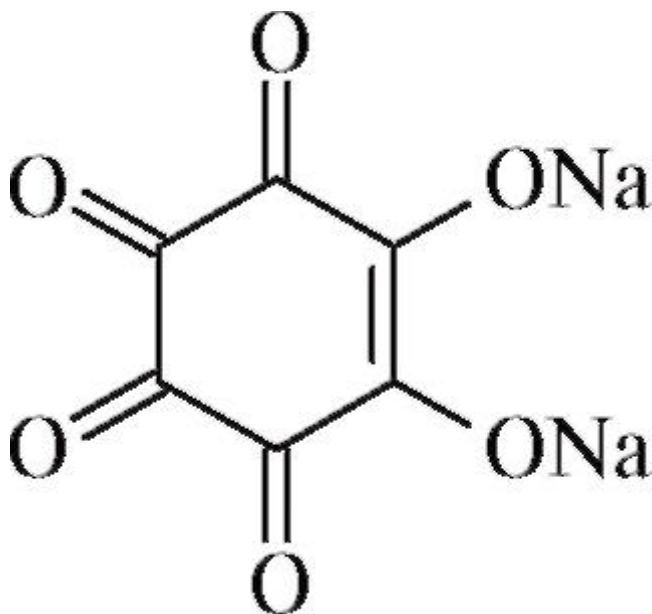
Растворяется в 30%-м растворе ацетата аммония:



Открытию катионов свинца в виде сульфата свинца мешают катионы, образующие малорастворимые сульфаты (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} и др.).

Методика. В пробирку вносят 5 капель раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, прибавляют столько же капель раствора сульфата натрия или калия. Выпадает белый осадок сульфата свинца. Осадок делят на две части, помещая их в две разные пробирки. К одной части прибавляют раствор щелочи, к другой - 30%-й раствор ацетата аммония. Осадок растворяется в обоих случаях.

Реакция с родизонатом натрия $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$. Катионы свинца образуют с органическим реагентом - родизонатом натрия



окрашенный комплекс синего цвета (по-видимому, состава $\text{Pb}_3(\text{C}_6\text{O}_6)_2(\text{OH})_2$), который в слабокислой среде ($\text{pH} = 2,8$; тартратный буферный раствор) изменяет окраску на красную.

Реакция высокочувствительна: определяемый минимум равен 0,1 мкг, предельная концентрация $2 \cdot 10^{-6}$ г/мл, предельное разбавление $5 \cdot 10^5$ мл/г. Позволяет открывать катионы свинца даже при очень низких концентрациях.

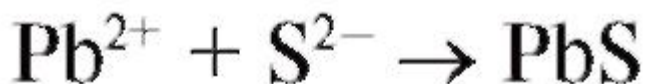
Реакцию обычно проводят капельным методом на фильтровальной бумаге. Мешают катионы Ag^+ , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Tl^+ , $\text{Sn}(\text{II})$.

Методика. На лист фильтровальной бумаги наносят каплю раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и каплю свежеприготовленного 0,2%-го раствора родизоната

натрия. Образуется синее пятно или кольцо. На пятно наносят каплю тартратного буферного раствора. Цвет пятна изменяется на красный.

Тартратный буферный раствор при $\text{pH} = 2,8$ готовят из расчета того, чтобы 1 мл раствора содержал 0,019 г гидротартрата натрия и 0,015 г винной кислоты.

Реакция с сульфид-ионами (фармакопейная). Катионы свинца при реакции с сульфид-ионами S^{2-} образуют черный осадок сульфида свинца PbS :



Осадок растворяется в азотной кислоте.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли свинца(II) и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида натрия Na_2S или сероводородной воды. Выпадает черный осадок сульфида свинца PbS .

Другие реакции катионов свинца. Катионы свинца образуют осадки при реакциях: с водным аммиаком - основные соли белого цвета (например PbOHCl); с молибдатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ - белый PbMoO_4 ; с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - белый ферроцианид свинца $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; с Na_2HPO_4 - белый $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, и с рядом других соединений.

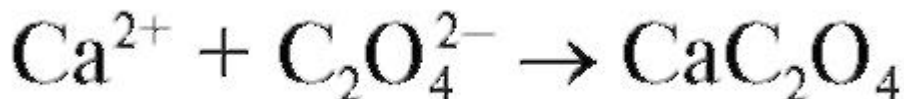


Карбонат кальция растворим в кислотах, поэтому нагревание CaSO_4 с раствором соды с последующим растворением образующегося CaCO_3 используют для отделения катионов кальция (вместе с катионами стронция и бария) от других катионов и перевода их в раствор.

Реакцию катионов кальция с сульфат-ионами обычно проводят как микрокристаллоскопическую. Предельное разбавление равно $2,5 \cdot 10^4$ мл/г.

Методика. Каплю раствора хлорида кальция CaCl_2 наносят на предметное стекло, прибавляют каплю раствора серной кислоты и слегка упаривают смесь. Под микроскопом наблюдают образовавшиеся игольчатые кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде красивых сросшихся пучков или звездочек.

Реакция с оксалатом аммония (фармакопейная). Катионы Ca^{2+} образуют с оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ белый кристаллический осадок оксалата кальция CaC_2O_4 :



Реакцию проводят в слабокислой среде ($\text{pH} \sim 6-6,5$) в присутствии уксусной кислоты, в которой оксалат кальция не растворяется. В конце проведения реакции можно добавить аммиак.

Осадок CaC_2O_4 нерастворим в растворе аммиака, но растворяется в разбавленных минеральных кислотах с образованием щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, например:

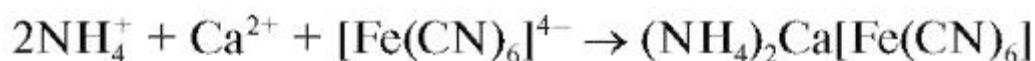


Открываемый минимум - около 100 мкг, предельное разбавление $6 \cdot 10^4$ мл/г (по другим данным $\sim 3 \cdot 10^5$ мл/г).

Мешают катионы Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , дающие аналогичные осадки.

Методика. В пробирку вносят 3 капли раствора CaCl_2 , прибавляют каплю раствора уксусной кислоты и 3 капли раствора оксалата аммония. Выпадает белый кристаллический осадок оксалата кальция.

Реакция с гексацианоферратом(II) калия. Катионы Ca^{2+} образуют с гексацианоферратом(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при нагревании раствора до кипения в присутствии катионов аммония белый кристаллический осадок смешанного гексацианоферрата(II) аммония и кальция



Осадок нерастворим в уксусной кислоте.

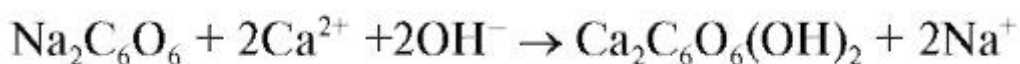
Открываемый минимум равен 25 мкг, предельное разбавление $2 \cdot 10^3$ мл/г.

Мешают катионы Ba^{2+} и другие катионы, образующие осадки ферроцианидов.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли насыщенного водного раствора CaCl_2 , 2-3 капли раствора аммиака. Нагревают раствор до кипения и прибавляют 5-6 капель свежеприготовленного насыщенного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выпадает белый кристаллический осадок.

Реакция с родизонатом натрия. Катионы Ca^{2+} образуют со свежеприготовленным раствором родизоната натрия $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ в щелочной

среде осадок фиолетового комплекса, состав которого, по-видимому, можно описать формулой $\text{Ca}_2\text{C}_6\text{O}_6(\text{OH})_2$:



Реакция довольно чувствительна: предел обнаружения 1 мкг, предельное разбавление $5 \cdot 10^4$ мл/г. Катионы Sr^{2+} и Ba^{2+} не мешают, так как в щелочной среде не образуют осадки с родизонатом натрия.

Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге.

Методика. В пробирку вносят 3 - 4 капли раствора CaCl_2 , 3 - 4 капли раствора NaOH и ~2 капли свежеприготовленного 0,2%-го раствора родизоната натрия. Выпадает фиолетовый осадок.

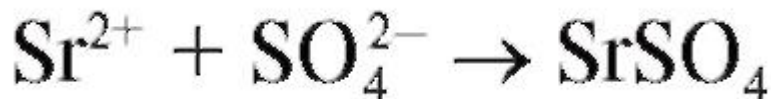
При проведении реакции на фильтровальной бумаге поступают следующим образом. На лист фильтровальной бумаги наносят каплю щелочного раствора CaCl_2 и каплю свежеприготовленного 0,2%-го раствора $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$. Образуется пятно (или осадок) фиолетового цвета.

Окрашивание пламени газовой горелки (фармакопейный тест). (или другие соединения) кальция окрашивают пламя газовой горелки в кирпично-красный цвет.

Методика. На кончике платиновой или нихромовой проволоки, смоченной раствором HCl, вносят в пламя газовой горелки несколько кристалликов соли кальция или каплю раствора CaCl₂. Пламя окрашивается в кирпично-красный цвет.

Другие реакции катионов кальция. Катионы Ca²⁺ образуют также осадки при реакциях в растворах: с растворимыми карбонатами - белый осадок CaCO₃ (растворяется в кислотах), с гидрофосфатом натрия Na₂HPO₄ - белый CaHPO₄ (растворяется в кислотах), с хроматами - желтый CaCrO₄, с фторидами - белый студенистый CaF₂ (малорастворимый в кислотах и разлагающийся при нагревании с концентрированной серной кислотой).

Аналитические реакции катиона стронция Sr²⁺. Реакция с сульфатионами. Катионы Sr²⁺ образуют с сульфат-ионами белый осадок сульфата стронция SrSO₄:



Осадок нерастворим в щелочах, в растворе сульфата аммония (NH₄)₂SO₄ (в отличие от сульфата кальция, который растворяется в этом реагенте).

Осадок сульфата стронция образуется и при прибавлении «гипсовой воды» (насыщенный водный раствор сульфата кальция) к рас-

творам, содержащим соли стронция, поскольку растворимость в воде сульфата стронция ниже растворимости сульфата кальция. Добавление «гипсовой воды» приводит к образованию осадка SrSO₄ лишь при нагревании; без нагревания осадок SrSO₄ выделяется только при длительном стоянии. Мешают катионы Ba²⁺.

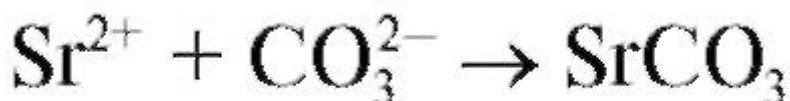
При нагревании осадка SrSO₄ с раствором соды он, как и сульфат кальция, переходит в карбонат стронция SrCO₃, также нерастворимый в кислотах.

Методика.

а) Реакция с «гипсовой водой». В пробирку вносят 4 капли раствора хлорида стронция SrCl₂, прибавляют 5-6 капель «гипсовой воды», нагревают на водяной бане и оставляют на ~10-15 мин. Постепенно выделяется белый осадок сульфата стронция.

б) Реакция с серной кислотой. В пробирку вносят 1-2 капли раствора SrCl₂, прибавляют 2-3 капли раствора серной кислоты. Выпадает белый кристаллический осадок сульфата стронция.

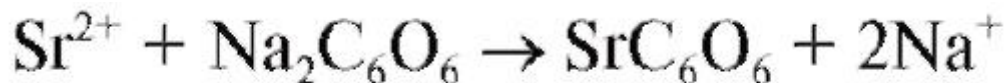
Реакция с карбонат-ионами. Катионы Sr²⁺ образуют при нагревании с карбонат-ионами CO₃²⁻ белый кристаллический осадок карбоната стронция:



Осадок растворяется в кислотах.

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора SrCl₂, прибавляют столько же капель раствора карбоната аммония (NH₄)₂CO₃ и осторожно нагревают пробирку с раствором. Выпадает белый осадок карбоната стронция.

Реакция с родизонатом натрия. Катионы Sr²⁺ образуют с родизонатом натрия Na₂C₆O₆ в нейтральной среде бурый осадок родизоната стронция, по-видимому, состава SrC₆O₆:



Реакцию проводят капельным методом на фильтровальной бумаге. Предел обнаружения 7 мкг.

Катионы бария также образуют бурый осадок с родизонатом натрия. Однако родизонат стронция, в отличие от родизоната бария, растворим в хлороводородной кислоте, тогда как родизонат бария при взаимодействии с HCl превращается в ярко-красный гидрородизонат бария.

Методика. На лист фильтровальной бумаги наносят каплю раствора SrCl_2 и каплю свежеприготовленного 0,2%-го раствора родизоната натрия. Наблюдается образование красно-бурого пятна.

На пятно наносят каплю раствора HCl. Окраска пятна исчезает (в присутствии катионов бария окраска не исчезает, а переходит из бурой в ярко-красную).

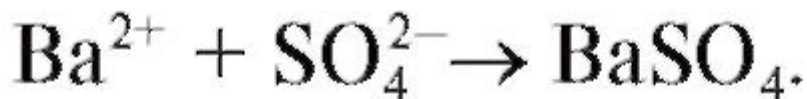
Окрашивание пламени газовой горелки. (и другие соединения)

стронция при внесении в бесцветное пламя газовой горелки окрашивают пламя в карминово-красный цвет. Методика - аналогична описанной выше для теста на другие катионы.

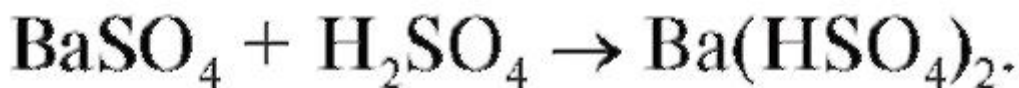
Другие реакции катионов стронция. Катионы Sr^{2+} образуют также осадки при реакциях в растворах: с оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ - белый SrC_2O_4 (частично растворяется в уксусной кислоте), с гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 - белый SrHPO_4 (растворяется в кислотах), с хроматом калия K_2CrO_4 - желтый SrCrO_4 (растворяется в уксусной кислоте; реакция высокочувствительна: предел обнаружения 0,8 мкг).

Применяют также довольно чувствительную (предельное разбавление 10^4 мл/г) микрокристаллоскопическую реакцию образования сине-зеленых кубических кристаллов $\text{K}_2\text{Sr}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$.

Аналитические реакции катионов бария Ba^{2+} . Катионы бария Ba^{2+} образуют с сульфат-ионами белый кристаллический осадок сульфата бария BaSO_4 :



Осадок нерастворим в щелочах и кислотах, за исключением концентрированной серной кислоты, в которой он заметно растворяется с образованием гидросульфата бария $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$:



При нагревании с растворами карбонатов (например, соды Na_2CO_3) сульфат бария превращается в малорастворимый в воде карбонат бария BaCO_3 , который растворяется в кислотах.

Предел обнаружения катионов бария данной реакцией составляет 10 мкг. Мешают катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} .

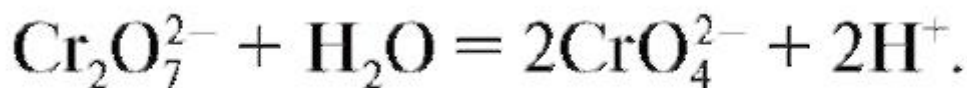
Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора BaCl_2 , прибавляют по каплям раствор H_2SO_4 . Выпадает белый мелкокристаллический осадок сульфата бария.

Реакция с дихромат-ионами. Катионы Ba^{2+} образуют с дихромат-ионами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в присутствии ацетат-ионов желтый осадок хромата бария BaCrO_4 :



Образование хромата бария BaCrO_4 , а не дихромата BaCr_2O_7 , в этой реакции объясняется тем, что хромат бария менее растворим в воде, чем дихромат бария.

В водных растворах дихроматов устанавливается равновесие



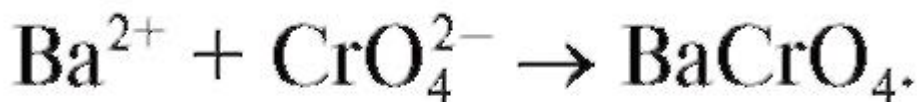
В присутствии катионов Ba^{2+} образуется и выпадает в осадок малорастворимый хромат BaCrO_4 , тогда как дихромат BaCr_2O_7 в осадок не выпадает вследствие его более высокой растворимости. В результате равновесие смещается вправо и в растворе накапливаются ионы водорода, что, однако, препятствует более глубокому смещению равновесия. Поэтому для нейтрализации ионов водорода в раствор вводят ацетат натрия CH_3COONa . Ацетат-ионы CH_3COO^- , образующиеся при электролитической диссоциации ацетата натрия, связывают ионы водорода в малодиссоциированную слабую уксусную кислоту CH_3COOH , вследствие чего равновесие образования хромат-ионов из дихромат-ионов смещается вправо. При этом возрастает полнота осаждения хромата бария.

Осадок хромата бария растворяется в сильных кислотах, но не растворяется в уксусной кислоте.

Мешают Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и другие катионы, дающие осадки хроматов. Катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} не мешают открытию катионов бария.

Методика. В пробирку вносят 5 капель раствора BaO_2 , прибавляют 5 капель раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 4-5 капель раствора ацетата натрия CH_3COONa . Выпадает желтый кристаллический осадок хромата бария.

Хромат бария образуется также при реакции катионов Ba^{2+} с хромат-ионами:



Однако при реакции с дихромат-ионами в присутствии ацетатионов катионы бария осаждаются практически количественно.

Реакция с родизонатом натрия. Катионы Ba^{2+} реагируют с родизонатом натрия $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ в нейтральной среде с образованием красноватого осадка родизоната бария:



При прибавлении раствора хлороводородной кислоты красноватый осадок родизоната бария превращается в ярко-красный гидрородизонат бария $\text{Ba}(\text{HC}_6\text{O}_6)_2$.

Предел обнаружения 0,25 мкг. Мешают катионы Pb^{2+} .

Реакцию проводят капельным методом на фильтровальной бумаге. *Методика* аналогична описанной для реакции катионов стронция с родизонатом натрия.

Окрашивание пламени газовой горелки. и другие соединения

бария окрашивают пламя газовой горелки в желто-зеленый цвет. *Методика* такая же, как и в других вышеописанных случаях.

Другие реакции катионов бария. Катионы Ba^{2+} образуют также осадки при реакциях: с растворимыми оксалатами - белый BaC_2O_4 (растворяется в HCl , HNO_3 , при нагревании - также и в CH_3COOH); с гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 - белый BaHPO_4 (растворяется в

кислотах); с растворимыми карбонатами - белый BaCO_3 (растворяется в кислотах); с сульфитами - белый BaSO_3 (растворяется в кислотах).

Катионы Ba^{2+} образуют окрашенные комплексы с некоторыми органическими реагентами, например, с 8-оксихинолином (желтозеленый), с сульфоназо III (синезеленый) и др.

В табл. 14.3 охарактеризованы продукты некоторых аналитических реакций катионов третьей аналитической группы по кислотноосновной классификации.

В табл. 14.4 суммированы ориентировочные сведения по растворимости в воде солей катионов первой, второй и третьей аналитических групп, наиболее часто встречающихся в аналитической практике.

Таблица 14.3. Продукты некоторых аналитических реакций катионов третьей аналитической группы по кислотно-основной классификации

Реагенты	Продукты аналитических реакций катионов		
	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
H_2SO_4	Белый осадок CaSO_4 . Нерастворим в разбавленных кислотах. Заметно растворяется в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Белый осадок SrSO_4 . Нерастворим в разбавленных кислотах. Заметно растворяется в конц. H_2SO_4	Белый осадок BaSO_4 . Нерастворим в разбавленных кислотах. Заметно растворяется в конц. H_2SO_4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, насыщенный раствор	Бесцветный раствор $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	Белый осадок SrSO_4	Белый осадок BaSO_4
«Гипсовая вода» (насыщенный водный раствор гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)		Белый осадок SrSO_4	Белый осадок BaSO_4
NaOH , KOH	Белый осадок $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Белый осадок $\text{Sr}(\text{OH})_2$	Белый осадок $\text{Ba}(\text{OH})_2$
	Осадки выпадают из концентрированных растворов. Заметно растворяются в воде		
Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$,	Белый осадок CaCO_3	Белый осадок SrCO_3	Белый осадок BaCO_3

	Осадки растворяются в минеральных кислотах и в уксусной кислоте		
Na_2HPO_4	Белые осадки гидрофосфатов (pH - 5-6) и средних фосфатов (pH > 7)		
pH - 5-6, pH > 7	$\text{CaHPO}_4 \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	SrHPO_4 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{BaHPO}_4 \text{ Ba}_3(\text{PO}_4)_2$
	Осадки растворяются в минеральных кислотах и в уксусной кислоте		

Окончание табл. 14.3

Реагенты	Продукты аналитических реакций катионов		
	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
K_2CrO_4		Желтый осадок SrCrO_4 , (из конц. растворов). Растворяется в минеральных кислотах и в уксусной кислоте)	Желтый осадок BaCrO_4 . Растворяется в минеральных кислотах. Не растворяется в уксусной кислоте
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$,	Белый осадок CaC_2O_4 . Нерастворим в уксусной кислоте	Белый осадок SrC_2O_4 . Частично растворим в уксусной кислоте	Белый осадок BaC_2O_4 . Растворим в уксусной кислоте при нагревании
	Осадки растворяются в минеральных кислотах		
NaF , NH_4F	Белый осадок CaF_2	Белый осадок SrF_2	Белый осадок BaF_2
	Разлагаются при нагревании с концентрированной серной кислотой		
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Белый осадок $\text{K}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Растворим в минеральных кислотах		Белый осадок $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (из конц. растворов). Растворим в минеральных кислотах
Родизонат натрия	Фиолетовый осадок $\text{Ca}_2\text{C}_6\text{O}_6 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ (из щелочных растворов). Растворим в HCl	Красно-бурый осадок SrC_6O_6 . Растворим в HCl	Красно-бурый осадок BaC_6O_6

Цвет пламени горелки	Кирпично-красный	Карминовокрасный	Желто-зеленый

Таблица 14.4. Растворимость в воде некоторых солей катионов I-III аналитических групп по кислотно-основной классификации

Анион	Катион								
	Na+	K+	NH ₄ ⁺	Ag+	Hg ₂ ²⁺	Pb ²⁺	Cs ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	р	р	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	н	н	м	р	р	Р
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	м	м	н	м	м	н
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	н	н	н	н	н	н
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Р	н	н	н	н	н	н
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	р	р	р	р	р	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	н	н	н	р	р	Р

Примечание: р - растворимые, растворимость > 1 г в 100 г воды; м - малорастворимые, растворимость от 0,001 до 1 г в 100 г воды; н - нерастворимые, растворимость меньше 0,001 г в 100 г воды.

ГЛАВА 15. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ЧЕТВЕРТОЙ, ПЯТОЙ И ШЕСТОЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Химия каждого элемента неисчерпаема.

Академик И. И. Черняев (1893-1966)

15.1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ЧЕТВЕРТОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ ПО КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КЛАССИФИКАЦИИ: Zn²⁺, Al³⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, As³⁺, As⁵⁺, Cr³⁺

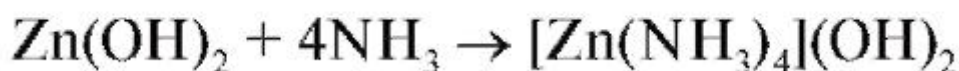
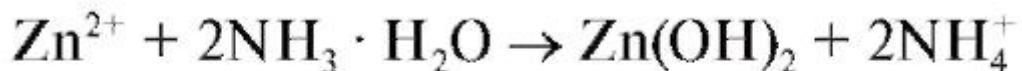
Аналитические реакции катиона цинка Zn²⁺. *Реакция с щелочами.* Катионы Zn²⁺ образуют с гидроксидами щелочных металлов белый осадок гидроксида цинка Zn(OH)₂, растворяющийся в избытке щелочи с образованием бесцветного гидроксокомплекса [Zn(OH)₄]²⁻:



Методика. В пробирку вносят 5-6 капель раствора хлорида цинка ZnCl₂, прибавляют 1-2 капли раствора NaOH. Выпадает белый осадок гидроксида цинка. Продолжают

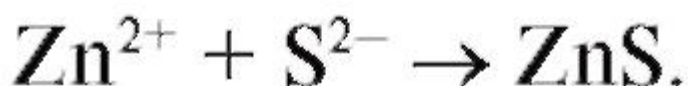
прибавлять по каплям раствор NaOH при перемешивании содержимого пробирки. Осадок растворяется.

Реакция с раствором аммиака. Как и щелочи, аммиак вначале образует с катионами Zn^{2+} белый осадок гидроксида цинка, который при дальнейшем прибавлении раствора аммиака растворяется с образованием бесцветного аммиачного комплекса цинка



Методика аналогична предыдущей.

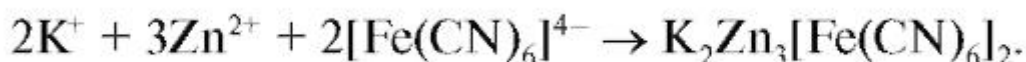
Реакция с сульфид-ионами (фармакопейная). Катионы Zn^{2+} образуют с сульфид-ионами S^{2-} в нейтральной, слабокислой или слабощелочной среде ($2 < pH < 9$) белый осадок сульфида цинка ZnS:



Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в растворах HCl и других минеральных кислот. Реакцию часто проводят в уксуснокислой среде, так как в этих условиях открытию Zn^{2+} не мешают остальные катионы четвертой аналитической группы, за исключением олова(II).

Методика. К 2-3 каплям раствора $ZnCl_2$ прибавляют 1-2 капли свежеприготовленного раствора сульфида аммония $(NH_4)_2S$. Выпадает белый осадок сульфида цинка.

Реакция с гексацианоферратом(II) калия (фармакопейная). Катионы Zn^{2+} образуют (быстрее - при нагревании) с $K_4[Fe(CN)_6]$ в нейтральной или слабокислой среде белый осадок смешанного гексацианоферрата(II) калия и цинка $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$:

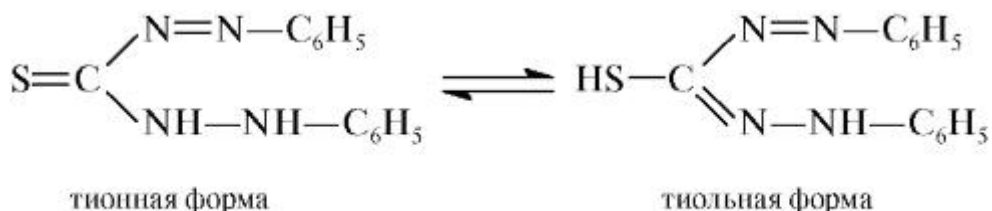


Осадок нерастворим в разбавленной HCl; растворяется в щелочах, поэтому реакцию нельзя проводить в щелочной среде. Мешают все катионы, образующие малорастворимые ферроцианиды. Катионы Al^{3+} и Cr^{3+} не мешают. Предельная концентрация при обнаружении катионов цинка составляет $\sim 1 \text{ мкг/мл} = 10^{-6} \text{ г/мл}$.

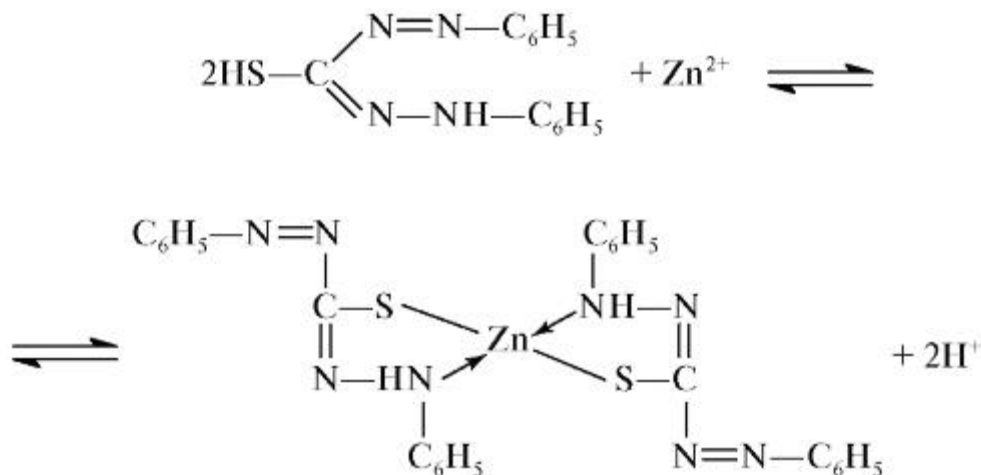
Методика. В пробирке к 5-10 каплям раствора $ZnCl_2$ прибавляют 5-6 капель раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Смесь нагревают до кипения. Выпадает белый осадок гексацианоферрата(II) калия и цинка.

Реакция с дитизоном (дифенилтиокарбазоном). При смешивании хлороформного раствора дитизона (экстракционный реагент) с водным щелочным раствором, содержащим катионы Zn^{2+} , образуется дитизонатный комплекс цинка красного цвета, экстрагирующийся из водной фазы в органическую. Хлороформный слой принимает более интенсивную красную окраску, чем водный.

Протекание реакции *предположительно* можно описать следующей схемой. В растворах дитизона устанавливается таутомерное равновесие между тионной и тиольной формами:



Тиольная форма представляет собой слабую двухосновную кислоту, способную отщеплять ионы водорода, в первую очередь - от группы SH, и образовывать комплексы с ионами металлов-комплексобразователей. Если отщепляется только один протон, то в результате реакции с катионами цинка возникает внутрикомплексное соединение, содержащее два дитизонатных аниона:



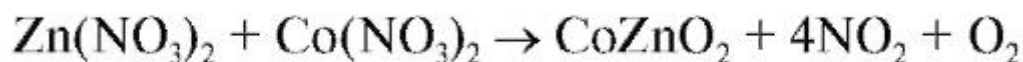
Наличие щелочи способствует смещению равновесия вправо вследствие связывания выделяющихся ионов водорода в молекулы воды.

Реакция высокочувствительна: предел обнаружения 0,025 мкг. Позволяет открывать катионы цинка при очень низких концентрациях. Мешают катионы, также образующие дитизонатные комплексы (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sn(II) и др.).

Методика. В пробирку вносят 5-10 капель раствора ZnCl_2 , прибавляют постепенно несколько капель раствора NaOH до растворения выпавшего белого осадка гидроксида цинка и ~5 капель хлороформного раствора дитизона. Пробирку встряхивают несколько раз. После расслоения смеси хлороформный слой окрашивается в красный цвет.

Реакция образования «зелени Ринмана». При нагревании смеси нитрата цинка $\text{Zn(NO}_3)_2$ и нитрата кобальта $\text{Co(NO}_3)_2$ протекает реак-

ция образования смешанного оксида кобальта и цинка CoZnO_2 зеленого цвета - так называемой «зелени Ринмана»:

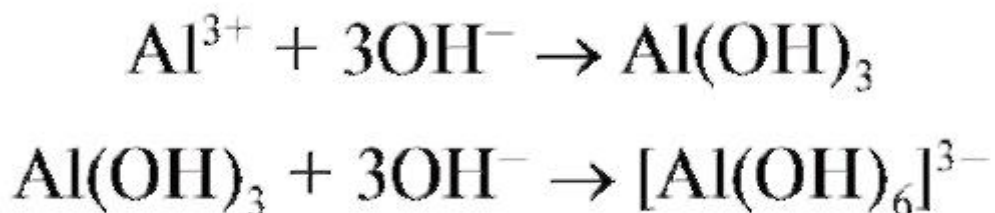


Методика. В пробирке или в фарфоровом тигле смешивают ~ 5 капель раствора $\text{Zn(NO}_3)_2$ и ~5 капель раствора $\text{Co(NO}_3)_2$. Смесь нагревают до кипения и кипятят около минуты. Горячим раствором смачивают полоску фильтровальной бумаги, высушивают ее и озоляют в фарфоровом тигле на газовой горелке. Образуется зола зеленого цвета.

Другие реакции катионов цинка. Катионы Zn^{2+} при реакциях в растворах образуют осадки разного состава: с тетрароданомеркуратом(II) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ - белый тетрароданомеркурат(II) цинка $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$; с хлоридом кобальта и $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ -

голубой $\text{ZnCo}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$; с Na_2HPO_4 - белый $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (растворяется в кислотах и в аммиаке), а в присутствии аммиака - менее растворимый белый NH_4ZnPO_4 (растворяется в кислотах, щелочах, в аммиаке); с карбонатом натрия или калия - белый осадок основной соли переменного состава; с K_2CrO_4 - желтый ZnCrO_4 (растворяется в кислотах и щелочах). Катионы цинка образуют также осадки комплексных соединений с различными органическими реагентами.

Аналитические реакции катиона алюминия Al^{3+} . *Реакция с щелочами.* Катионы Al^{3+} при реакциях с щелочами в растворах дают белый осадок гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, который растворяется в избытке щелочи с образованием гидроксокомплекса $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ (иногда гидроксокомплексам алюминия в растворе приписывают состав $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$):



Наиболее полное осаждение гидроксида алюминия происходит при $\text{pH} \sim 5-6$. Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяется в кислотах, но не растворяется в аммиаке.

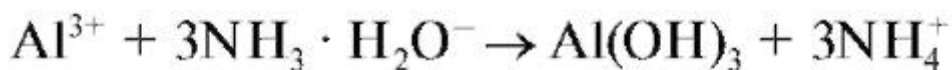
При добавлении солей аммония к щелочному раствору (особенно - при нагревании), полученному после растворения гидроксида алюминия, гидроксокомплексы алюминия разрушаются и снова выпадает осадок гидроксида алюминия:



Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора хлорида алюминия AlCl_3 и прибавляют по каплям раствор NaOH . Выпадает белый осадок гидроксида алюминия. Продолжают прибавление по каплям раствора NaOH . Осадок растворяется.

К раствору прибавляют несколько кристаллов хлорида аммония и нагревают смесь. Снова выпадает осадок гидроксида алюминия.

Реакция с аммиаком. Катионы Al^{3+} образуют с аммиаком, как и с щелочами, белый аморфный осадок гидроксида алюминия:



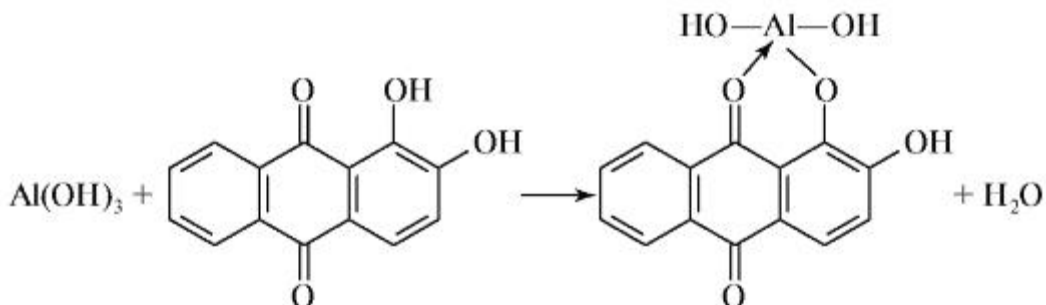
В избытке раствора аммиака осадок не растворяется, в отличие от действия щелочей. *Методика* аналогична предыдущей.

Реакция с нитратом кобальта - образование «тенаровой сини» (фармакопейная). При прокаливании соли алюминия, смоченной разбавленным раствором нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, образуется смешанный оксид алюминия и кобальта (алюминат кобальта) $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ синего цвета - так называемая «тенаровая синь»:



Методика. Полоску фильтровальной бумаги смачивают вначале 1-2 каплями раствора сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, а затем 1-2 каплями разбавленного раствора нитрата кобальта. Бумагу высушивают, помещают в фарфоровый тигель и озолжают на газовой горелке. Получают золу синего цвета - «тенаровую синь».

Реакция с ализарином. Ализарин - 1,2-диоксиантрахинон, а также некоторые его производные при реакциях с катионами Al^{3+} в аммиачной среде образуют малорастворимые комплексные соединения яркокрасного цвета, называемые «алюминиевыми лаками». С ализарином реакция протекает по схеме:



комплекс устойчив в уксуснокислой среде. Реакция высокочувствительна: предел обнаружения 0,5 мкг. Мешают катионы, также образующие комплексы с ализарином (Zn^{2+} , $Sn(II)$, Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} и др.).

Реакцию можно выполнять капельным методом на фильтровальной бумаге.

Методика. На лист фильтровальной бумаги наносят 1-2 капли раствора соли алюминия. Бумагу держат 1-2 мин в парах аммиака - над склянкой с концентрированным раствором аммиака. Пары аммиака, соприкасаясь с влажным пятном, образуют на бумаге гидроксид алюминия.

На пятно наносят каплю раствора ализарина и снова держат бумагу в парах аммиака. Пятно вначале окрашивается в фиолетовый цвет (цвет фона ализарина). Бумагу подсушивают, наносят на нее 1-2 капли раствора уксусной кислоты и снова высушивают. Пятно становится розово-красным.

Если в растворе одновременно с катионами алюминия присутствуют другие катионы, также дающие с ализарином комплексы, то капельную реакцию с ализарином проводят на фильтровальной бумаге, пропитанной раствором ферроцианида калия $K_4[Fe(CN)_6]$. При нанесении капли раствора на такую бумагу образуются малорастворимые ферроцианиды мешающих катионов, дающие темное пятно, а катионы Al^{3+} , не дающие осадка ферроцианида, при прибавлении капли воды переносятся растворителем на периферию пятна, где после обработки парами аммиака и раствором ализарина образуют ализариновый комплекс алюминия. При высушивании бумаги фиолетовый фон ализарина исчезает, а красная окраска алюминиевого лака - остается (см. также в гл. 13, раздел 13.2.4 «Открытие катионов алюминия»).

Реакция с алюминоном. Катион Al^{3+} при взаимодействии с алюминоном - аммонийной солью ауринтрикарбоновой кислоты (обозначим ее для краткости NH_4L) образует в уксуснокислой или аммиачной среде комплекс красного цвета (по-видимому, состава $Al(OH)_2L$). Точно строение комплекса в растворе неизвестно.

Реакция высокочувствительна. Мешают катионы Ca^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , также образующие окрашенные комплексы с алюминоном.

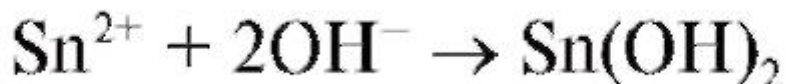
Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли алюминия, 2-3 капли раствора уксусной кислоты и 3-5 капель 0,01%-го раствора алюминона. Смесь нагревают на водяной бане, прибавляют

несколько капель раствора аммиака до щелочной реакции (по лакмусовой бумаге) и 2-3 капли раствора карбоната аммония. Выпадает красный хлопьевидный осадок.

Другие реакции катиона алюминия. Катионы Al^{3+} образуют также осадки при реакциях в растворах: с Na_2HPO_4 - белый $AlPO_4$, с CH_3COONa - белый $CH_3COOAl(OH)_2$, с

оксихинолином (краткое условное обозначение НОх) - желто-зеленый $[Al(Ox)_3]$ и с другими неорганическими и органическими реагентами.

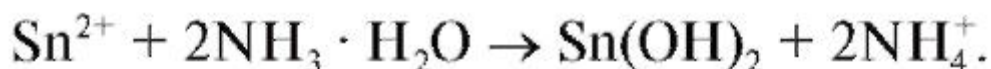
Аналитические реакции катиона олова(II). *Реакция с щелочами.* Уединения олова(II) при взаимодействии с щелочами выделяют из растворов белый осадок гидроксида олова(II) $Sn(OH)_2$, растворимый в избытке реагента с образованием гидроксокомплекса $[Sn(OH)_4]^{2-}$:



Осадок $Sn(OH)_2$ растворяется в кислотах.

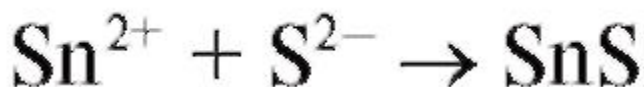
Методика. В пробирку вносят несколько капель раствора соли олова(II) (обычно - солянокислого) и прибавляют по каплям раствор NaOH: вначале до выпадения белого осадка $Sn(OH)_2$, а затем - до его растворения.

Реакция с аммиаком. При прибавлении раствора аммиака к раствору, содержащему олово(II), выделяется белый осадок гидроксида олова $Sn(OH)_2$, который не растворяется в избытке аммиака:



Методика проведения реакции аналогична предыдущей.

Реакция с сульфид-ионами. При взаимодействии олова(II) с сульфид-ионами S^{2-} из раствора выпадает темно-коричневый осадок сульфида олова(II) SnS :



Осадок не растворяется в щелочах, в избытке раствора сульфида натрия.

Методика. К нескольким каплям раствора соли олова(II) прибавляют несколько капель раствора сульфида натрия Na_2S (или же сульфида аммония $(NH_4)_2S$ либо сероводородной воды). Выпадает бурый осадок сульфида олова(II) SnS .

Реакция с солями висмута(III). Олово(II) является хорошим восстановителем. Так, при взаимодействии с висмутом(III) в щелочной

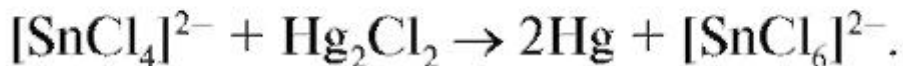
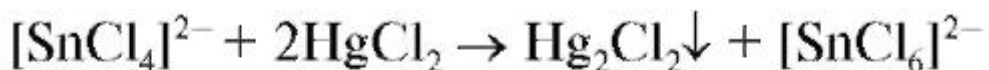
среде оно восстанавливает висмут(III) до металлического висмута, само окисляясь до олова(IV):



Металлический висмут, выделяясь в тонкодисперсном состоянии, образует осадок черного цвета.

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора соли олова(II) и прибавляют по каплям раствор NaOH. Вначале выпадает белый осадок $Sn(OH)_2$, который при дальнейшем прибавлении NaOH растворяется. К полученному щелочному раствору прибавляют 1-2 капли раствора нитрата висмута(III). При перемешивании смеси выпадает черный осадок металлического висмута.

Реакция с хлоридом ртути(II). Олово(II) восстанавливает соединения ртути(II) до металлической ртути, выделяющейся, как и металлический висмут, в виде черного осадка. Реакция протекает в две стадии. Вначале ртуть(II) восстанавливается до ртути(I), а затем - до металлической ртути:

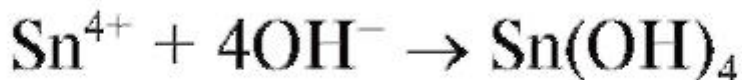


Методика. В пробирку вносят 3-5 капель солянокислого раствора хлорида олова(II) и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида ртути(II) - сулемы HgCl_2 . Выпадает белый осадок каломели Hg_2Cl_2 , который постепенно чернеет за счет выделяющейся металлической ртути.

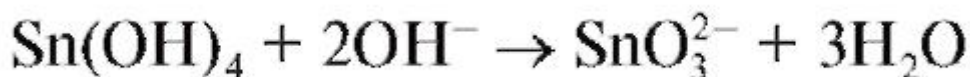
Другие реакции олова(II). Уединения олова(II) при взаимодействии с молибдатом аммония образуют так называемую «молибденовую синь» (раствор окрашивается в синий цвет); с Na_2HPO_4 дают белый осадок $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ (растворяется в кислотах и щелочах); при реакции с FeCl_3 восстанавливают железо(III) до железа(II), причем в присутствии гексацианоферрата(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ раствор сразу же окрашивается в синий цвет вследствие образования турнбулевой сини. Известны и другие реакции олова(II) с неорганическими и органическими реагентами.

Аналитические реакции олова(IV). Олово(IV) обычно открывают, предварительно восстановив его металлическим железом, магнием, алюминием и т.д. до олова(II). Затем проводят реакции, характерные для олова(II), как описано в предыдущем разделе.

Реакция олова(IV) с щелочами. При медленном (по каплям) прибавлении раствора щелочи к раствору, содержащему олово(IV), вначале выпадает белый осадок $\text{Sn}(\text{OH})_4$, который называют α -оловянной кислотой - состав осадка можно также представить формулой $\text{H}_2\text{SnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Свежеосажденный осадок растворяется в избытке раствора щелочи с образованием гидроксокомплексов олова(IV) состава $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$. Реакцию можно описать условной схемой:



Иногда (особенно - в «старых» руководствах) последнюю реакцию представляют также в виде



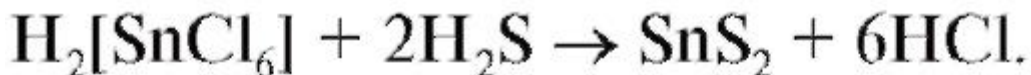
с образованием станнат-ионов SnO_3^{2-} . Обе схемы эквивалентны, поскольку гидроксокомплексу соответствует также формула



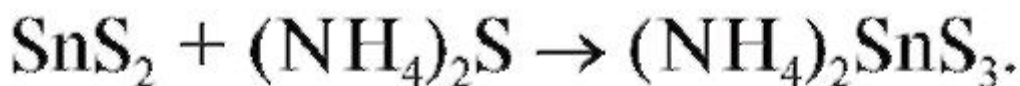
При стоянии раствора с осадком α -оловянной кислоты последняя постепенно «стареет» и превращается в β -оловянную кислоту H_2SnO_3 , труднорастворимую в щелочах и в хлороводородной кислоте.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли олова(IV) и по каплям прибавляют раствор NaOH. Вначале выпадает белый осадок, который растворяется при добавлении избытка раствора щелочи.

Реакция с сульфид-ионами. Пропускание сероводорода H₂S через кислые растворы, содержащие олово(IV), или прибавление к ним сероводородной воды приводят к выпадению желтого осадка сульфида олова(IV) SnS₂:



Осадок сульфида олова(IV), в отличие от сульфида олова(II), растворяется в избытке сульфида аммония (NH₄)₂S или сульфида натрия Na₂S с образованием тиосолей:

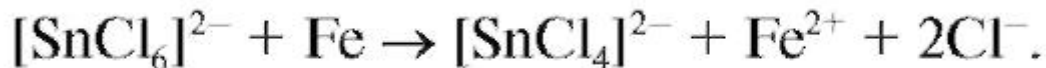


Поэтому при прибавлении растворов сульфидов аммония или натрия к кислым растворам солей олова(IV) осадок сульфида олова(IV) не выпадает.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли солянокислого раствора соли олова(IV) и прибавляют по каплям сероводородную воду. Выпадает желтый осадок сульфида олова(IV).

При добавлении к смеси раствора сульфида натрия или аммония осадок растворяется.

Реакция восстановления олова(IV) до олова(II). Для восстановления олова(IV) до олова(II) можно применять различные восстановители. При восстановлении олова(IV) металлическим железом в солянокислой среде реакция протекает по схеме:



Олово(II), полученное после восстановления олова(IV), открывают реакциями с солями висмута(III), с хлоридом ртути(II) и др.

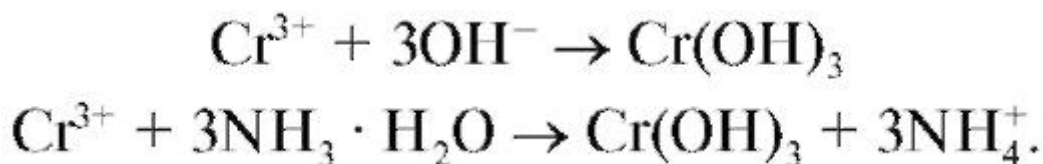
Методика. В пробирку вносят 8-10 капель раствора соли олова(IV), 2-3 капли концентрированной HCl, прибавляют немного железных опилок или железных стружек и нагревают смесь до кипения. Через 3-5 мин отфильтровывают оставшееся металлическое железо и в фильтрате открывают олово(II), как описано выше в предыдущем разделе.

Другие реакции олова(IV). С рядом органических реагентов олово(IV) образует окрашенные или малорастворимые комплексы. Так, с купферомом C₆H₅N(NO)ONH₄ в кислой среде олово(IV) дает малорастворимый осадок купфероната олова(IV), состав которого, по-видимому, отвечает формуле [Sn{C₆H₅N(NO)O}₄].

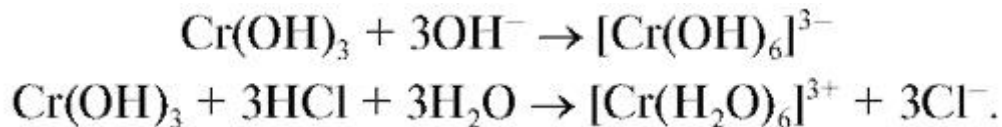
С хлоридами рубидия и цезия олово(IV) образует малорастворимые комплексные соли состава Rb₂[SnCl₆] и Cs₂[SnCl₆]. Реакцию проводят как микрокристаллоскопическую.

Аналитические реакции мышьяка(III) и мышьяка(V). Мышьяк(III) и мышьяк(V) обычно открывают в виде арсенит-ионов AsO₃³⁻ (AsO₂⁻) и арсенат-ионов AsO₄³⁻ соответственно, т.е. в форме анионов, а не в форме катионов. Поэтому реакции этих анионов описаны далее в гл. 16, посвященной рассмотрению аналитических реакций анионов.

Аналитические реакции катиона хрома(III) Cr³⁺. *Реакции с щелочами и с аммиаком.* Катионы Cr³⁺ с растворами щелочей или аммиака образуют осадок гидроксида хрома(III) Cr(OH)₃ серо-зеленого или синефиолетового цвета:



Осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$, обладающий амфотерными свойствами, растворяется как в щелочах, так и в кислотах:



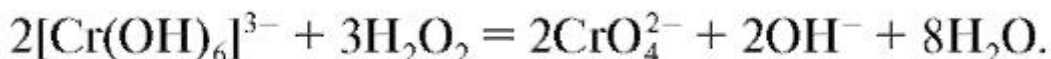
В растворе аммиака гидроксид хрома(III) растворяется лишь частично с образованием фиолетового комплекса $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:



Методика. В две пробирки вносят по несколько капель соли хрома(III). В пробирки прибавляют по каплям: в первую - раствор NaOH , во вторую - раствор аммиака до выпадения серо-зеленого (или сине-фиолетового) осадка. При прибавлении в первую пробирку (по каплям) раствора NaOH и перемешивании осадок растворяется с образованием раствора зеленого цвета. Добавление (по каплям) во вторую пробирку раствора аммиака приводит лишь к частичному растворению осадка. Раствор над осадком становится фиолетовым.

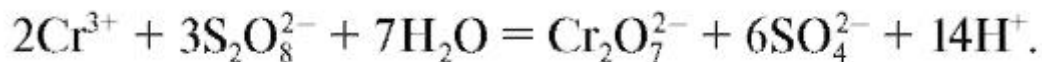
Реакции окисления катионов хрома(III) до хромат-ионов и дихроматионов. Катионы Cr^{3+} при взаимодействии с окислителями (пероксидом водорода, перманганатом калия и др.) окисляются до хромат-анионов CrO_4^{2-} или до дихромат-анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, окрашивающих раствор в желтый (окраска хромат-ионов) или желто-оранжевый (окраска дихромат-ионов) цвет.

а) *Окисление пероксидом водорода.* Окисление пероксидом водорода H_2O_2 проводят обычно в щелочной среде при нагревании:



Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли хрома(III), прибавляют 4-5 капель 2 моль/л раствора NaOH , 2-3 капли 3%-го раствора H_2O_2 и нагревают до изменения зеленой окраски раствора (цвет аквакомплексов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) на желтую (цвет хромат-ионов CrO_4^{2-}). Раствор сохраняют для проведения реакции получения надхромовой кислоты (см. ниже).

б) *Окисление персульфатом аммония.* Катион Cr^{3+} в кислой среде окисляется персульфат-ионом $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ до дихромат-иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, окрашивающего раствор в желто-оранжевый цвет:

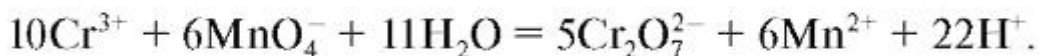


Реакция ускоряется в присутствии следов солей серебра(I), действующих как катализатор.

Методика. В пробирку вносят последовательно 5-6 капель раствора персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 1 каплю 1 моль/л раствора серной кислоты H_2SO_4 , каплю раствора нитрата серебра AgNO_3 и 2-3 капли раствора сульфата или нитрата хрома(III) (но не

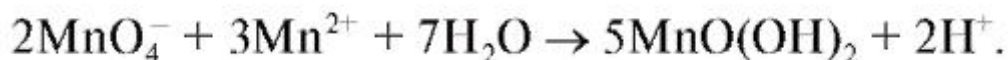
хлорида, так как хлорид-ионы также окисляются!). Раствор принимает желтооранжевую окраску (цвет дихромат-ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

в) *Окисление перманганатом калия.* Перманганат калия KMnO_4 в сернокислой среде при нагревании окисляет катион Cr^{3+} до дихромат-иона, что можно описать схемой:



Раствор окрашивается в желто-оранжевый цвет.

При прибавлении избытка раствора перманганата калия окисляется катион марганца(II) Mn^{2+} и выделяется бурый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$:

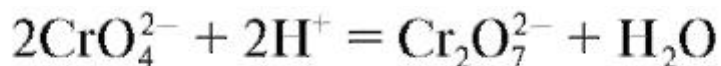


Увеличение кислотности среды препятствует образованию осадка $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора сульфата или нитрата (но не хлорида!) хрома(III), 3-4 капли раствора серной кислоты, смесь нагревают и прибавляют к ней по каплям раствор KMnO_4 до приобретения раствором желто-оранжевой окраски. При дальнейшем прибавлении раствора KMnO_4 выпадает бурый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Реакция образования надхромовой кислоты. Окисление катионов Cr^{3+} до хроматили дихромат-ионов подтверждают, помимо идентификации окраски раствора, реакцией образования надхромовой кислоты H_2CrO_6 .

При действии пероксида водорода H_2O_2 на раствор, содержащий хромат-ион (образовавшийся, например, при окислении катионов Cr^{3+} пероксидом водорода, как описано выше), в сернокислой среде образуется надхромовая кислота H_2CrO_6 синего цвета:



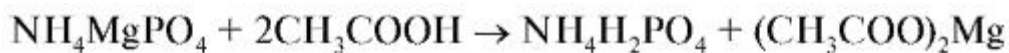
В водных растворах надхромовая кислота неустойчива и разлагается до соединений хрома(III), окрашивающих раствор в зеленый цвет. Однако в растворах органических растворителей она сравнительно устойчива. Поэтому ее обычно экстрагируют из водного раствора органическим экстрагентом (диэтиловым эфиром, изоамиловым спиртом и др.), который окрашивается в интенсивно синий цвет.

Реакция с гидрофосфатом натрия (фармакопейная). Катионы Mg^{2+} образуют с гидрофосфатом натрия в присутствии катионов аммония и аммиака (аммиачный буфер) белый мелкокристаллический осадок магнийаммонийфосфата NH_4MgPO_4 :



При проведении реакции катионов Mg^{2+} с гидрофосфатом натрия в *отсутствии* катионов аммония и аммиака выпадает белый аморфный осадок гидрофосфата магния MgHPO_4 .

Осадок магнийаммонийфосфата растворяется в минеральных кислотах и в уксусной кислоте:



Реакция образования NH_4MgPO_4 достаточно чувствительна: предел обнаружения ~0,010 мкг (по другим данным - около 10 мкг), предельное разбавление $8,3 \cdot 10^4$ мл/г. Мешают катионы Li^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и другие, дающие малорастворимые фосфаты.

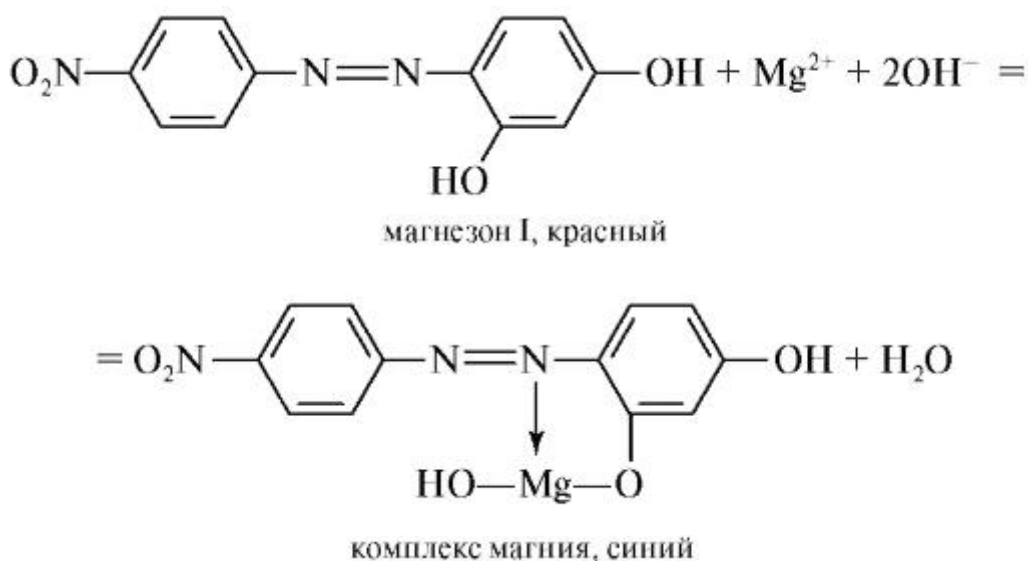
Реакцию можно проводить как микрокристаллоскопическую.

Методика.

Первый вариант. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли магния, прибавляют по 1-2 капли растворов NH_4Cl , аммиака и Na_2HPO_4 . Раствор мутнеет и образуется белый осадок NH_4MgPO_4 .

Второй вариант. В пробирку вносят по одной капле растворов соли магния, NH_4Cl и концентрированного аммиака. Каплю смеси наносят на предметное стекло и рядом помещают каплю раствора Na_2HPO_4 . Приводят капли в соприкосновение и через 1-3 мин наблюдают под микроскопом образование прозрачных бесцветных кристаллов магнийаммоний фосфата.

Реакция с магнезоном I - п-нитробензолазорезорцином. В щелочной среде магнезон I, имеющий красную окраску, образует с катионами Mg^{2+} комплекс синего цвета, сорбирующийся на осадке гидроксида магния. Предположительно реакцию можно описать схемой:

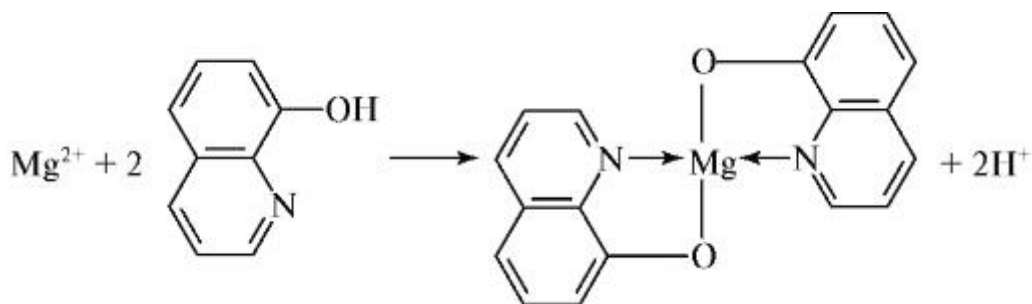


В этой схеме показано строение *фрагмента* образующегося комплекса. С атомом магния(II) связаны, по-видимому, и другие лиганды (например, молекулы воды), поскольку координационное число 3 для магния(II) нехарактерно.

Реакция высокочувствительна: предел обнаружения 0,5 мкг. Мешают многие катионы (Cd^{2+} , Sn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.), также образующие окрашенные комплексы с магнезоном.

Методика. На предметное стекло наносят каплю раствора соли магния и прибавляют каплю щелочного раствора магнезона. Образуется синий осадок. При малых концентрациях катиона магния осадок не выделяется, а раствор окрашивается в синий цвет.

Реакция с 8-оксихинолином. Катионы Mg^{2+} образуют с 8-оксихинолином в аммиачной среде при pH ~ 8-13 (лучше - при нагревании) желто-зеленый кристаллический осадок внутрикомплексного соединения - оксихинолината магния:

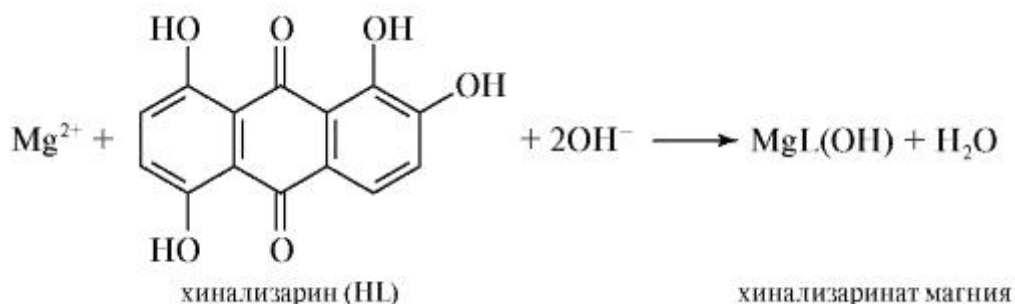


Осадок оксихинолината магния растворим в минеральных кислотах и в уксусной кислоте.

Реакция высокочувствительна: предел обнаружения 0,25 мкг. Мешают катионы, также образующие комплексы с 8-оксихинолином (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} и др.).

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида магния, 2 капли раствора аммиака и прибавляют по каплям раствор хлорида аммония до растворения первоначально выпавшего белого осадка гидроксида магния $Mg(OH)_2$. К раствору прибавляют по каплям раствор 8-оксихинолина до выпадения желто-зеленого осадка оксихинолината магния.

Реакция с хинализарином. Катион Mg^{2+} при взаимодействии с хинализарином в щелочной среде дает синий осадок комплексного соединения - хинализарината магния состава $MgL(OH)$, где HL - условное обозначение молекулы хинализарина:



Отроение комплекса точно неизвестно. Раствор самого хинализарина в щелочной среде имеет фиолетовую окраску.

При небольшом содержании катионов магния в растворе осадок не выпадает, а раствор окрашивается в васильково-синий цвет.

Реакция высокочувствительна: предел обнаружения 0,25 мкг. Мешают катионы алюминия.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора $MgCl_2$, 2-3 капли спиртового раствора хинализарина и 2-3 капли раствора NaOH. Выпадает синий осадок хинализарината магния, а раствор окрашивается в васильково-синий цвет.

Другие реакции катионов магния. Катионы Mg^{2+} образуют с оксалатом аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ белый осадок оксалата магния MgC_2O_4 , с дифенилкарбазидом $(C_6H_5NHNH)_2CO$ - комплекс краснофиолетового цвета. Свежевыпавший осадок $Mg(OH)_2$ при взаимодействии с гипоиодитом калия KIO (или гипоиодидом натрия NaIO)

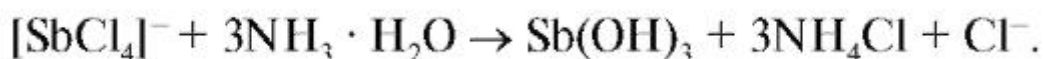
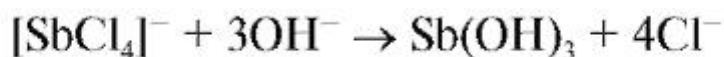
окрашивается в красно-бурый цвет вследствие сорбции иода на поверхности гидроксида магния. Катионы магния взаимодействуют также с другими реагентами с образованием продуктов различного состава.

Аналитические реакции сурьмы(III) и сурьмы(V). Соли сурьмы(III)

и сурьмы(V) гидролизуются в водных растворах с образованием осадков малорастворимых основных солей сурьмы. Поэтому обычно используют кислые растворы сурьмы (III) и сурьмы(V), в которых их гидролиз подавляется и образуются соответствующие ацидокомплексы. Так, в концентрированных растворах HCl присутствуют ацидокомплексы $[SbCl_4]^-$ или $[SbCl_6]^-$.

Соединения сурьмы окрашивают пламя газовой горелки в голубой цвет.

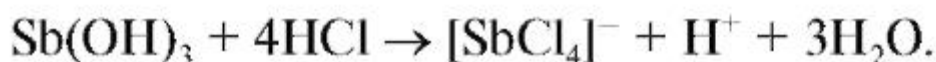
Аналитические реакции сурьмы(III). *Реакции с щелочами и раствором аммиака.* При прибавлении раствора щелочи или аммиака к раствору, содержащему сурьму(III), выпадает белый осадок гидроксида сурьмы(III) $Sb(OH)_3$ (который можно также представить как сурьмяную кислоту H_3SbO_3 или $HSbO_2 \cdot H_2O$):



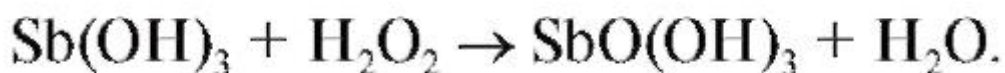
Свежевыпавший осадок $Sb(OH)_3$ растворяется в избытке щелочи с образованием гидроксокомплексов $[Sb(OH)_4]^-$:



Осадок $Sb(OH)_3$ растворяется также и в кислотах с образованием ацидокомплексов:

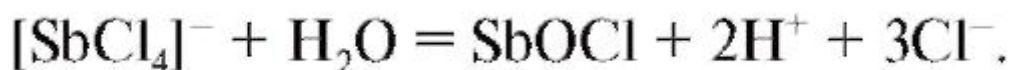


При действии щелочи в присутствии пероксида водорода H_2O_2 сурьма(III) окисляется до сурьмы(V), давая белый осадок $SbO(OH)_3$:

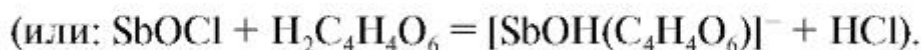


Методика. В пробирку вносят 3-4 капли солянокислого раствора сурьмы(III), прибавляют 3-4 капли дистиллированной воды и затем по каплям - раствор NaOH до выпадения белого осадка $Sb(OH)_3$. Продолжают прибавление по каплям раствора NaOH при перемешивании содержимого пробирки до растворения выпавшего осадка.

Реакция гидролиза. Разбавление водой растворов, содержащих сурьму(III), приводит к ее гидролизу. Так, при добавлении воды к солянокислому раствору сурьмы(III) гидролиз идет (при pH ~ 3-4) с выделением белого осадка малорастворимого оксохлорида сурьмы(III) состава $SbOCl$:

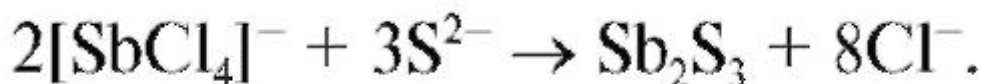


Свежевыпавший осадок оксохлорида сурьмы растворяется (лучше - при нагревании) в растворах HCl, винной кислоты $H_2C_4H_4O_6$ и ее солей:

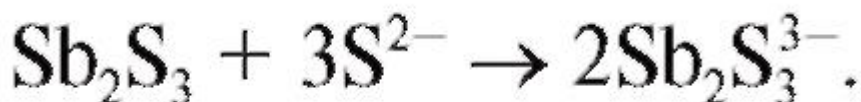


Методика. В пробирку вносят 2-3 капли солянокислого раствора хлорида сурьмы(III) и прибавляют по каплям воду до образования белого хлопьевидного осадка SbOCl.

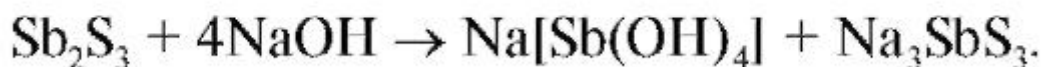
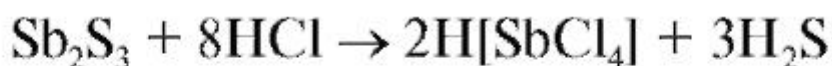
Реакция с сульфид-ионами. Сульфид-ионы S^{2-} в кислой среде осаждают из растворов сурьмы(III) оранжевый осадок сульфида сурьмы(III) Sb_2S_3 :



При избытке сульфид-ионов осадок растворяется с образованием тиосоли, содержащей анион SbS_3^{3-} :



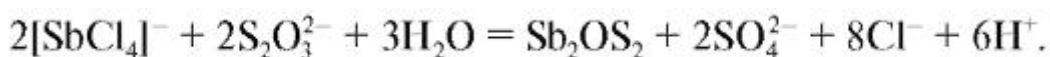
Осадок сульфида сурьмы(III) растворяется также в концентрированной HCl при нагревании, в растворах щелочей:



Методика. В пробирку вносят 3 капли солянокислого раствора хлорида сурьмы(III), 2 капли концентрированной HCl и прибавляют по каплям раствор сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (или сульфида натрия Na_2S) или сероводородную воду. Выпадает оранжевый осадок сульфида сурьмы(III).

Реакция с тиосульфатом натрия. Прибавление раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ к кислому раствору сурьмы(III) приводит к образованию красного осадка «сурьмяной киновари» состава

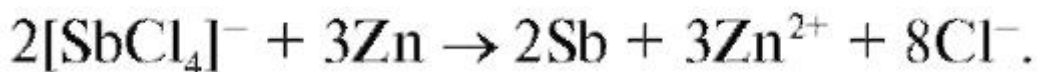
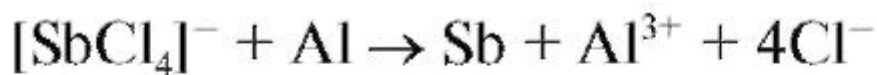
Sb_2OS_2 :



Ранее полагали, что этот осадок представляет собой смесь Sb_2S_3 и Sb_2O_3 . Мешает висмут(III), образующий черный осадок.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли солянокислого раствора хлорида сурьмы(III) и прибавляют 2-3 капли раствора тиосульфата натрия. Выпадает красный осадок.

Реакции восстановления сурьмы(III) до сурьмы(0). Сурьма(III) восстанавливается до металлической сурьмы в кислой среде металлическими магнием, алюминием, цинком, оловом, железом, например:



Металлическая сурьма выделяется в виде черного осадка на поверхности металла.

Методика. В пробирку вносят несколько капель солянокислого раствора хлорида сурьмы(III) и кусочек металлического алюминия или цинка, либо железа. Поверхность металла чернеет вследствие выделения хлопьевидного осадка свободной сурьмы.

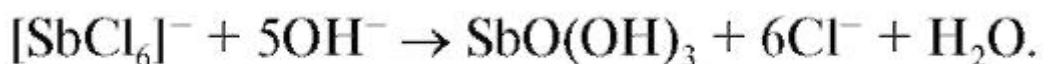
Другие реакции сурьмы (III). При взаимодействии сурьмы(III) с фосфорно-молибденовой гетерополиокислотой образуется продукт реакции синего цвета - «молибденовая синь», экстрагируемый амиловым спиртом.

С метилфлуороном $\text{C}_{13}\text{H}_4\text{O}_2(\text{OH})_3\text{CH}_3$ сурьма(III) в присутствии H_2O_2 и HCl дает продукт красного цвета (капельная реакция на фильтровальной бумаге); реакция специфична для сурьмы(III).

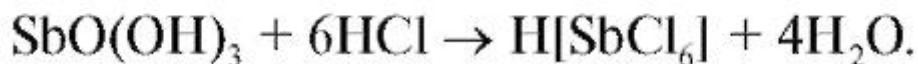
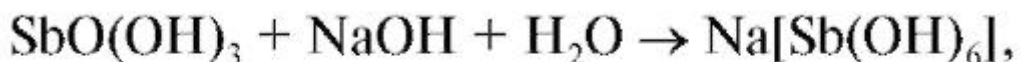
Такие окислители, как KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 и другие, окисляют в растворах сурьму(III) до сурьмы(V).

Известен и ряд других реакций сурьмы(III).

Аналитические реакции сурьмы(V). *Реакция с щелочами и аммиаком.* Сурьма(V) образует с гидроксидами щелочных металлов и аммиаком белый осадок состава $\text{SbO}(\text{OH})_3$:



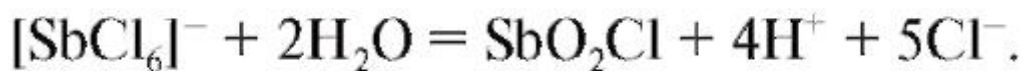
Свежевыпавший осадок $\text{SbO}(\text{OH})_3$ растворяется в избытке щелочи и в сильных кислотах:



Методика. В пробирку вносят несколько капель солянокислого раствора сурьмы(V) и прибавляют по каплям раствор NaOH до выпадения белого осадка $\text{SbO}(\text{OH})_3$. При дальнейшем прибавлении раствора щелочи осадок растворяется.

Реакция гидролиза. При разбавлении водой растворов сурьмы(V) последняя гидролизует с образованием основных солей. Так, при прибавлении воды к солянокислому раствору сурьмы(V) гидролиз идет до образования белого осадка оксохлорида сурьмы(V) состава

SbO_2Cl :

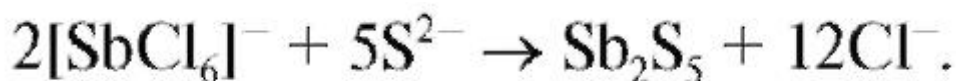


Осадок SbO_2Cl растворяется в избытке HCl (обратная реакция) и в растворах винной кислоты и ее солей.

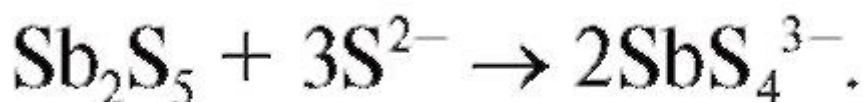
Методика. В пробирку вносят 2-3 капли солянокислого раствора сурьмы(V) и по каплям прибавляют дистиллированную воду до выпадения белого осадка SbO_2Cl .

Реакция с сульфид-ионами. При реакции с сульфид-ионами в кислой среде сурьма(V) образует оранжевый осадок сульфида сурьмы(V)

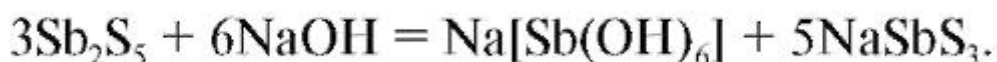
Sb_2S_5 :



При избытке сульфид-ионов осадок растворяется с образованием тиосолей:



Осадок Sb_2S_5 растворяется в щелочах:



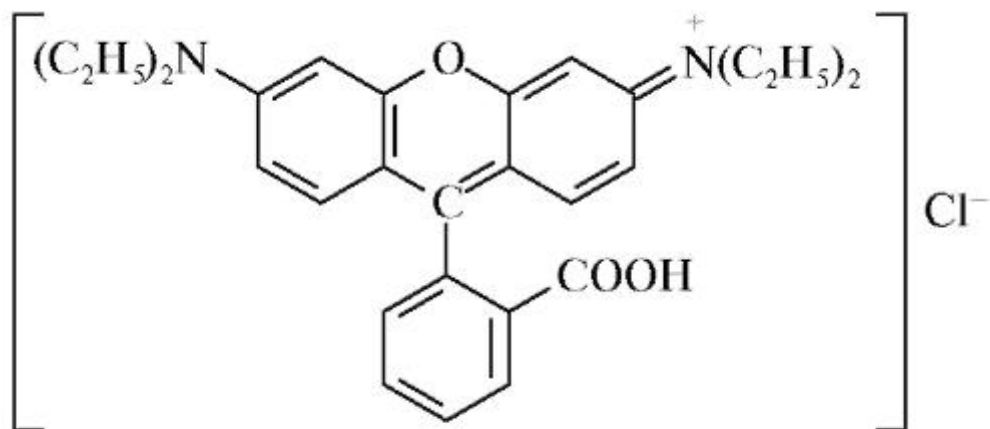
В концентрированной HCl при нагревании сульфид сурьмы(V) растворяется с выделением свободной серы и восстановлением сурьмы(V) до сурьмы(III):



Методика. В пробирку вносят ~3 капли солянокислого раствора сурьмы(V), 2 капли концентрированной HCl и прибавляют по каплям раствор сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (или сульфида натрия Na_2S) либо сероводородную воду. Выпадает оранжевый осадок Sb_2S_5 . Прибавление избытка реагента приводит к растворению осадка.

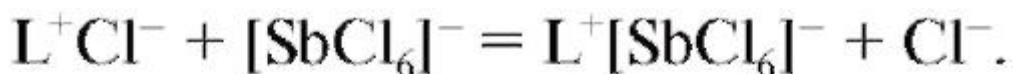
Реакции восстановления сурьмы(V) до сурьмы(0). Сурьма(V), как и сурьма(III), восстанавливается в кислой среде металлическим магнием, цинком, алюминием, оловом, железом до свободной сурьмы(0). Условия проведения реакций восстановления сурьмы(V) аналогичны условиям проведения реакций восстановления сурьмы(III) (см. выше).

Реакция с родамином Б. Сурьма(V) в солянокислых растворах реагирует с органическим реагентом - родамином Б (условно обозначим его как L^+Cl^-)



Родамин Б (L^+Cl^-)

с образованием фиолетового или сине-фиолетового соединения (ионного ассоциата) состава $\text{L}^+[\text{SbCl}_6]^-$:



Образовавшийся ионный ассоциат экстрагируется из водной фазы бензолом или изопропанолом; при этом органический слой окрашивается в фиолетово-синий цвет.

Если в растворе присутствует не сурьма(V), а сурьма(III), то предварительно сурьму(III) окисляют нитритом натрия $NaNO_2$ до сурьмы(V), после чего сурьму(V) открывают реакцией с родамином Б.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли солянокислого раствора сурьмы(V), прибавляют 2-3 капли концентрированной HCl , ~1 мл дистиллированной воды, 3-4 капли раствора родамина Б (обычно 0,06%-го) и 5-6 капель бензола. Встряхивают смесь. Органический (бензольный) слой окрашивается в фиолетово-синий цвет.

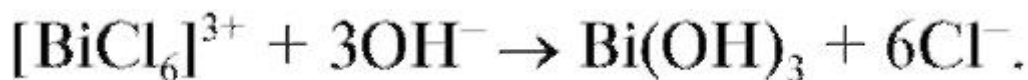
В случае присутствия в растворе сурьмы(III) реакцию проводят аналогично, за исключением того, что после прибавления концентрированной HCl в пробирку добавляют дополнительно 2-3 капли раствора нитрита натрия.

Другие реакции сурьмы(V). Сурьма(V) в солянокислых растворах (в форме $[SbCl_6]^-$) реагирует с органическим реагентом метилфиолетовым, с иодидами и некоторыми другими соединениями. С метилфиолетовым образуется тонкая суспензия малорастворимого соединения синего цвета. Иодидами сурьма(V) восстанавливается до сурьмы(III). При этом реакционная смесь принимает бурую окраску за счет выделения иода I_2 .

Аналитические реакции висмута(III). Соли висмута(III) гидро-

лизуются в водных растворах с образованием осадков малорастворимых оксо соединений - солей висмутила, формально содержащих катион висмутила BiO^+ (например, $BiOCl$, $BiONO_3$ и др.). Если соль висмута(III) растворить в воде, то получают мутный раствор вследствие образования частиц продуктов гидролиза. Для подавления гидролиза и получения прозрачных растворов соль висмута(III) растворяют не в чистой воде, а в растворах кислот, чаще всего - в растворе HCl , в котором висмут(III) присутствует в форме хлоридных комплексов $[BiCl_6]^{3-}$. На практике обычно используют солянокислые растворы хлорида висмута(III).

Реакции с щелочами и аммиаком. При прибавлении растворов щелочей или аммиака к раствору соли висмута(III) выпадает белый осадок гидроксида $Bi(OH)_3$:



Осадок растворяется в минеральных кислотах. При нагревании белый осадок $Bi(OH)_3$ желтеет вследствие образования оксогидроксида висмута(III) $BiO(OH)$ (гидроксида висмутила):



Методика. В пробирку вносят несколько капель солянокислого раствора хлорида висмута(III) и прибавляют по каплям раствор $NaOH$ до выпадения белого осадка $Bi(OH)_3$.

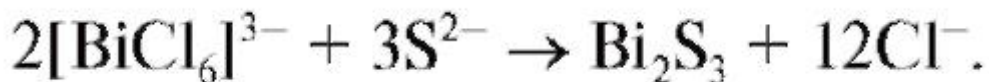
Реакция гидролиза. Разбавление водой растворов солей висмута(III) приводит к их гидролизу с выделением белого осадка оксохлорида висмута $BiOCl$ (хлорида висмутила):



При прибавлении раствора HCl и нагревании осадок растворяется (обратная реакция). В отличие от оксохлоридов сурьмы, осадок оксохлорида висмута(III) не растворяется в растворах винной кислоты и ее солей.

Методика. К 2-3 каплям солянокислого раствора хлорида висмута(III) в пробирке прибавляют по каплям воду до выпадения белого осадка BiOCl.

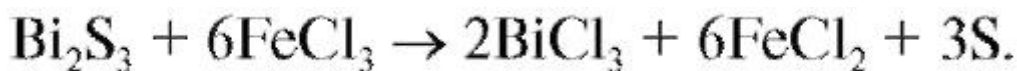
Реакция с сульфид-ионами (фармакопейная). Висмут(III) при реакции с сульфид-ионами в кислой среде образует черно-коричневый осадок сульфида висмута(III) Bi₂S₃:



Осадок не растворяется в разбавленных минеральных кислотах, за исключением разбавленной HNO₃, в которой он растворяется с выделением свободной серы:

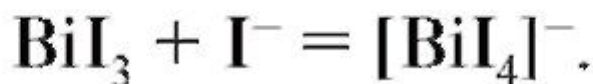
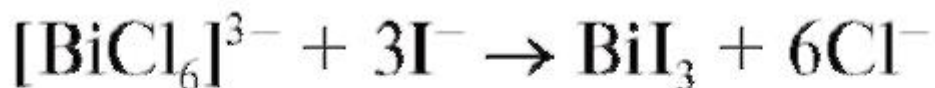


Осадок сульфида висмута растворяется в присутствии хлорида железа FeCl₃ - также с выделением свободной серы:



Методика. В пробирку вносят 3-4 капли солянокислого раствора хлорида висмута(III) и прибавляют по каплям раствор (NH₄)₂S, или Na₂S, или сероводородной воды. Выпадает черно-коричневый осадок сульфида висмута Bi₂S₃.

Реакция с иодидами (фармакопейная). При прибавлении растворов иодидов к кислым растворам висмута(III) выпадает черный осадок иодида висмута(III) BiI₃, растворимый в избытке реагента с образованием желто-оранжевого раствора, содержащего тетраиодовисмутат(III)-ионы [BiI₄]⁻:



Разбавление полученного раствора водой приводит к выпадению осадка BiI₃ с последующим его гидролизом и образованием желтооранжевого оксоиодида висмута BiOI (иодида висмутила). Суммарно реакцию гидролиза можно описать схемой:

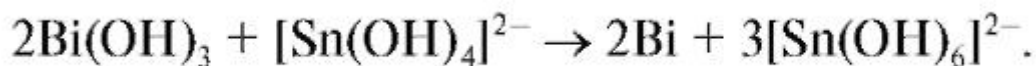


Методика. В пробирку вносят около 5 капель солянокислого раствора хлорида висмута(III) и прибавляют по каплям раствор KI до выпадения черного осадка иодида висмута(III). Дальнейшее прибавление избытка раствора KI приводит к растворению осадка и образованию оранжевого раствора. При прибавлении воды к этому раствору и его нагревании образуется оранжевый осадок иодида висмутила

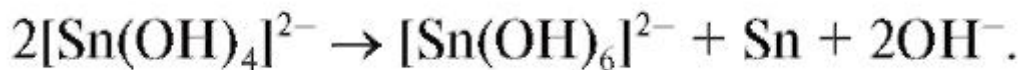
BiOI.

Реакция восстановления висмута(III) до висмута(0) соединениями олова(II). В щелочной среде (pH ~ 10) олово(II) восстанавливает висмут(III) до металлического

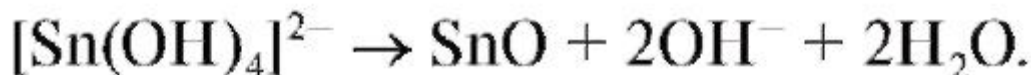
висмута(0), выделяющегося в виде черного осадка. Олово(II) при этом окисляется до олова(IV):



При большом избытке щелочи и нагревании выпадает также черный осадок металлического олова вследствие протекания реакции диспропорционирования:

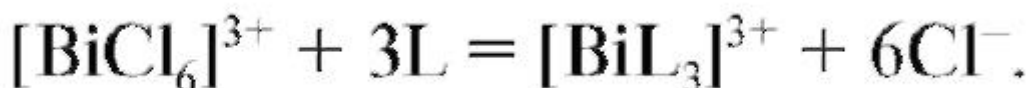


При недостатке щелочи может выпасть черный осадок оксида олова(II) SnO:



Методика. В пробирку вносят 2 капли солянокислого раствора хлорида олова(II), 8-10 капель 2 моль/л раствора NaOH до растворения первоначально выпавшего осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и добавляют 1-2 капли раствора соли висмута(III). Выпадает осадок черного цвета - металлический висмут.

Реакция с тиокарбамидом (тиомочевинной). Висмут(III) при взаимодействии с тиокарбамидом $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ в кислой среде образует растворимый комплекс желтого цвета состава $[\text{BiL}_3]^{3+}$, где L - условное обозначение молекулы тиокарбамида:



Мешают катионы Hg^{2+} , Fe^{3+} .

Методика. На предметное стекло наносят каплю солянокислого раствора хлорида висмута(III) и добавляют кристаллик тиокарбамида. Капля окрашивается в оранжевый цвет.

Другие реакции висмута(III). Известно большое число (несколько десятков) реакций висмута(III), которые могут иметь аналитическое

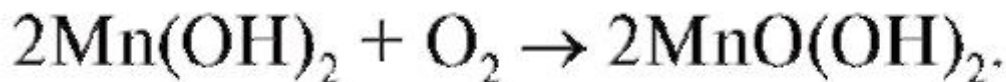
значение. Так, с тиосульфатом натрия при нагревании выделяется осадок сульфида висмута Bi_2S_3 ; с гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 - белый осадок фосфата висмута BiPO_4 ; с дихроматами - желтый осадок дихромата висмутила $(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; с 8-оксихинолином и KI - оранжево-красный осадок комплексного соединения - и т.д.

Аналитические реакции катиона марганца(II) Mn^{2+} . Аквокомплексы $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ марганца(II) окрашены в бледно-розовый цвет, поэтому водные растворы солей марганца(II) при достаточно больших концентрациях имеют бледно-розовую окраску. Сильно разбавленные водные растворы солей марганца(II) практически бесцветны.

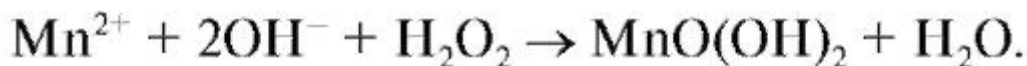
Реакции с щелочами и аммиаком. При прибавлении растворов щелочей или аммиака к растворам, содержащим катионы Mn^{2+} , выпадает белый осадок гидроксида марганца(II) состава $\text{Mn}(\text{OH})_2$:



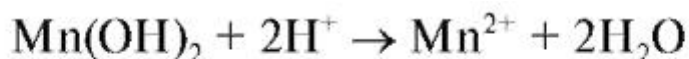
При стоянии осадок бурет за счет окисления кислородом воздуха до черно-коричневого оксогидроксида марганца(IV) состава $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (H_2MnO_3):



При действии щелочей на растворы солей марганца(II) в присутствии пероксида водорода образующийся вначале гидроксид марганца(II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ окисляется пероксидом водорода до чернокоричневого $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



Осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$ растворяется в разбавленных растворах сильных кислот и в насыщенном растворе хлорида аммония:



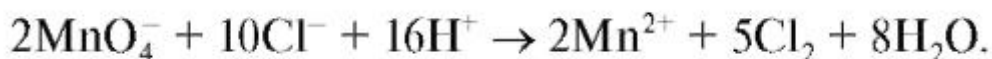
Осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$ не растворяется при действии этих реагентов. *Методика.*

а) В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли марганца(II) и прибавляют по каплям раствор NaOH до прекращения выпадения белого осадка $\text{Mn}(\text{OH})_2$. При стоянии осадок темнеет вследствие образования $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

б) К свежевыпавшему осадку $\text{Mn}(\text{OH})_2$, полученному, как описано выше, прибавляют по 3-4 капли растворов NaOH и H_2O_2 . Белый осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$ переходит в чернокоричневый $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Реакции окисления катионов Mn^{2+} до перманганат-ионов. Катионы Mn^{2+} под действием различных окислителей окисляются до перманганат-ионов MnO_4^- , окрашивающих раствор в малиново-фиолетовый цвет. В качестве окислителей применяют висмутат натрия NaBiO_3 , персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, диоксид свинца PbO_2 и др. Чаще всего используют висмутат натрия. Реакцию окисления катионов Mn^{2+} до MnO_4^- используют для открытия этих катионов в растворе.

Реакции окисления проводят в отсутствие хлорид-ионов Cl^- , так как они восстанавливаются перманганат-ионами до хлора Cl_2 :



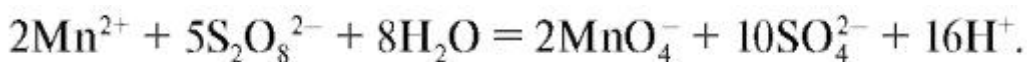
а) *Окисление висмутатом натрия* в кислой среде протекает по схеме:



Избыток висмутата натрия может маскировать окраску раствора.

Методика. В пробирку вносят ~5 капель концентрированной HNO_3 , несколько крупинок висмутата натрия. Смесь перемешивают и прибавляют к ней 1-2 капли раствора сульфата MnSO_4 или нитрата $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ марганца(II) (но не хлорида MnCl_2 !). Раствор окрашивается в малиново-фиолетовый цвет.

б) *Окисление персульфатом аммония.* Реакцию проводят в кислой среде в присутствии катализатора - солей серебра (AgNO_3) при нагревании:

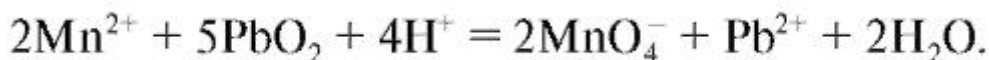


В качестве катализатора применяют также соли кобальта и меди.

В горячем растворе возможно разложение перманганат-ионов, которое замедляется в присутствии фосфорной кислоты H_3PO_4 .

Методика. В пробирку вносят несколько кристалликов $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (или ~0,5 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), прибавляют ~2 мл раствора HNO_3 (или H_2SO_4), 2-3 капли раствора AgNO_3 и 1-2 капли концентрированного раствора H_3PO_4 . Нагревают смесь до кипения и прибавляют каплю раствора соли марганца(II). Раствор окрашивается в малиновый цвет.

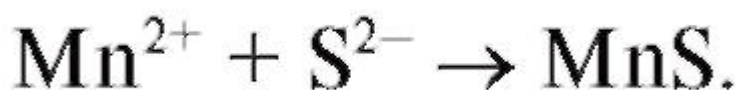
в) *Окисление диоксидом свинца в кислой среде при нагревании:*



При избытке соли марганца(II) образуется $\text{MnO}(\text{OH})_2$, а не перманганат-ион.

Методика. В пробирку вносят небольшое количество PbO_2 и прибавляют ~1 мл раствора HNO_3 . Смесь нагревают до кипения, прибавляют каплю раствора сульфата или нитрата марганца(II) и опять нагревают до кипения. Раствор окрашивается в малиновый цвет.

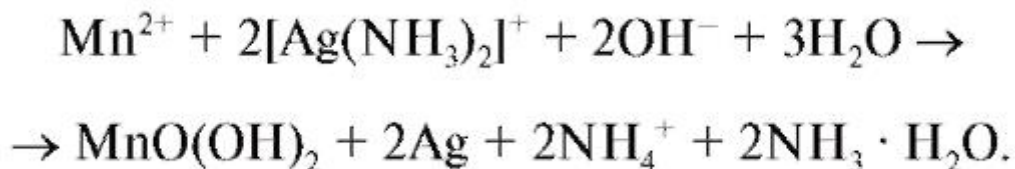
Реакция с сульфид-ионами. Катионы Mn^{2+} с сульфид-ионами S^{2-} образуют осадок сульфида марганца(II) MnS розовато-телесного цвета:



Осадок растворяется в разбавленных кислотах.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли марганца(II) и прибавляют 1-2 капли раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (или сульфида натрия Na_2S) или сероводородной воды. Выпадает осадок сульфида марганца(II) телесно-розового цвета.

Другие реакции марганца(II). Катионы Mn^{2+} образуют с аммиаком серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ смесь $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и металлического серебра буро-черного цвета:

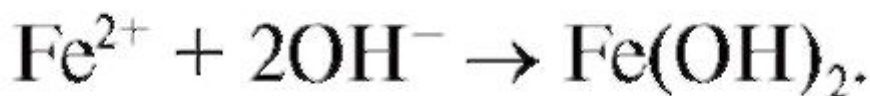


Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге (наблюдается образование черно-бурого пятна).

Катионы Mn^{2+} дают ряд других реакций, представляющих меньший аналитический интерес.

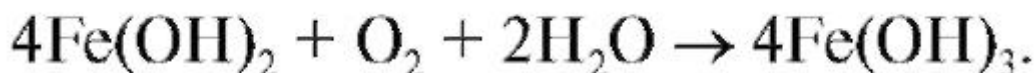
Аналитические реакции катиона железа(II) Fe^{2+} . Акво-ионы железа(II) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ практически бесцветны, поэтому растворы солей железа(II) обычно не окрашены.

Реакции с щелочами и аммиаком. Катионы Fe^{2+} образуют с щелочами и аммиаком белый осадок гидроксида железа(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



Гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$ растворяется в кислотах, но не растворяется в щелочах. При стоянии на воздухе гидроксид железа(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ постепенно темнеет вследствие

окисления железа(II) до железа(III) кислородом воздуха и образования красно-бурого гидроксида железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



При действии щелочей на растворы солей железа(II) в присутствии пероксида водорода сразу образуется красно-бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ гидроксида железа(III):

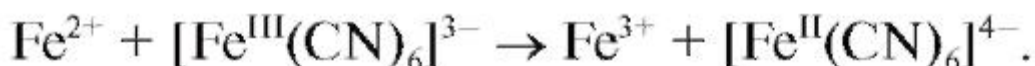


Методика.

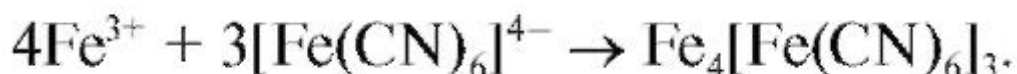
а) В пробирку вносят 5-6 капель раствора соли железа(II) и по каплям прибавляют раствор NaOH до прекращения выпадения белого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$. На воздухе осадок постепенно темнеет.

б) К свежеприготовленному, как описано выше, белому осадку $\text{Fe}(\text{OH})_2$ прибавляют по 2-3 капли растворов NaOH и H_2O_2 . Окраска осадка изменяется до красно-бурой.

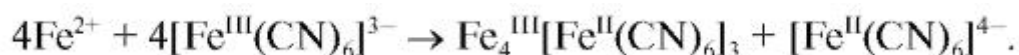
Реакция с гексацианоферратом(III) калия - феррицианидом калия (фармакопейная). Катионы Fe^{2+} реагируют с феррицианидом калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в кислой среде с образованием темно-синего осадка «турнбулевой сини». Ранее полагали, что состав этого осадка соответствует формуле $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с переменным числом молекул воды, причем, в зависимости от условий осаждения, состав осадка изменяется и может соответствовать, например, формуле $\text{KFe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при избытке катионов калия в растворе. Однако позднее было показано, что уже при образовании этого осадка осуществляется окислительно-восстановительный процесс с переносом электрона от «внешнесферного» железа(II) к внутрисферному железу(III):



Образующиеся катионы Fe^{3+} и анионы $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ дают темносиний осадок конечного продукта состава $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, названный «турнбулевой синью»:



Суммарное уравнение реакции:

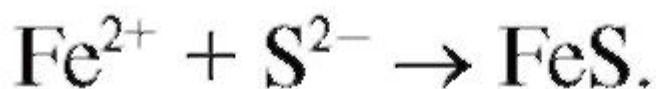


По составу, структуре и свойствам осадок «турнбулевой сини» идентичен осадку «берлинской лазури», получаемому при прибавлении раствора ферроцианида калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ к растворам солей железа(III) (см. далее «Аналитические реакции катионов железа(III) Fe^{3+} »).

Реакция очень чувствительна: предел обнаружения 0,05 мкг. Осадок «турнбулевой сини» не растворяется в кислотах, но разлагается в щелочной среде.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли железа(II), прибавляют 1-2 капли раствора HCl и 2-3 капли раствора феррицианида калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Раствор окрашивается в синий цвет и выделяется синий осадок «турнбулевой сини».

Реакция с сульфид-ионами (фармакопейная). Катионы Fe^{2+} образуют с сульфид-ионами в нейтральной или аммиачной среде черный осадок сульфида железа(II) FeS :



Осадок растворяется в разбавленных минеральных кислотах и в уксусной кислоте.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли железа(II) и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (или сульфида натрия). Выпадает черный осадок сульфида железа(II).

Другие реакции катионов железа(II). Катионы Fe^{2+} вступают в реакции со многими реагентами. Некоторые из этих реакций представляют аналитический интерес.

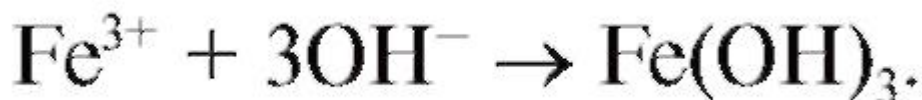
С диметилглиоксимом $(\text{CH}_3\text{CNOH})_2$ катионы Fe^{2+} образуют розово-красный диметилглиоксиматный комплекс железа(II) состава FeL_2 , где HL - условное обозначение молекулы диметилглиоксима. Реакция высокочувствительна (предел обнаружения $\sim 0,4$ мкг), однако мешают другие катионы (особенно Ni^{2+}), также образующие диметилглиоксиматные комплексы.

Катионы Fe^{2+} образуют в кислой среде комплексные соединения розово-красного цвета с 2,2'-дипиридилем, *o*-фенантролином.

Описан ряд других реакций катионов Fe^{3+} , представляющих определенный аналитический интерес.

Аналитические реакции катионов железа(III) Fe^{3+} . Акво-ионы железа(III) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в водных растворах окрашены в желтый цвет и частично гидролизуются до растворимых гидроксоаквокомплексов $[\text{Fe}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$, также окрашенных в желто-бурый цвет. Поэтому водные растворы солей железа(III) имеют желтую или красноватобурюю окраску.

Реакция с щелочами и аммиаком. Катионы Fe^{3+} при взаимодействии с щелочами и аммиаком в водных растворах образуют красно-бурый осадок гидроксида железа(III):

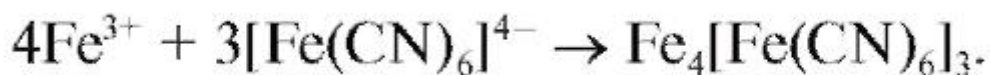


Осадок растворим в разбавленных кислотах; не растворяется в насыщенном растворе хлорида аммония (в отличие от белого осадка гидроксида железа(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$), а также в растворах щелочей.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли железа(III) и прибавляют 3-4 капли раствора NaOH. Выпадает красно-бурый осадок гидроксида железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

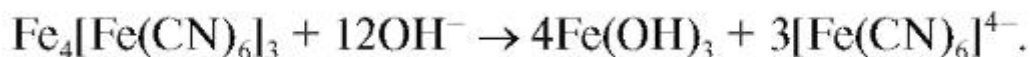
Реакция с гексацианоферратом(II) калия - с ферроцианидом калия (фармакопейная). Катионы Fe^{3+} в кислой среде ($\text{pH} \sim 2-3$) реагируют с ферроцианидом калия с образованием темно-синего осадка «берлинской лазури». Состав осадка чистой «берлинской лазури» описывают формулой $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с переменным количеством молекул воды. Показано, однако, что, в зависимости от условий осаждения, осадок «берлинской лазури», как и осадок «турнбулевой сини» (см. выше), увлекает из раствора другие катионы, так что его состав несколько изменяется и может соответствовать, например, формуле $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$. Поэтому все соединения данного типа называют «берлинскими лазуриями».

Осадок «берлинской лазури» неустойчив в щелочной среде, но стабилен в кислом растворе, поэтому реакцию проводят в кислой среде при $\text{pH} \sim 2-3$. Реакция образования чистой «берлинской лазури» протекает по схеме:



Реакция высокочувствительна: открываемый минимум ~0,05 мкг, предельное разбавление ~10⁶ мл/г. Мешают, как и при получении осадка «турнбулевой сини», окислители и восстановители. Окислители окисляют ферроцианид до феррицианида, а восстановители восстанавливают железо(III) до железа(II).

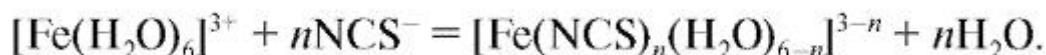
Как и в случае «турнбулевой сини», осадок «берлинской лазури» не растворяется в кислотах, разлагается при прибавлении раствора щелочи:



Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли железа(III), прибавляют 1-2 капли раствора HCl и 2 капли раствора K₄[Fe(CN)₆]. Раствор окрашивается в синий цвет и выпадает темно-синий осадок «берлинской лазури».

Реакция с тиоцианат-ионами (фармакопейная). Катионы Fe³⁺ реагируют с тиоцианат-ионами NCS⁻ (лучше - в кислой среде при pH - 3) с образованием тиоцианатных комплексов железа(III) красного цвета. В зависимости от соотношения концентраций реагентов могут доминировать комплексы различного состава [Fe(NCS)_n(H₂O)_{6-n}]³⁻ⁿ, где n = 1, 2, 3, ... , 6. Все они имеют красную окраску и находятся в равновесии. Для подавления образования гидроксокомплексов, содержащих гидроксильные группы реакцию проводят в кислой среде при pH - 3.

Реакция протекает по схеме:

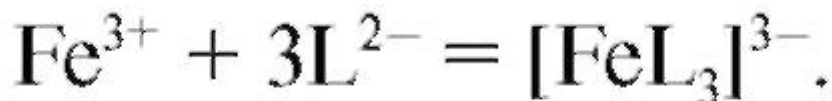


Реакция высокочувствительна: предел обнаружения катионов железа(III) составляет 0,25 мкг. Мешают многие вещества: окислители, восстановители, ртуть(II), фториды, иодиды, фосфаты, цитраты, тартраты и другие соединения. Катионы железа(II) Fe²⁺ не мешают.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли железа(III) и прибавляют 2-3 капли раствора тиоцианата аммония NH₄NCS или калия KNCS. Раствор окрашивается в красный цвет.

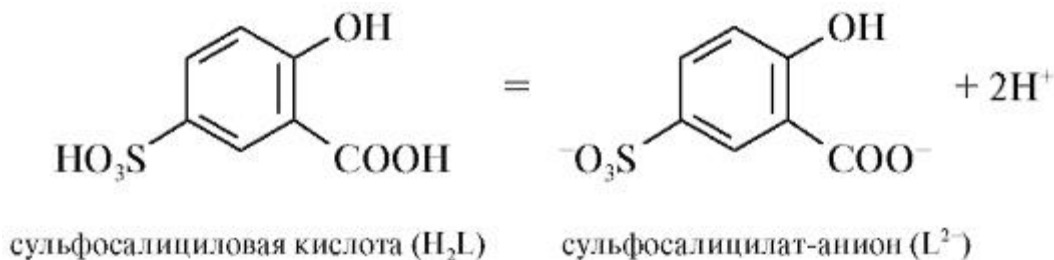
Реакция с сульфосалициловой кислотой (фармакопейная). Катион Fe³⁺ реагирует в водных растворах с сульфосалициловой кислотой с образованием окрашенных комплексов. В зависимости от pH среды и соотношения реагирующих компонентов состав и окраска образующихся комплексов могут быть различными. Так, при pH и 2-2,5 доминируют комплексы красного цвета, при pH - 4-8 - бурого и при pH - 9-11,5 - желтого. Наиболее устойчив комплекс желтого цвета, содержащий железо(III) и анионы сульфосалициловой кислоты в мольном соотношении железо(III): сульфосалицилат-анион, равном 1:3, т.е. на один атом железа приходится три сульфосалицилатных лиганда. Этот комплекс доминирует в аммиачном растворе. Точное строение комплексов в растворе неизвестно.

Предполагается, что при pH - 9-11,5 реакция протекает с образованием трисульфосалицилатоферрат(III)-ионов [FeL₃]³⁻ по схеме:



где H_2L - условное обозначение молекулы сульфосалициловой кислоты, а L^{2-} - обозначение сульфосалицилат-аниона, образовавшегося из

сульфосалициловой кислоты при отщеплении двух протонов *предположительно* от групп $COOH$ и SO_3H :



По-видимому, при $pH = 2-2,5$ образующийся красный комплекс содержит железо(III) и сульфосалицилатный лиганд в молярном соотношении 1:1, при $pH = 4-8$ бурый комплекс - в молярном соотношении 1:2.

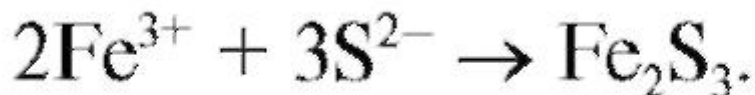
При обнаружении катионов Fe^{3+} реакцией с сульфосалициловой кислотой предельная концентрация железа(III) составляет 0,05 мкг/мл, т.е. реакция высокочувствительная.

Сходные реакции катионы Fe^{3+} дают и с салициловой кислотой - орто-оксибензойной кислотой HOC_6H_4COOH .

Методика. В пробирку вносят ~5 капель раствора соли железа(III), прибавляют ~10 капель раствора сульфосалициловой кислоты и ~0,5 мл концентрированного раствора аммиака. Раствор принимает желтую окраску.

Если вместо раствора аммиака прибавить ~1 мл раствора HCl (1:1), то получают не желтый, а красный раствор.

Реакция с сульфид-ионами (фармакопейная). Катионы Fe^{3+} при взаимодействии с сульфид-ионами S^{2-} в нейтральных или слабоаммиачных растворах образуют черный осадок сульфида железа(III) Fe_2S_3 :



Осадок растворяется в минеральных кислотах.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли железа(III) и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида аммония $(NH_4)_2S$ (или Na_2S) либо сероводородной воды. Выделяется черный осадок сульфида железа(III).

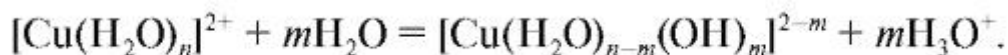
Другие реакции катионов Fe^{3+} . Для катионов железа(III) описан ряд реакций, представляющих аналитический интерес, особенно - с органическими реагентами. Так, катионы Fe^{3+} при реакции с ферроном (7-иод-8-оксихинолин-5-сульфоновой кислотой) в кислой среде ($pH = 2,6$) образуют комплексы зеленого цвета (реакция

высокочувствительная: предел обнаружения 0,5 мкг); при реакции с тайроном (1,2-диокси-3,5-дисульфобензолом) - комплексы синего цвета, изменяющие окраску на красную в щелочной среде (предел обнаружения - около ~0,05 мкг), при реакции с купфероном - красный осадок купфероната железа(III); при реакции с салициловой кислотой - салицилатные комплексы фиолетового или краснофиолетового цвета - и т.д.

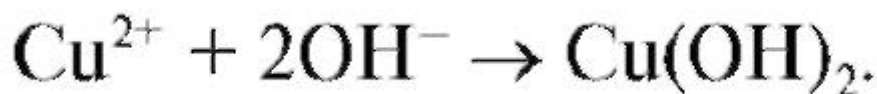
В табл. 15.2 охарактеризованы продукты некоторых аналитических реакций катионов пятой аналитической группы.

15.3. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ШЕСТОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ ПО КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КЛАССИФИКАЦИИ: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

Аналитические реакции катиона меди(II) Cu^{2+} . Акво-ионы меди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ окрашены в голубой цвет, поэтому растворы солей меди(II) имеют голубую окраску с разными оттенками (от голубой до сине-зеленой). В водных растворах акво-ионы меди(II) частично гидролизуются с образованием растворимых гидроксоаквокомплексов состава $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{n-m}(\text{OH})_m]^{2-m}$ по схеме:



Реакция с щелочами. При прибавлении раствора щелочи к раствору соли меди(II) выпадает осадок гидроксида меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, имеющий окраску от сине-зеленой до голубой:



При кипячении смеси раствора с осадком гидроксид меди(II) разлагается, теряя воду, до черного оксида меди(II) CuO :



Осадок $\text{Cu}(\text{C})\text{H}_2$ растворяется в кислотах, в растворах аммиака (с образованием комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ синего цвета), комплексообразующих органических кислот (лимонная, винная), частично растворим в концентрированных щелочах с образованием гидроксокомплексов меди(II).

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли меди(II) и прибавляют 1-2 капли раствора NaOH . Образуется осадок гидроксида меди(II) голубого или сине-зеленого цвета.

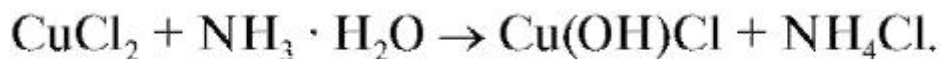
Таблица 15.2. Продукты некоторых аналитических реакций катионов пятой аналитической группы по кислотноосновной классификации

Реагенты	Продукты аналитических реакций						
	Mg^{2+}	Sb(III)	Sb(V)	Bi(III)	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
NaOH , KOH , раствор NH_3	Белый осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Белый осадок $\text{Sb}(\text{OH})_3$	Белый осадок $\text{SbO}(\text{OH})_3$	Белый осадок $\text{Bi}(\text{OH})_3$	Белый осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$	Белый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$	Краснобурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$
NaOH (избыток) + H_2O_2	Белый осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$	$[\text{Sb}(\text{OH})]^-$ в растворе	$[\text{Sb}(\text{OH})]^-$ в растворе	Белый осадок $\text{Bi}(\text{OH})_3$	Темно-коричневый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$	Краснобурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Краснобурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$

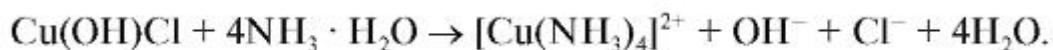
Na_2CO_3	Белый осадок $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$	Белый осадок $\text{Sb}(\text{OH})_3$	Белый осадок $\text{SbO}(\text{OH})_3$	Белый осадок BiOHCO_3	Белый осадок $(\text{MnOH})_2\text{CO}_3$	Белый осадок FeCO_3	Краснобурый осадок FeOHCO_3
Na_2HPO_4	Белый осадок MgHPO_4 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$; в присутствии NH_3 - белый осадок NH_4MgPO_4	Белый осадок $(\text{SbO})_3\text{PO}_4$	Белый осадок $\text{SbO}(\text{OH})_3$	Белый осадок BiPO_4	Белый осадок MnHPO_4 , $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$	Зеленый осадок FeHPO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	Желтый осадок FePO_4
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Белый осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ из конц.растворов; осаждение неполное	Оранжевый осадок Sb_2S_3	Оранжевый осадок Sb_2S_5	Черный осадок Bi_2S_3	Осадок телесного цвета MnS	Черный осадок FeS	Черный осадок $\text{FeS}+\text{S}$
Разбавление водой (гидролиз хлоридных растворов)		Белый осадок SbOCl	Белый осадок SbO_2Cl	Белый осадок BiOCl			
Цвет пламени горелки	Не окрашивает	Голубой	Голубой	Зеленый	Не окрашивает	Не окрашивает	Не окрашивает

Смесь *осторожно* нагревают до кипения и кипятят до потемнения осадка вследствие образования черного оксида меди(II).

Реакция с аммиаком (фармакопейная). При прибавлении раствора аммиака к раствору, содержащему соль меди(II), вначале выпадает осадок основной соли меди (синезеленого цвета), который растворяется в избытке аммиака с образованием комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ярко-синего цвета. Так, из раствора хлорида меди(II) CuCl_2 аммиак осаждает голубой оксихлорид меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$:

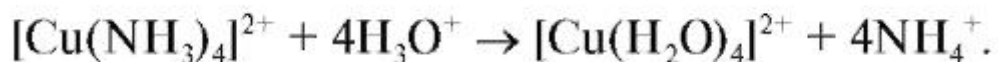


В избытке аммиака осадок растворяется:



Раствор окрашивается в ярко-синий цвет.

В кислой среде комплексный тетраамминмедь(II)-катион разрушается:



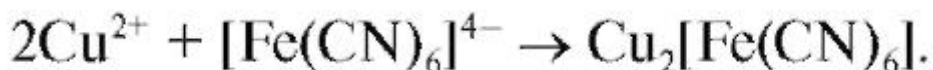
и окраска раствора из ярко-синей переходит в голубую (цвет аквакомплекса меди(II)).

Мешают катионы Co^{2+} , Ni^{2+} , олово(II).

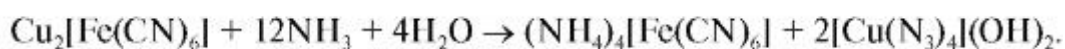
Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора соли меди(II) и прибавляют по каплям разбавленный раствор аммиака при перемешивании смеси. Выпадающий вначале голубой (или голубоватозеленоватый) осадок основной соли меди(II) затем растворяется с образованием ярко-синего раствора.

Прибавляют по каплям разбавленный раствор одной из кислот - HCl, HNO₃ или H₂SO₄. Окраска раствора из ярко-синей переходит в голубую.

Реакция с гексацианоферратом(II) калия. Катионы Cu²⁺ образуют с ферроцианидом калия K₄[Fe(CN)₆] в слабокислой среде краснокоричневый осадок гексацианоферрата(II) меди Cu₂[Fe(CN)₆]



Осадок не растворяется в разбавленных кислотах, но растворяется в 25%-м водном аммиаке:



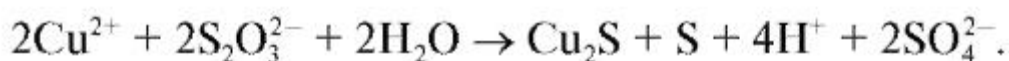
Мешают катионы, также образующие окрашенные осадки ферроцианидов (Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺).

Реакцию катионов меди(II) с ферроцианидом калия можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге. *Методика.*

а) В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли меди(II) и прибавляют 2-3 капли раствора K₄[Fe(CN)₆]. Выпадает красно-коричневый осадок ферроцианида меди(II).

б) На лист фильтровальной бумаги, пропитанный раствором ферроцианида калия, наносят каплю раствора соли меди(II). На бумаге образуется красно-коричневое пятно.

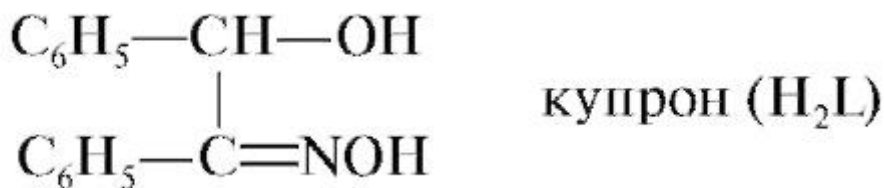
Реакция с тиосульфатом натрия. При кипячении смеси подкисленного раствора соли меди(II) с избытком тиосульфата натрия Na₂S₂O₃ происходит восстановление меди(II) до меди(I) с образованием сульфида меди(I) Cu₂S. В результате выпадает темно-бурый осадок, представляющий собой смесь сульфида меди(I) Cu₂S и свободной серы. Реакция, по-видимому, протекает по схеме:



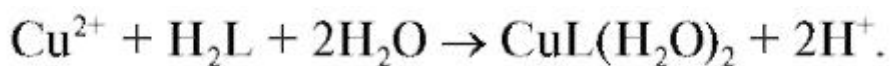
В литературе встречаются и другие схемы, описывающие эту реакцию.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли меди(II), 2-3 капли разбавленного раствора H₂SO₄ и несколько кристалликов тиосульфата натрия. Пробирку осторожно нагревают до кипения. Выпадает темный осадок, содержащий смесь Cu₂S и S.

Реакция с купроном (1-бензоиноксимом). Катионы Cu²⁺ при взаимодействии с органическим реагентом - купроном (обычно в аммиачной среде) образуют хлопьевидный зеленый осадок внутрикомплексного соединения состава CuL • 2H₂O, где H₂L - условное обозначение купрона - 1-бензоиноксима:



Реакция протекает по схеме:



Протоны, очевидно, отщепляются от обеих гидроксильных групп молекулы купрона. Осадок не растворяется в избытке аммиака.

Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге. Предел обнаружения ~0,1 мкг.

Методика.

а) В пробирку вносят 2-3 капли кислого раствора соли меди(II), прибавляют 1-2 капли спиртового раствора купрона и 2-3 капли раствора аммиака. Образуется зеленый осадок комплекса меди(II) с купроном.

б) На лист фильтровальной бумаги наносят каплю подкисленного раствора соли меди(II), каплю спиртового раствора купрона и каплю раствора аммиака. На бумаге возникает зеленое пятно.

Реакция восстановления меди(II) металлами до металлической меди (фармакопейная). Металлы, расположенные в ряду напряжений металлов левее меди, восстанавливают катионы меди(II) Cu^{2+} до металлической меди. Чаще всего для этого применяют металлические алюминий, цинк, железо. При внесении этих металлов в растворы солей меди(II) поверхность металлов покрывается тонким слоем выделяющейся металлической меди красноватого цвета:



Методика. В пробирку с подкисленным раствором соли меди(II) погружают кусочек металлического алюминия или цинка, либо железа. Постепенно поверхность металла покрывается красным слоем металлической меди.

Окрашивание пламени газовой горелки. Соли меди окрашивают пламя газовой горелки в изумрудно-зеленый цвет.

Методика. Платиновую или нихромовую проволоку погружают в концентрированную хлороводородную кислоту, затем в сухую соль меди и вносят в пламя газовой горелки, которое окрашивается в зеленый цвет.

Другие реакции катионов меди(II). Катионы Cu^{2+} дают целый ряд реакций, имеющих аналитическое значение. Так, с тиоцианатами образуется черный осадок $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, постепенно переходящий в белый CuSCN ; с сульфид-ионами - черный осадок сульфида меди CuS ; с фосфатами - голубой $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ и т.д. Известны реакции комплексообразования меди(II) с различными органическими реагентами - купроином, купфероном, дитиооксамидом и др.

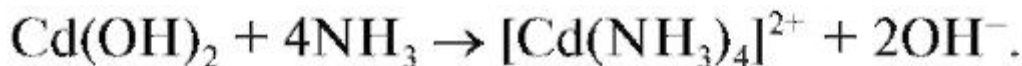
Используют также довольно чувствительную (предельное разбавление ~10⁴ г/мл) микрокристаллоскопическую реакцию образования желто-зеленых кристаллов $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

Аналитические реакции катиона кадмия Cd^{2+} . Аквоионы кадмия $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ в водных растворах бесцветны.

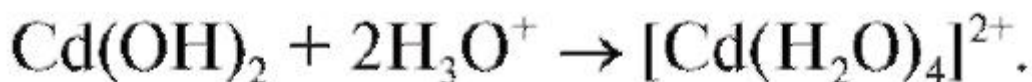
Реакция с щелочами и аммиаком. При прибавлении раствора щелочи или аммиака к раствору соли кадмия выпадает белый осадок гидроксида кадмия:



Осадок нерастворим в избытке щелочи, но растворяется в избытке аммиака с образованием бесцветного аммиачного комплекса $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



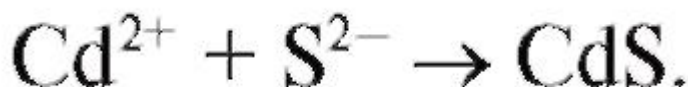
Осадок гидроксида кадмия растворяется в кислотах:



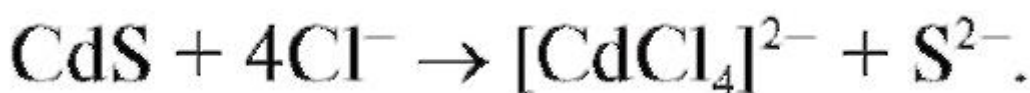
Методика. В две пробирки вносят по 3-4 капли раствора соли кадмия. В одну пробирку прибавляют 1-2 капли раствора NaOH или KOH. Выпадает белый осадок гидроксида кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

В другую пробирку прибавляют по каплям раствор аммиака. Образующийся вначале белый осадок гидроксида кадмия растворяется в избытке аммиака.

Реакция с сульфид-ионами. Катионы Cd^{2+} образуют с сульфидионами S^{2-} в слабокислых или щелочных растворах желтый осадок сульфида кадмия CdS :



Осадок нерастворим в щелочах и в растворе сульфида натрия, частично растворяется в насыщенном растворе хлорида натрия с образованием хлоридного комплекса кадмия $[\text{CdCl}_4]^{2-}$:



Сульфид кадмия нерастворим в кислотах, за исключением HCl, в которой он растворяется с образованием хлоридного комплекса кадмия:

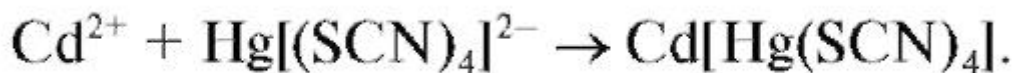


Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрата кадмия, прибавляют 2 капли раствора сульфида натрия Na_2S . Выпадает желто-коричневый осадок сульфида кадмия CdS .

К выпавшему осадку прибавляют по каплям насыщенный раствор хлорида натрия NaCl при перемешивании смеси до растворения осадка.

Реакцию на катионы кадмия можно проводить также с сероводородной водой при pH $\sim 0,5$.

Реакция с тетрароданомеркуратом(II) аммония. Катионы кадмия при взаимодействии с тетрароданомеркуратом(II) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ образуют белый кристаллический осадок тетрароданомеркурата(II) кадмия $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$:

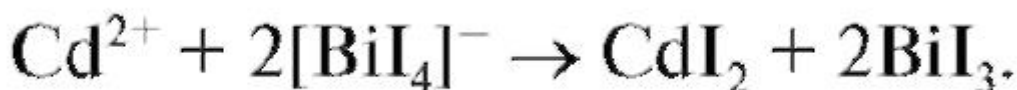


Реакция высокочувствительна: предел обнаружения составляет около 1 мкг, предельное разбавление равно $\sim 10^3$ мл/г.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кадмия и прибавляют примерно столько же капель раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Выпадают бесцветные (или белые - в зависимости от размера частиц осадка) кристаллы тетрароданомеркурата(II) кадмия $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

Реакцию можно проводить как микрокристаллоскопическую. Для этого на предметное стекло наносят каплю раствора соли кадмия и каплю раствора тетрароданомеркурата(II) аммония. При рассмотрении под микроскопом можно видеть образовавшиеся бесцветные продолговатые кристаллы тетрароданомеркурата кадмия $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

Реакция с тетраиодовисмутатом(III) калия. Катионы кадмия дают с тетраиодовисмутатом(III) калия $\text{K}[\text{BiI}_4]$ черный осадок иодида висмута(III) BiI_3 :



Осадок иодида висмута(III) растворяется при прибавлении избытка растворов иодида калия KI или тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

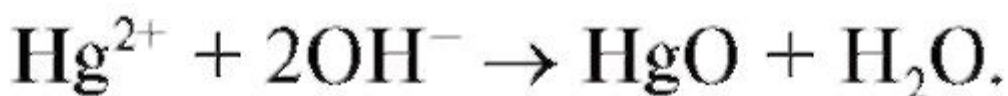
Методика. На лист фильтровальной бумаги наносят каплю раствора тетраиодовисмутата(III) калия $\text{K}[\text{BiI}_4]$ и каплю раствора соли кадмия. На бумаге появляется черное пятно. При добавлении по каплям раствора иодида калия или тиосульфата натрия черное пятно исчезает.

Другие реакции катионов кадмия. Известен целый ряд аналитических реакций на катионы кадмия, особенно - с комплексообразующими органическими реагентами: дитизоном, кадионом, меркаптобензтиазолом, меркаптобензимидазолом, р-нафтохинолином, хинальдиновой кислотой, со смесью иодида калия с трис-адипиридилжелезом(II) и т.д.

Аналитические реакции катиона ртути(II) Hg^{2+} . Акво-ионы ртути(II) $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в водных растворах бесцветны.

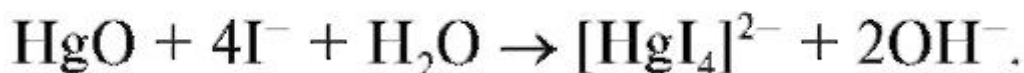
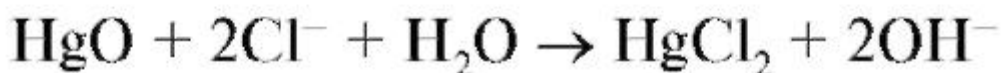
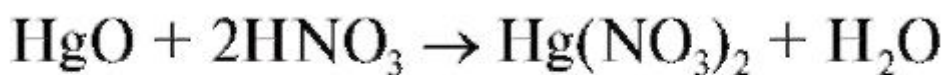
Все соединения ртути(II) сильно ядовиты, поэтому при работе с ними следует принимать меры предосторожности!

Реакции с щелочами и аммиаком. При добавлении водного раствора щелочи к водному раствору, содержащему катион Hg^{2+} , выпадает желтый осадок оксида ртути(II) HgO :



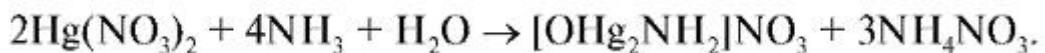
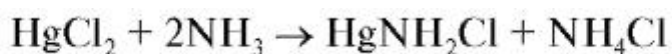
Реакция - фармакопейная.

Осадок HgO растворяется в азотной кислоте, в растворах хлоридов и иодидов щелочных металлов с образованием соответственно $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, HgCl_2 и комплекса $[\text{HgI}_4]^{2-}$:

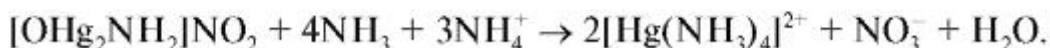


Методика. В пробирку вносят 3-4 капли водного раствора соли ртути(II) и прибавляют по каплям водный раствор NaOH или KOH. Выпадает желтый осадок оксида ртути(II) состава HgO.

При реакции с водным раствором аммиака катионы Hg^{2+} образуют белые осадки. Из водных растворов хлорида ртути(II) HgCl_2 выпадает белый осадок состава HgNH_2Cl , из водных растворов нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ - белый осадок состава $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{NO}_3$:



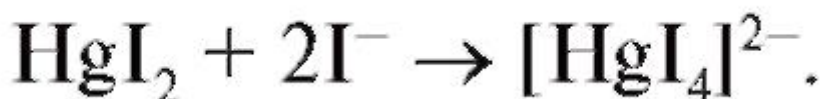
Осадки растворяются (лучше - при нагревании) в избытке аммиака, но *только в присутствии солей аммония*, с образованием бесцветного комплексного катиона тетраамминртути(II) $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Методика. В одну пробирку вносят 3-4 капли водного раствора хлорида ртути(II) HgCl_2 , а в другую - столько же водного раствора нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. В каждую пробирку прибавляют по каплям водный раствор аммиака до выпадения белых осадков. Затем

в пробирки добавляют по 3-4 капли водного раствора соли аммония (NH_4Cl или NH_4NO_3) и по каплям - водный раствор аммиака при перемешивании до полного растворения осадков.

Реакция с иодидом копия (фармакопейная). Катионы Hg^{2+} дают с иодид-ионами I^- в водном растворе красный осадок иодида ртути(II) HgI_2 , который при избытке иодид-ионов растворяется с образованием бесцветного тетраиодомеркурата(II)-иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$:



Мешают катионы Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , висмут(III) и некоторые другие, а также окислители.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли ртути(II) и прибавляют каплю разбавленного (5 %-го) раствора иодида калия. Выпадает красный осадок иодида ртути(II) HgI_2 .

При дальнейшем прибавлении по каплям (при встряхивании) раствора иодида калия осадок растворяется с образованием бесцветного раствора.

Реакцию можно также проводить капельным методом на фильтровальной бумаге - наблюдается появление красно-оранжевого пятна, исчезающего при добавлении избытка раствора иодида калия.

Методика. На лист фильтровальной бумаги наносят каплю разбавленного водного раствора иодида калия, затем - каплю раствора соли ртути(II). Возникает красно-оранжевое пятно. При дальнейшем добавлении по каплям раствора иодида калия пятно обесцвечивается.

Эта методика рекомендуется для открытия катионов Hg^{2+} даже в присутствии мешающих катионов.

Реакция с сульфид-ионами (фармакопейная). Катионы Hg^{2+} осаждаются из водных растворов сульфид-ионами S^{2-} в виде чернокоричневого осадка сульфида ртути(II) HgS . Реакция протекает в несколько стадий. Вначале образуется белый осадок, постепенно изменяющий окраску через желто-красную и бурую на коричнево-черную при избытке сульфид-ионов.

Так, при действии сероводорода H_2S на водный раствор хлорида ртути(II) HgCl_2 сначала выпадает белый осадок состава $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$:

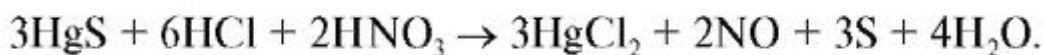


При избытке H_2S белый осадок превращается в коричнево-черный HgS :



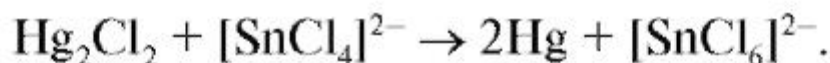
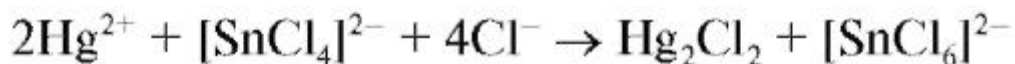
Аналогично протекает реакция HgCl_2 с сульфидом натрия Na_2S .

Сульфид ртути(II) HgS не растворяется в разбавленной азотной кислоте, но растворим в царской водке (смесь $\text{HCl} + \text{HNO}_3$):



Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида ртути(II) HgCl_2 и прибавляют по каплям раствор сульфида натрия Na_2S или сероводородной воды. Выпадает белый осадок, чернеющий при дальнейшем прибавлении раствора Na_2S или сероводородной воды.

Реакция с хлоридом олова(II). Катионы Hg^{2+} восстанавливаются оловом(II) вначале до катионов Hg^{2+} , а затем - до металлической ртути Hg . Так, при взаимодействии хлорида ртути(II) HgCl_2 с хлоридом олова(II) образуется белый осадок каломели Hg_2Cl_2 , который темнеет за счет выделения мелкодисперсной металлической ртути:



Мешают катионы Ag^+ , Hg^{2+} , Sb(III) , Bi(III) .

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида ртути(II) HgCl_2 и прибавляют по каплям солянокислый раствор хлорида олова(II). Выпадает белый осадок Hg_2Cl_2 , который постепенно темнеет.

Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге: при нанесении на бумагу капли раствора хлорида олова(II) и капли раствора хлорида ртути(II) появляется темное пятно.

Аналогично протекают реакции солей ртути(II) с некоторыми другими восстановителями, например, с металлической медью. Для проведения этой реакции на медную поверхность наносят каплю раствора соли ртути(II). На поверхности возникает темное (черно-серое) пятно, которое при протирании фильтровальной бумагой становится серебристо-блестящим.

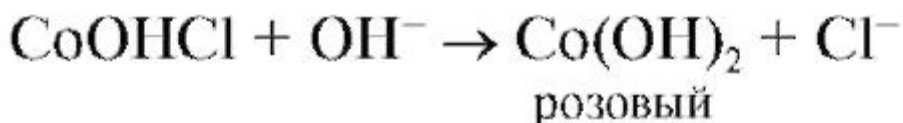
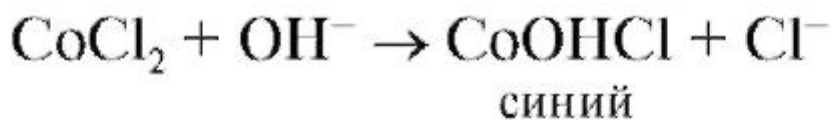
Другие реакции катионов ртути(II). Известны качественные реакции на ртуть(II) с рядом других неорганических и органических реагентов - с хромат-ионами (образуется желтый HgCrO_4),

с ортофосфат-ионами (белый $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$), с дифенилкарбазидом и с дифенилкарбазоном (комплексы сине-фиолетового цвета), с дитизоном (желто-оранжевый или красный комплексы, в зависимости от условий проведения реакции) и т.д.

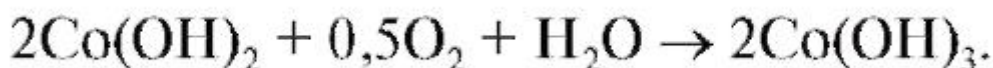
Аналитические реакции катиона кобальта(II) Co^{2+} . Аквоионы кобальта(II) октаэдрической конфигурации $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ окрашены в розовый цвет, поэтому разбавленные водные растворы солей кобальта(II) также имеют розовую окраску. Однако при упаривании водных растворов солей кобальта(II) их фиолетовая окраска меняется на синюю, характерную для комплексов кобальта(II) тетраэдрической структуры.

Уединения кобальта(II) сравнительно легко окисляются до соединений кобальта(III), причем в ряде случаев - уже кислородом воздуха (растворенным в воде), что необходимо учитывать при проведении качественных реакций на кобальт(II). В водных растворах кобальт(II) и кобальт(III) присутствуют исключительно в форме комплексных соединений. Комплексы кобальта(III) устойчивее комплексов кобальта(II), хотя известны и стабильные комплексы кобальта(II).

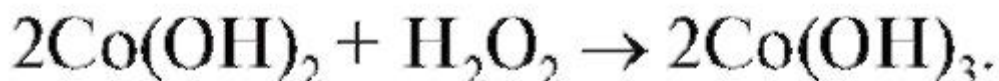
Реакция с щелочами. Катионы при реакции с щелочами вначале образуют синий осадок гидроксосоли кобальта(II) (например, CoOHCl), которая затем переходит в розовый осадок гидроксида кобальта(II) $\text{Co}(\text{OH})_2$. Так, при взаимодействии хлорида кобальта(II) со щелочью реакция протекает по схеме:



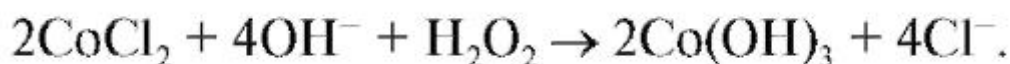
Розовый гидроксид кобальта(II) $\text{Co}(\text{OH})_2$ медленно буреет вследствие окисления кислородом воздуха до черно-бурого гидроксида кобальта(III) состава $\text{Co}(\text{OH})_3$



Если к розовому осадку $\text{Co}(\text{OH})_2$ прибавить пероксид водорода H_2O_2 , то реакция окисления $\text{Co}(\text{OH})_2$ в черно-бурый $\text{Co}(\text{OH})_3$ протекает практически мгновенно:

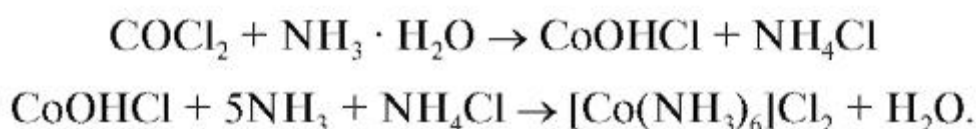


Действие смеси H_2O_2 со щелочью на раствор соли кобальта(II) сразу приводит к образованию черно-бурого осадка $\text{Co}(\text{OH})_3$



Методика. В пробирку вносят 3 капли раствора соли кобальта(II), например, CoCl_2 , и медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании смеси прибавляют водный раствор NaOH или KOH до образования синего осадка CoOHCl , переходящего при дальнейшем прибавлении щелочи в розовый осадок $\text{Co}(\text{OH})_2$, который через некоторое время постепенно темнеет за счет окисления до $\text{Co}(\text{OH})_3$

Реакция с аммиаком. При реакции катионов с аммиаком также вначале образуется синий осадок основной соли. Дальнейшее прибавление раствора аммиака приводит к растворению осадка с образованием гексамминкобальт(II)-катионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ грязно-желтого цвета (раствор - желтого цвета):



На воздухе раствор постепенно принимает вишнево-красный цвет вследствие окисления кобальта(II) до кобальта(III) с образованием хлоропентаминкобальт(III)-анионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2-}$ вишнево-красного цвета:



В присутствии пероксида водорода и солей аммония реакция окисления $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ до $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ протекает практически мгновенно:

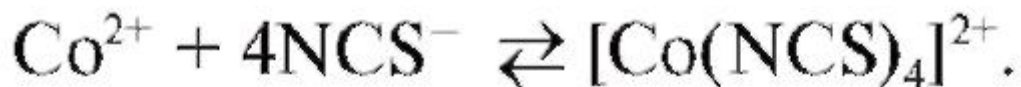


Методика. В пробирку вносят 3 капли раствора хлорида кобальта(II) и медленно, по каплям прибавляют раствор аммиака до выпадения синего осадка CoOHCl . Добавляют несколько кристаллов хлорида аммония и продолжают прибавление раствора аммиака при перемешивании смеси до полного растворения осадка и образования желтого раствора. При стоянии на воздухе раствор постепенно меняет окраску на вишнево-красную.

В другую пробирку вносят 3 капли раствора хлорида кобальта(II), прибавляют 2 капли раствора пероксида водорода и затем по каплям - раствор аммиака до выпадения черно-бурого осадка гидроксида

кобальта(III). Добавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до растворения осадка и образования вишнево-красного раствора, содержащего комплексы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$.

Реакция с тиоцианат-ионами. Катионы Co^{2+} в слабокислой среде реагируют с тиоцианат-ионами NCS^- с образованием синего комплекса - тетратиоцианатокобальтат(II)-иона $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$:



Комплекс в водных растворах неустойчив и равновесие комплексообразования смещено влево в сторону образования розового аквакомплекса кобальта(II). Поэтому реакцию проводят при избытке тиоцианат-ионов, чтобы сместить равновесие вправо.

Равновесие смещается вправо также в водно-ацетоновых растворах, в силу чего реакцию иногда проводят в водно-ацетоновой среде (ацетон хорошо смешивается с водой).

В растворах органических растворителей (изоамиловый спирт, эфир) устойчивость комплекса повышается. Поэтому при проведении данной реакции водный раствор, содержащий катионы Co^{2+} , смешивают с небольшим количеством органического растворителя (обычно - смесь изоамилового спирта и диэтилового эфира). При этом тетратиоцианатный комплекс кобальта(II) переходит в органическую фазу и окрашивает ее в синий цвет.

Предел обнаружения ионов кобальта(II) этой реакцией - 0,5 мкг.

Проведению реакции мешают катионы железа(III) Fe^{3+} , меди(II) Cu^{2+} , также образующие окрашенные соединения с тиоцианат-ионами - желто-бурый комплекс меди(II) и красные комплексы железа(III). Мешающее действие этих катионов можно устранить, восстановив их хлоридом олова(II) до железа(II) и меди(I).

Мешающее действие катионов Fe^{3+} устраняют также, связывая их в устойчивые бесцветные комплексы такими маскирующими агентами, как фторид- и тартрат-анионы, прибавляя фторид натрия NaF или тартрат натрия-калия $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ соответственно. В качестве маскирующих агентов используют также оксалат-ионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и ортофосфат-ионы PO_4^{3-} .

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кобальта(II), прибавляют 8-10 капель насыщенного раствора тиоцианата калия KNCS или аммония NH_4NCS (или несколько кристаллов этих солей), 5-6 капель органического растворителя (изоамиловый спирт или смесь изоамилового спирта с диэтиловым

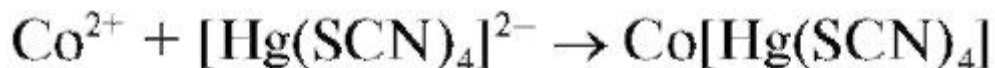
эфиром) и встряхивают смесь. Верхний слой органической фазы окрашивается в синий цвет.

В другую пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кобальта(II), 2-3 капли раствора соли железа(III) и прибавляют 5-6 капель насыщенного раствора тиоцианата калия или аммония. Раствор принимает красную окраску - цвет тиоцианатных комплексов железа(III), на фоне которого нельзя увидеть синюю окраску тиоцианатных комплексов кобальта(II). К смеси прибавляют порошкообразные NaF или $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ до исчезновения красной окраски. Затем добавляют 5-6 капель органического растворителя и встряхивают пробирку. Наблюдается синее окрашивание верхней жидкой органической фазы.

Реакцию можно также проводить капельным методом на фильтровальной бумаге. Для этого на лист фильтровальной бумаги наносят каплю концентрированного раствора тиоцианата калия или аммония, каплю раствора соли кобальта(II) и высушивают бумагу на воздухе. Наблюдают образование синего пятна.

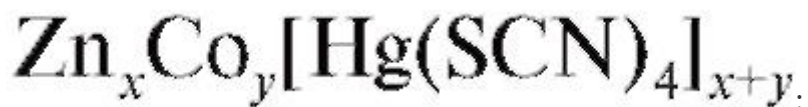
Реакция с тетратиоцианатомеркуратом(II) аммония (с тетрароданомеркуратом(II) аммония). Катионы при реакции с тетра-

тиоцианатомеркуратом(II) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ образуют комплекс $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, выпадающий из раствора в виде темно-синих кристаллов:



Из разбавленных растворов кристаллы выделяются медленно. Если же в растворе присутствуют катионы цинка Zn^{2+} , то при проведении реакции сразу же выпадает голубой

осадок смешанного тиоцианатного комплекса цинка и кобальта(II) состава

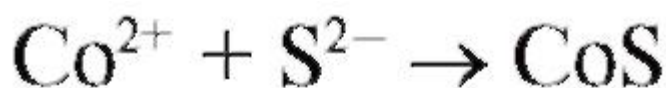


Прибавление даже небольших количеств соли цинка приводит к почти полному осаждению кобальта(II).

Проведению реакции мешают катионы Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} .

Методика. В пробирку вносят 4-5 капель раствора соли кобальта(II), прибавляют каплю раствора соли цинка (например, ZnSO_4) и 3-4 капли раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Выпадает голубой осадок смешанного тиоцианатного комплекса цинка и кобальта(II).

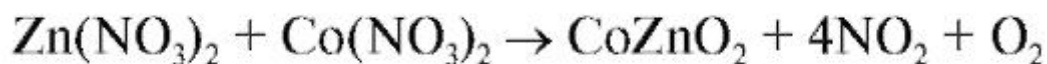
Реакция с сульфид-ионами. Катионы при реакции с сульфидионами образуют черный осадок сульфида кобальта(II) CoS :



Свежевыпавший осадок CoS растворяется в минеральных кислотах, однако при стоянии он превращается в форму, труднорастворимую в разбавленной HCl , но растворимую в кислотах в присутствии окислителей.

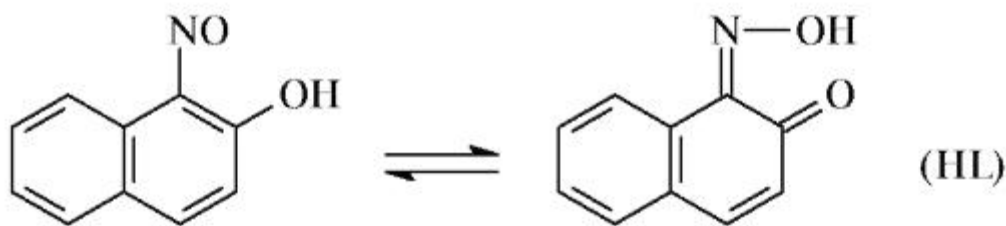
Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кобальта(II) и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Выпадает черный осадок сульфида кобальта CoS .

Реакция с солями цинка - образование «зелени Ринмана». Если на листок фильтровальной бумаги нанести несколько капель раствора нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и несколько капель раствора нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, после чего листок подсушить и озолить (например, поместить его в фарфоровый тигель и внести в пламя газовой горелки), то образуется зола зеленого цвета - «зелень Ринмана» состава CoZnO_2 :



(см. также выше раздел «Аналитические реакции катионов цинка Zn^{2+} »).

Реакция с 1-нитрозо-2-нафтолом - реактивом Ильинского. Кобальт(II) в этой реакции вначале окисляется до кобальта(III), который с 1-нитрозо-2-нафтолом образует внутрикомплексное соединение, выделяющееся в виде пурпурно-красного осадка. Если 1-нитрозо-2-нафтол, который в растворе может существовать, как полагают, в двух таутомерных формах, условно обозначить через HL



1-нитрозо-2-нафтол или α -нитрозо- β -нафтол

то реакцию можно описать схемой (после окисления кобальта(II) до кобальта(III)):

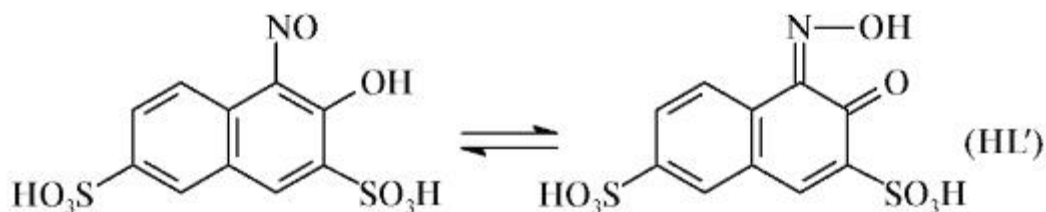


Реакцию проводят в нейтральной или слабокислой среде. Мешают катионы меди(II) Cu^{2+} .

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кобальта(II), 1-2 капли уксусной кислоты, 2-3 капли 1%-го раствора 1-нитрозо-2-нафтола. При осторожном нагревании наблюдают выделение пурпурно-красного осадка внутрикомплексного соединения.

Реакцию можно проводить также капельным методом на фильтровальной бумаге. Для этого на листок фильтровальной бумаги наносят каплю раствора соли кобальта(II) и каплю 1%-го раствора 1-нитрозо-2-нафтола в уксусной кислоте. На бумаге возникает красно-коричневое пятно.

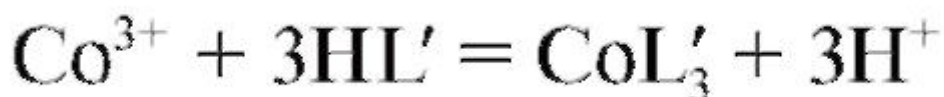
Реакция с нитрозо-R-солью (фармакопейная). Нитрозо-R-соль, которую, как и реактив Ильинского, можно представить в двух таутомерных формах



при взаимодействии с кобальтом(III), возникающем в кислой среде вследствие окисления кобальта(II) до кобальта(III), образует внутрикомплексное соединение состава



молекулы нитрозо-R-соли, как указано в вышеприведенной схеме) красного цвета:



Реакцию проводят в кислой среде при нагревании. Раствор окрашивается в красный цвет. При достаточно больших концентрациях из раствора выпадает красный осадок внутрикомплексного соединения.

Реакция довольно чувствительна: предел обнаружения равен 0,05 мкг.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли кобальта(II), 3-4 капли разбавленного раствора HCl . Раствор в пробирке нагревают до кипения, прибавляют 3-4 капли свежеприготовленного раствора нитрозо-R-соли в 50%-й уксусной кислоте и нагревают до кипения. Раствор окрашивается в красный цвет, и из него выпадает красный осадок.

Другие реакции катионов кобальта(II). Катионы кобальта(II) с нитритом калия KNO_2 в уксуснокислой среде образуют (после окисления до кобальта(III)) желтый

кристаллический осадок гексанитрокобальтата(III) калия $K_3[Co(NO_2)_6]$; по этой реакции катионы кобальта можно открыть в присутствии катионов никеля.

Соединения кобальта с бурой $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ образуют перлы синего цвета, с рубеоноводородной кислотой $NH_2CSCSNH_2$ (формулу

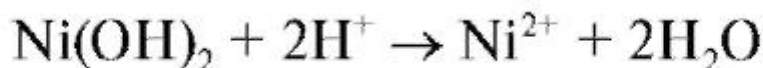
которой можно также представить в виде $NH=C(SH)-C(SH)=NH$) - желто-бурый осадок комплексного соединения.

Аналитические реакции катионов никеля(II) Ni^{2+} . Аквокомплексы никеля(II) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ окрашены в зеленый цвет, поэтому водные растворы солей никеля(II) имеют зеленую окраску. В растворах никель(II) присутствует только в форме комплексных соединений.

Реакция с щелочами. Катионы никеля(II) Ni^{2+} осаждаются щелочами из водных растворов в виде малорастворимого гидроксида никеля(II) $Ni(OH)_2$ зеленого цвета:

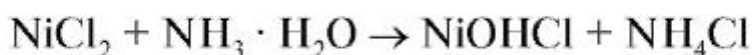
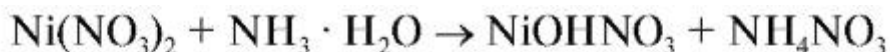


Осадок растворяется в растворах кислот и аммиака:

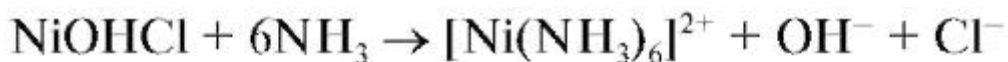


Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли никеля(II) и прибавляют по каплям при перемешивании раствор щелочи. Выпадает светло-зеленый осадок.

Реакция с аммиаком. Аммиак осаждает из растворов солей никеля(II) светло-зеленые осадки оксисолей никеля(II), например:



В избытке аммиака осадки оксисолей никеля(II) растворяются с образованием комплексных гексамминникель(II)-катионов синего цвета, например:



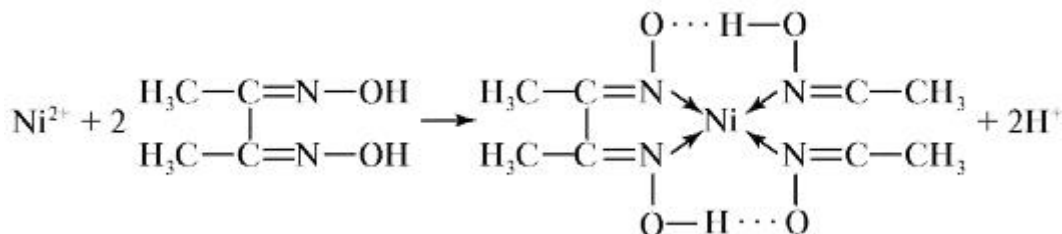
Гексамминникель(II)хлорид $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, гексамминникель(II) нитрат $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$, гексамминникель(II)сульфат $[Ni(NH_3)_6]SO_4$ хорошо растворяются в воде. Некоторые другие гексааммиакаты никеля(II), такие, как фиолетовый гексамминникель(II)бромид $[Ni(NH_3)_6]Br$, голубой гексамминникель(II)перхлорат $[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$, в воде малорастворимы.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида никеля(II) $NiCl_2$, (или нитрата $Ni(NO_3)_2$, или сульфата $NiSO_4$) и прибавляют по каплям при перемешивании *разбавленный* раствор аммиака

до выпадения зеленого осадка $NiOHCl$. Добавляют по каплям при перемешивании *концентрированный* (25%-й) раствор аммиака до полного растворения осадка и образования раствора синего цвета.

Осторожно нагревают смесь и прибавляют к ней по каплям концентрированный раствор бромид калия KBr до выпадения фиолетового осадка $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$.

Реакция с диметилглиоксимом (реактивом Чугаева). Катионы Ni^{2+} при реакции с диметилглиоксимом (реактивом Чугаева) при pH ~ 6-9 образуют малорастворимое в воде внутрикомплексное соединение розово-красного цвета - бис-диметилглиоксиматоникель(II) (старое название - «никельдиметилглиоксим»):



(здесь точками обозначены водородные связи $\text{O} \cdots \text{H}$). Обычно реакцию проводят в среде аммиака.

Осадок растворяется в сильных кислотах и щелочах, нерастворим в растворах аммиака.

Катионы кобальта(II) в малых концентрациях не мешают определению никеля. Мешают катионы Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Разработаны методики для устранения их мешающего действия.

Эта реакция, впервые предложенная Л.А. Чугаевым, является наиболее характерной на катионы никеля(II) и высокочувствительной: предел обнаружения равен 0,16 мкг, предельное разбавление - $3 \cdot 10^5$ мл/г. Чувствительность реакции повышается в присутствии *небольшых* количеств окислителей (бром, иод и др.), переводящих никель(II) в никель(III), комплекс которого с диметилглиоксимом имеет еще более интенсивную окраску.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли никеля(II), прибавляют 3-4 капли концентрированного раствора аммиака и 1 каплю спиртового раствора диметилглиоксима. Выпадает розовокрасный осадок комплекса.

Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге. Для этого на листок фильтровальной бумаги наносят каплю раствора соли никеля(II), затем - каплю спиртового раствора

диметилглиоксима. Бумагу держат над склянкой с концентрированным раствором аммиака (в парах аммиака) до появления розовокрасного пятна.

Другие реакции катионов никеля(II). Катионы Ni^{2+} с сульфид-ионами S^{2-} в нейтральной среде образуют черный осадок сульфида никеля(II) NiS ; со смесью щелочи и хлорной воды - черно-бурый осадок гидроксида никеля(III) $\text{Ni}(\text{OH})_3$; с тиоцианатом калия KSCN и пиридином (Py) - голубой осадок комплекса состава $[\text{NiPy}_4](\text{NCS})_2$; с рубеоановодородной кислотой - сине-фиолетовый осадок рубеоаната никеля, малорастворимый в кислотах и аммиаке. Описаны и другие реакции катионов Ni^{2+} .

В табл. 15.3 охарактеризованы продукты некоторых аналитических реакций катионов шестой аналитической группы.

Таблица 15.3. Продукты некоторых аналитических реакций катионов шестой аналитической группы по кислотно-основной классификации

Реагенты	Продукты аналитических реакций				
	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}

NaOH, KOH	Голубоватый зеленый осадок CuOHCl (из хлоридных растворов)	Белый осадок Cd(OH) ₂	Желтый осадок HgO	Голубой осадок Co(OH)Cl (из хло- ридных растворов)	Зеленый осадок Ni(OH)Cl (из хлоридных растворов)
Раствор NH ₃ в избытке	Синий [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ в растворе	Бесцветный [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ в растворе	Бесцветный [Hg(NH ₃) ₄] ²⁺ в растворе	Желтый [Co(NH ₃) ₆] ²⁺ в растворе	Синефиолетовый [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ в растворе
Na ₂ CO ₃	Голубой осадок (CuOH) ₂ CO ₃	Белый осадок (CdOH) ₂ CO ₃	Краснобурый осадок HgCO ₃ или (HgOH) ₂ CO ₃	Розовофиолетовый осадок (CoOH) ₂ CO ₃	Зеленый осадок (NiOH) ₂ CO ₃
Na ₂ HPO ₄	Голубой осадок CuHPO ₄ , CU ₃ (PO ₄) ₂	Белый осадок CdHPO ₄ , Cd ₃ (PO ₄) ₂	Белый осадок HgHPO ₄ , Hg ₃ (PO ₄) ₂	Фиолетовый осадок CoHPO ₄ , CO ₃ (PO ₄) ₂	Зеленый осадок NiHPO ₄ , Ni ₃ (PO ₄) ₂
H ₂ S	Черный осадок CuS	Желтый осадок CdS	Черный осадок HgS	Черный осадок CoS	Черный осадок NiS

Окончание табл. 15.3

Реагенты	Продукты аналитических реакций				
	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
Дитизон (H ₂ Dz)	Коричневы й CuDz	Красны й CdDz	Оранжевы й HgDz	Фиолетовы й CoDz	Фиолетовы й NiDz
	Дитизонатные комплексы экстрагируются из водной фазы органическими растворителями				

ГЛАВА 16. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АНИОНОВ. АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ ПО ГРУППАМ. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ ПЕРВОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

...разум есть способность видеть связь общего с частным.

Иммануил Кант (1724-1804) - немецкий философ

16.1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ ПО ГРУППАМ

Как и катионы, многие анионы входят в состав лекарственных препаратов. При контроле качества лекарственных средств, технологических стадий их получения, лекарственного сырья и в ряде других случаев возникает необходимость проведения качественного и количественного анализа анионов. Идентификацию анионов чаще всего проводят с использованием различных аналитических реакций, позволяющих открывать эти анионы.

В Государственную Фармакопею включены общие реакции на подлинность для целого ряда анионов: на ацетат-ионы CH_3COO^- , бензоат-ионы $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, бромид-ионы Br^- , иодид-ионы I^- , карбонат-ионы CO_3^{2-} и гидрокарбонат-ионы HCO_3^- , арсенит-ионы AsO_3^{3-} , арсенат-ионы AsO_4^{3-} , нитрат-ионы NO_3^- , салицилат-ионы $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$, сульфат-ионы SO_4^{2-} , сульфит-ионы SO_3^{2-} , тартрат-ионы $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, фосфат-ионы PO_4^{3-} , хлорид-ионы Cl^- , цитрат-ионы $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$. В частные Фармакопейные статьи, Временные фармакопейные статьи, в другую Нормативную документацию на различные

лекарственные средства введены качественные аналитические реакции и на другие анионы, не указанные в общих Фармакопейных статьях.

При испытаниях лекарственных препаратов на чистоту и допустимые пределы примесей в них предусматривается проведение качественных реакций на хлориды и сульфаты.

Обычно открытие анионов в фармацевтическом анализе осуществляют с использованием различных качественных аналитических реакций в растворах на тот или иной анион. Разумеется, не исключается применение и других методов анализа (оптических, хроматографических, электрохимических и др.).

Аналитическая классификация анионов по группам, в отличие от аналитической классификации катионов, разработана не столь подробно. Не существует общепризнанной и повсеместно принятой классификации анионов по аналитическим группам. Описаны различные классификации анионов.

Чаще всего принимают во внимание растворимость солей бария и серебра тех или иных анионов и их окислительно-восстановительные свойства в водных растворах. В любом случае удастся логически разделить на группы только часть известных анионов, так что *всякая классификация анионов ограничена и не охватывает все анионы, представляющие аналитический интерес.*

В табл. 16.1 и 16.2 приведены примеры классификации анионов по аналитическим группам.

При аналитической классификации анионов, *основанной на образовании малорастворимых солей бария и серебра*, анионы по этой классификации делят обычно на три группы (см. табл. 16.1).

К первой группе относят анионы, образующие малорастворимые в воде (в нейтральной или слабощелочной среде) соли с катионами бария Ba^{2+} . Групповым реагентом является обычно водный раствор хлорида бария BaCl_2 . В табл. 16.1 в эту первую группу включены 10 анионов: сульфат-анион SO_4^{2-} , сульфит-анион SO_3^{2-} , тиосульфат-анион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, оксалат-анион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, карбонат-анион CO_3^{2-} , тетраборат-анион $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (сюда же относятся анионы и метаборной кислоты BO_2^-), фосфат-анион (ортофосфат-анион) PO_4^{3-} , арсенат-анион AsO_4^{3-} , арсенит-анион AsO_3^{3-} , фторид-анион F^- . Иногда в эту группу включают хромат-анион CrO_4^{2-} , дихромат-анион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, иодат-анион IO_3^- , периодат-анион IO_4^- , тартрат-анион $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, цитрат-анион $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$. Предложено также включить в эту группу и некоторые другие

анионы, не указанные в табл. 16.1, а именно: VO_3^- , SiO_3^{2-} , MoO_4^{2-} , GeO_3^{2-} , PO_3^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , TeO_3^{2-} , TeO_4^{2-} .

Вторая группа включает анионы, образующие с катионами серебра Ag^+ в разбавленных водных растворах азотной кислоты HNO_3 малорастворимые соли серебра. Групповым реагентом является водный азотнокислый раствор нитрата серебра AgNO_3 . В табл. 16.1 включены 7 таких анионов: хлорид-анион Cl^- , бромид-анион Br^- , иодид-анион I^- , бромат-анион BrO_3^- (этот анион иногда исключают из второй группы, поскольку бромат серебра AgBrO_3 растворяется в разбавленной азотной кислоте), цианид-анион CN^- , тиоцианат-анион (роданиданион) SCN^- , сульфид-анион S^{2-} . Порой к этой группе относят анион $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ бензойной кислоты и ряд других анионов: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, IO_3^- , ClO^- и др.

Таблица 16.1. Классификация анионов, основанная на образовании малорастворимых солей бария и серебра

Группа	Анионы	Групповой реагент
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (BO_2^-), PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^-	Раствор BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде
II ¹	Cl^- , Br^- , I^- , ${}^2\text{BrO}_3^-$, CN^- , NCS^- , ${}^3\text{S}^{2-}$	Раствор AgNO_3 в разбавленной (2 моль/л) азотной кислоте
III ⁴	NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- и др.	Отсутствует

¹ Во II группу иногда включают также бензоат-анион $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$.

² Бромат-ион иногда относят к III группе, так как бромат серебра AgBrO_3 растворяется в разбавленной HNO_3 .

³ Сульфид серебра Ag_2S растворяется при нагревании в растворе HNO_3 .

⁴ Иногда к III группе относят перхлорат-анион ClO_4^- , салицилат-анион $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ и некоторые другие анионы.

К третьей аналитической группе в рамках рассматриваемой классификации относят анионы, не образующие малорастворимых в воде солей бария или серебра. В табл. 16.1 представлены только три таких аниона: нитрит-анион NO_2^- , нитрат-анион NO_3^- и ацетат-анион CH_3COO^- , хотя число их гораздо больше. Например, в третью группу иногда включают салицилат-анион $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$, бромат-анион BrO_3^- , перхлорат-анион ClO_4^- . Групповой реагент на анионы третьей аналитической группы отсутствует.

При аналитической классификации анионов, основанной на их окислительно-восстановительных свойствах, анионы обычно делят на три группы (см. табл. 16.2): анионы-окислители, анионы-восстановители и индифферентные анионы, т.е. такие, которые не обладают выраженными окислительно-восстановительными свойствами в обычных условиях.

Таблица 16.2. Классификация анионов, основанная на их окислительно-восстановительных свойствах

Группа	Анионы	Групповой реагент
I Окислители	BrO_3^- , AsO_4^{3-} , ${}^1\text{NO}_3^-$, ${}^2\text{NO}_2^-$	Раствор KI в сернокислой среде
II Восстановители	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-}	Раствор I_2 в KI
	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , ${}^3\text{NO}_2^-$, ${}^3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, ${}^4\text{Cl}^-$,	Раствор KMnO_4 в

	$\text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{SCN}^-$	сернокислой среде
III Индиifferentные	$\text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}, (\text{BO}_2^-)$	Отсутствует

¹ Нитрат-ион NO_3^- в слабокислой среде практически не реагирует с иодидом калия KI.

² Нитрит-ион NO_2^- относят к I или II группе.

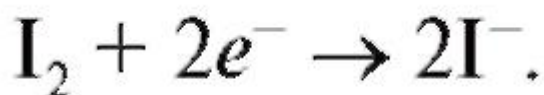
³ Оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ заметно обесцвечивает раствор перманганата калия только при нагревании.

⁴ Хлорид-ион Cl^- в обычных условиях медленно реагирует с раствором перманганата калия.

К первой группе в рамках этой классификации относят анионы-окислители, окисляющие иодид-ионы I⁻ в сернокислой среде до молекулярного иода I₂. В табл. 16.2 таких анионов - четыре: бромат-анион BrO_3^- , арсенат-анион AsO_4^{3-} , нитрат-анион NO_3^- , (хотя этот анион в слабокислой среде практически не реагирует с иодидами) и нитрит-анион NO_2^- . Последний анион иногда относят ко второй группе анионов-восстановителей, поскольку, в зависимости от условий, нитрит-анион может реагировать и как окислитель, и как восстановитель. Групповым реагентом на анионы-окислители первой группы является водный раствор иодида калия KI в сернокислой среде.

Вторая группа включает анионы-восстановители, которые в водных растворах способны восстанавливать иод I₂ до иодид-ионов I⁻ или обесцвечивают водный сернокислый раствор перманганата калия

KMnO_4 , восстанавливая марганец(VII) в перманганат-ионе MnO_4^- до марганца(II) - катионов Mn^{2+} . В табл. 16.2 перечислены 11 таких анионов-восстановителей: сульфид-анион S^{2-} , сульфит-анион SO_3^{2-} , тиосульфат-анион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, арсенит-анион AsO_3^{3-} , нитрит-анион NO_2^- , (иногда его включают в первую группу; см. выше), оксалат-анион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, хлорид-анион Cl^- , бромид-анион Br^- , иодид-анион I^- , цианид-анион CN^- , тиоцианат-анион NCS^- . Групповым реагентом на все анионы этой группы является водный сернокислый раствор перманганата калия KMnO_4 . В присутствии анионов-восстановителей розово-фиолетовая окраска раствора перманганата калия исчезает (раствор обесцвечивается), поскольку перманганат-ионы разрушаются. В качестве группового реагента на первые четыре аниона (сульфид-, сульфит-, тиосульфат- и арсенит-анионы) рекомендуют также использовать раствор иода в водном растворе иодида калия, который также обесцвечивается в присутствии указанных анионов-восстановителей (исчезает желтая окраска раствора иода) вследствие восстановления иода до иодид-ионов:



Иодид калия вводится в раствор иода для того, чтобы повысить растворимость иода: в присутствии иодид-ионов растворимость иода увеличивается по сравнению с его растворимостью в чистой воде вследствие образования хорошо растворимого трииодида калия KI_3 :



К третьей группе относят анионы, не являющиеся в обычных условиях ни окислителями, ни восстановителями. В табл. 16.2 указаны только 5 таких анионов: сульфат-анион SO_4^{2-} , карбонат-анион CO_3^{2-} , ортофосфат-анион PO_4^{3-} , ацетат-анион CH_3COO^- и тетраборат-анион $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (или BO_3^{3-} , BO_2^-). Групповой реагент отсутствует.

Охарактеризованные выше две аналитические классификации анионов по группам иногда модифицируются разными исследователями.

В фармацевтическом анализе *систематический анализ* смеси анионов с использованием любой классификации *никогда не проводится*, как и в подавляющем большинстве других случаев аналитической практики. Групповой реагент можно использовать для доказательства присутствия или отсутствия в смеси (в растворе) анионов той или иной аналитической группы, после чего намечают и реализуют

наиболее целесообразную схему анализа данного конкретного объекта. Лекарственные субстанции и лекарственные формы обычно содержат ограниченное число анионов, причем, как правило, бывает известно, какие анионы могут присутствовать в анализируемом препарате. Поэтому при анализе лекарственных препаратов входящие в их состав анионы *открывают дробным методом* с помощью тех или иных частных аналитических реакций на соответствующий анион.

Учитывая изложенное, далее охарактеризуем важные практически аналитические реакции анионов, придерживаясь классификации, основанной на образовании малорастворимых солей бария и серебра (см. табл. 16.1).

Рассматриваемые анионы вступают в многочисленные реакции с различными реагентами. Многие из этих реакций представляют аналитический интерес. Ниже охарактеризованы только некоторые из этих реакций, рекомендуемые чаще других.

При открытии большинства анионов используются многие из тех аналитических реакций, которые применяют и для открытия катионов и которые уже были описаны выше в гл. 14 и 15, особенно - реакции осаждения и комплексообразования. Различие состоит в последовательности прибавления реагентов. Если при открытии катионов к анализируемому раствору прибавляют раствор реагента, содержащий тот или иной анион, то при открытии анионов, наоборот, к анализируемому раствору, содержащему открываемые анионы, как правило, прибавляют раствор реагента, содержащий соответствующие катионы. При этом аналитическая реакция и продукты ее остаются теми же самыми.

16.2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ ПЕРВОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, (BO_2^-) , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^-

Групповым реагентом на анионы первой аналитической группы является, как было указано выше, водный раствор хлорида бария BaCl_2 , с которым анионы данной группы образуют осадки соответствующих бариевых солей, малорастворимые в нейтральных или слабощелочных водных растворах. Поэтому реакции с групповым реагентом и проводят в нейтральной или слабощелочной среде.

Осадки бариевых солей рассматриваемых анионов растворяются в минеральных кислотах, за исключением сульфата бария BaSO_4 .

Карбонат BaCO_3 , тетраборат BaB_4O_7 , ортофосфат $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ и арсенат $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ растворимы и в уксусной кислоте.

Катионы серебра Ag^+ также дают осадки солей серебра с анионами первой группы, за исключением фторид-аниона F^- , поскольку фторид серебра AgF растворим в воде. Эти осадки растворяются в азотнокислом растворе, в отличие от солей серебра анионов второй аналитической группы. Соли свинца анионов первой группы также

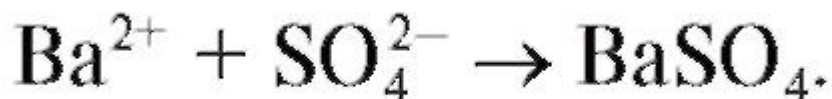
нерастворимы в воде, за исключением тетрабората и периодата.

Анионы первой аналитической группы в водных растворах бесцветны. Первая группа включает как анионы-окислители (AsO_4^{3-} , иногда также CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), так и восстановители (AsO_3^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Под действием минеральных кислот анионы «летучих» кислот (CO_3^{2-} , SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) разрушаются с выделением газообразных CO_2 или SO_2 .

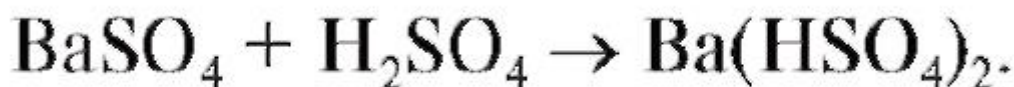
Аналитические реакции сульфат-иона SO_4^{2-} . Сульфат-ион - анион сильной двухосновной серной кислоты H_2SO_4 ($\text{pK}_2 = 1,94$). В водных растворах бесцветен, практически не гидролизует, обладает окислительными свойствами, которые, однако, в разбавленных растворах обычно не реализуются. Сульфат-ион как лиганд образует сравнительно малостойкие сульфатные комплексы металлов.

Сульфаты аммония и многих металлов хорошо растворяются в воде. Сульфаты кальция, стронция, бария, свинца(II) малорастворимы в воде, что широко используется в химическом анализе.

Реакция с катионами бария (фармакопейная). Сульфат-ионы при взаимодействии с катионами бария Ba^{2+} образуют белый мелкокристаллический осадок сульфата бария BaSO_4 :



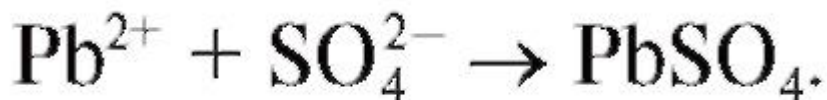
Осадок не растворяется в минеральных кислотах, за исключением концентрированной H_2SO_4 , в которой он частично растворим с образованием $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$:



Если в растворе присутствует перманганат калия KMnO_4 , то осадок сульфата бария окрашивается в фиолетово-красный цвет за счет адсорбции перманганат-ионов MnO_4^- на осадке.

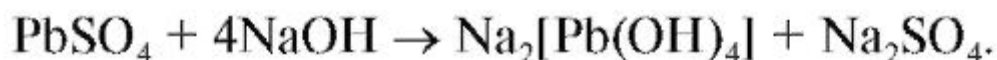
Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора сульфата натрия Na_2SO_4 (или другого растворимого сульфата), прибавляют каплю разбавленного раствора HCl и 2-3 капли раствора BaCl_2 . Выпадает белый осадок сульфата бария.

Реакция с катионами свинца. Сульфат-ион дает с катионами свинца Pb^{2+} белый кристаллический осадок сульфата свинца PbSO_4 :



Осадок частично растворяется в минеральных кислотах; растворяется в щелочах и в водных растворах ацетатов натрия CH_3COONa или аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с образованием комплексных соединений.

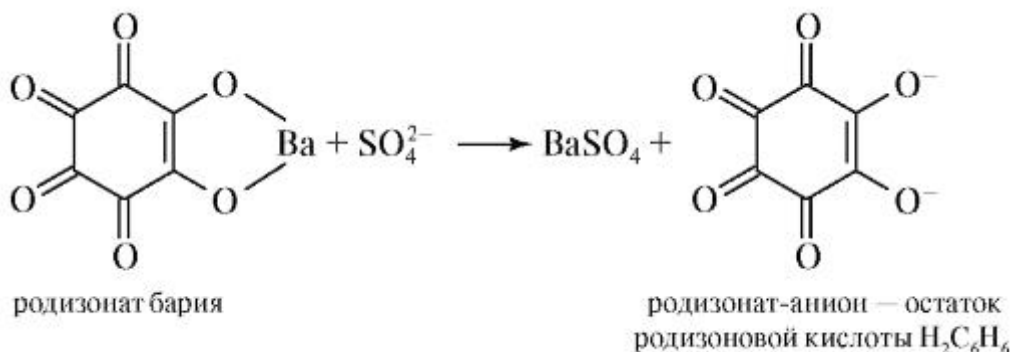
Растворение в щелочах:



Комплексам, образующимся при растворении сульфата свинца в растворах ацетатов натрия и аммония, различные исследователи приписывают неодинаковый состав.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора сульфата натрия и прибавляют 2-3 капли раствора нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$. Выпадает белый осадок сульфата свинца.

Реакция с родизонатом бария. Сульфат-ионы при взаимодействии с красным родизонатом бария разрушают его с образованием сульфата бария, вследствие чего красный родизонат бария обесцвечивается:



Реакция высокочувствительна: предел обнаружения 5 мкг. Реакцию обычно проводят капельным методом на фильтровальной бумаге.

Методика. На листок фильтровальной бумаги наносят каплю раствора хлорида бария $BaCl_2$ и каплю раствора родизоната натрия $Na_2C_6O_6$ или родизоновой кислоты $H_2C_6O_6$. На бумаге возникает

красное пятно родизоната бария. На это пятно наносят 1-2 капли раствора, содержащего сульфат-ионы (разбавленной серной кислоты или растворимых сульфатов). Пятно обесцвечивается.

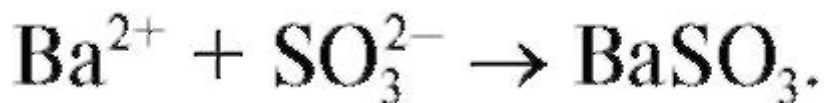
Некоторые другие реакции сульфат-ионов. Сульфат-ион открывают также реакциями с некоторыми органическими реагентами - сульфоназо III и солями бария, с карбонатом бария и фенолфталеином в нейтральной среде и т.д.

Аналитические реакции сульфит-иона SO_3^{2-} . Сульфит-ион SO_3^{2-} и гидросульфит-ион HSO_3^- - анионы двухосновной нестабильной в водных растворах сернистой кислоты H_2SO_3 , которая при ионизации по первой стадии является кислотой средней силы ($pK_1 = 1,85$), а по второй - очень слабой ($pK_2 = 7,20$). В водных растворах сульфитионы бесцветны, подвергаются гидролизу, являются сильными восстановителями (уже в водных растворах они медленно окисляются кислородом воздуха до сульфатов). Однако некоторые сильные восстановители (например, металлический цинк в кислой среде) могут восстанавливать сульфиты до сероводорода H_2S . Сульфит-ион обладает довольно эффективными комплексообразующими свойствами как лиганд.

Средние сульфиты натрия и калия хорошо растворяются в воде, средние сульфиты других металлов, как правило, малорастворимы в воде.

При действии кислот на сульфиты они разлагаются.

Реакция с хлоридом бария (фармакопейная). Сульфит-ионы при взаимодействии с катионами бария образуют белый кристаллический осадок сульфита бария $BaSO_3$:



Осадок растворяется в разбавленных HCl и HNO_3 с выделением газообразного диоксида серы SO_2 , например:



Аналогично протекает реакция сульфит-ионов и с хлоридом стронция SrCl_2 .

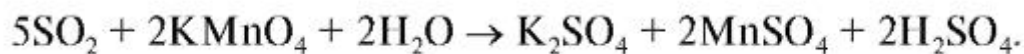
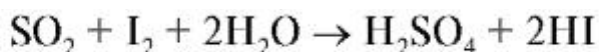
Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфита натрия Na_2SO_3 и прибавляют 2-3 капли раствора BaCl_2 . Выпадает белый осадок сульфита бария.

К полученной смеси прибавляют по каплям раствор HCl . Осадок растворяется.

Реакция разложения сульфитов кислотами (фармакопейная). Все сульфиты разлагаются минеральными кислотами с выделением газообразного диоксида серы SO_2 :



Выделяющийся диоксид серы обнаруживают по характерному запаху, а также по обесцвечиванию водного раствора иода или перманганата калия:



Разложение сульфитов под действием кислот ускоряется при нагревании и при понижении pH среды.

Реакцию обычно проводят в приборе для обнаружения газов (рис. 16.1), состоящем из двух пробирок (1 и 2). Одна пробирка 1 снабжена пробкой с газоотводной изогнутой стеклянной трубкой, свободный конец которой погружают в раствор (для поглощения выделяющегося газа), которым заполняется другая пробирка-приемник 2.

Методика.

Первый вариант. В пробирку 1 с пробкой вносят 6-8 капель раствора сульфита натрия, быстро прибавляют 6-8 капель разбавленной H_2SO_4 , сразу же закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой погружают в пробирку-приемник 2, заполненную сильно разбавленным (светло-розового цвета) раствором перманганата калия, подкисленным серной кислотой. Розовый раствор в пробирке-приемнике обесцвечивается.

Второй вариант. В пробирку вносят 5-6 капель раствора сульфита натрия, прибавляют столько же капель раствора HCl или H_2SO_4 и встряхивают пробирку с раствором. Постепенно выделяется газообразный диоксид серы с характерным запахом.

Реакция с нитратом серебра. Сульфитионы дают с нитратом серебра AgNO_3 белый осадок сульфита серебра Ag_2SO_3 , растворимый при избытке сульфит-ионов

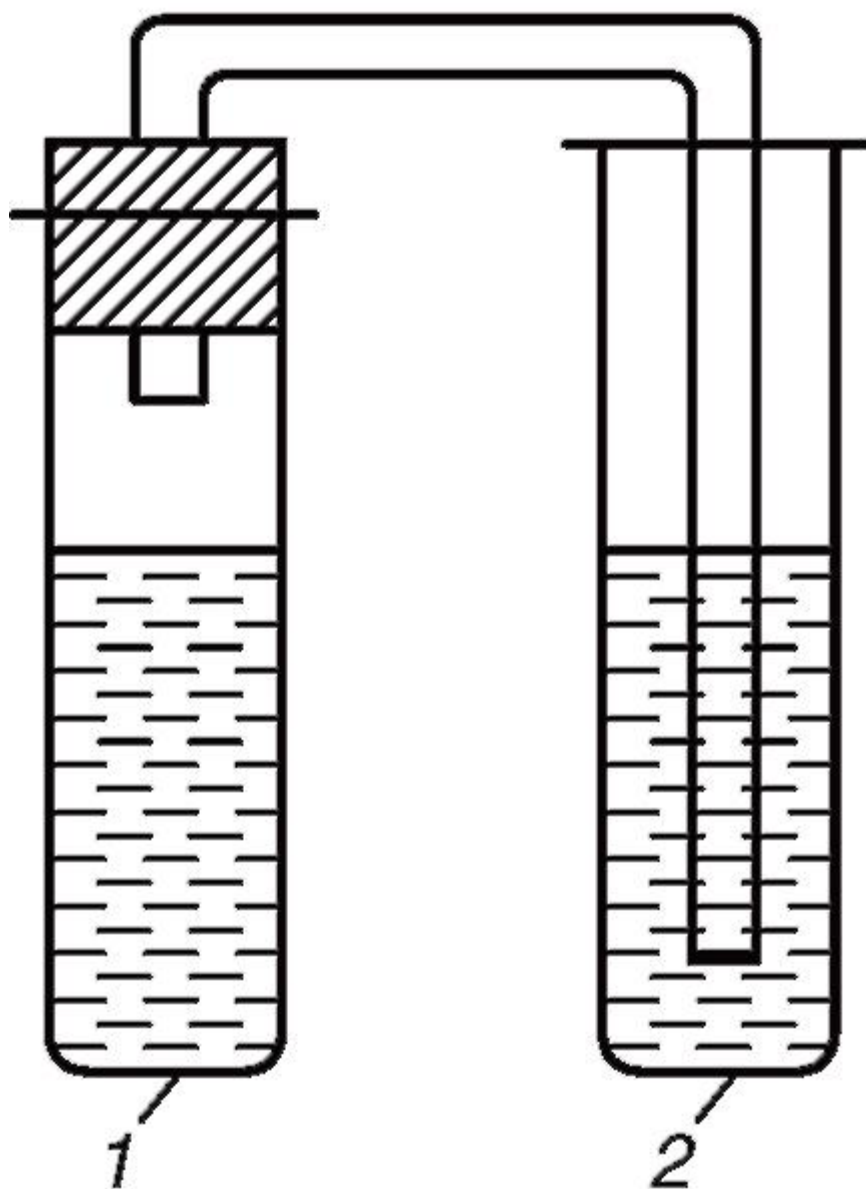
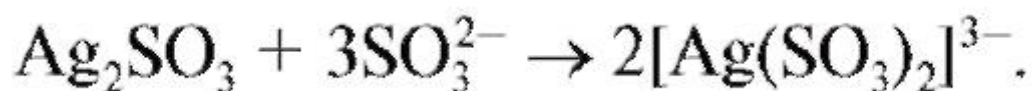
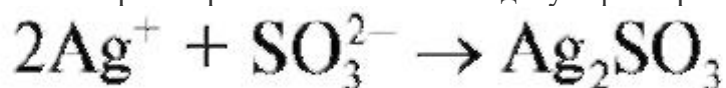


Рис. 16.1. Прибор для обнаружения газов: 1 - пробирка с анализируемым раствором; 2 - пробирка-приемник

с образованием растворимых комплексных дисульфитоаргентат(І)ионов $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$:



При кипячении смеси белый осадок сульфита серебра темнеет за счет выделения оксида серебра Ag_2O :

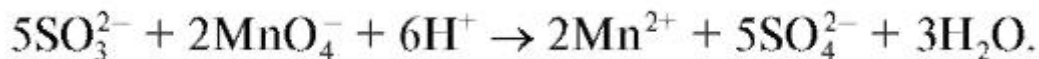


Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфита натрия и по каплям прибавляют раствор нитрата серебра до выпадения белого осадка сульфита серебра. К

образовавшейся смеси по каплям при перемешивании прибавляют раствор сульфита натрия до растворения осадка.

В другой пробирке аналогично получают белый осадок сульфита серебра и кипятят смесь осадка с раствором. Осадок постепенно становится бурым.

Реакция с перманганатом калия. Сульфит-ион при реакции с перманганатом калия KMnO_4 в кислой среде окисляется до сульфат-ионов:



При этом розовый раствор перманганата калия обесцвечивается.

В нейтральной среде сульфит-ион при реакции с перманганатионом также окисляется до сульфат-иона. Одновременно образуется темный хлопьевидный осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$

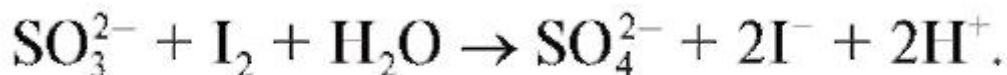


Методика. В каждую из двух пробирок вносят по 2-3 капли раствора сульфита натрия.

В одну пробирку прибавляют 2-3 капли раствора H_2SO_4 и по каплям - сильно разбавленный (до светло-розовой окраски) раствор перманганата калия. Раствор обесцвечивается.

В другую пробирку добавляют по каплям такой же раствор перманганата калия. Выпадает темный хлопьевидный осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$

Реакция с раствором иода (фармакопейная). Сульфит-ионы в нейтральных или слабокислых растворах окисляются иодом до сульфатионов. При этом желтый раствор иода обесцвечивается вследствие восстановления иода до иодид-ионов:



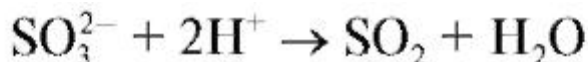
Аналогично протекает реакция сульфит-иона с бромной водой.

Методика.

а) В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфита натрия, прибавляют по каплям раствор уксусной кислоты до нейтральной реакции (по лакмусовой бумажке), затем также по каплям добавляют разбавленный раствор иода (бледно-желтого цвета), который обесцвечивается.

б) В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфита натрия и добавляют 2-3 капли раствора иода, который обесцвечивается.

Реакция восстановления сульфит-иона металлическим цинком в кислой среде. Сульфит-ион восстанавливается металлическим цинком в кислой среде до сероводорода H_2S . Реакцию можно описать схемой:



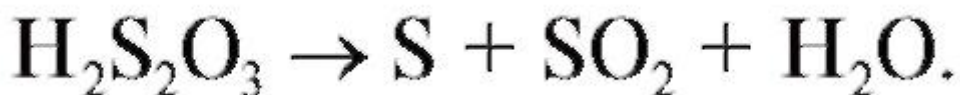
Выделяющийся газообразный сероводород можно обнаружить по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли свинца(II), вследствие образования черного сульфида свинца PbS :



Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора сульфита натрия, прибавляют 2 капли раствора HCl и немного металлического цинка. В верхнюю часть пробирки помещают полоску фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли свинца. Бумага чернеет.

Другие реакции сульфит-иона. Для открытия сульфит-иона в растворах используют также реакции с красителями - фуксином, малахитовым зеленым (обесцвечивание красителя), с дихроматом калия (раствор обесцвечивается), с нитропруссидом натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (образуются продукты реакции розово-красного цвета), с ацетатом меди(II) и уксуснокислым раствором бензидина на фильтровальной бумаге (возникает темное пятно) и др.

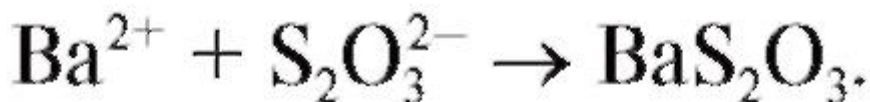
Аналитические реакции тиосульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Тиосульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - анион неустойчивой двухосновной тиосерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ средней силы ($\text{pK}_1 = 0,60$, $\text{pK}_2 = 1,72$), которая в водных растворах разлагается с выделением элементарной серы:



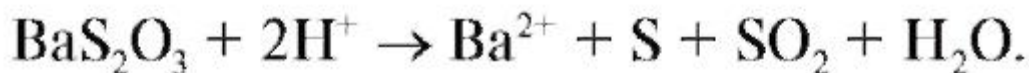
В водных растворах тиосульфат-ион бесцветен, практически не гидролизует, является сильным восстановителем и достаточно эффективным лигандом-комплексообразователем.

Тиосульфаты щелочных металлов, стронция, цинка, кадмия, марганца(II), железа(II), кобальта(II), никеля(II) растворимы в воде. Тиосульфаты других металлов малорастворимы в воде.

Реакция с хлоридом бария. Тиосульфат-ион при взаимодействии с катионами бария образует белый мелкокристаллический осадок тиосульфата бария:



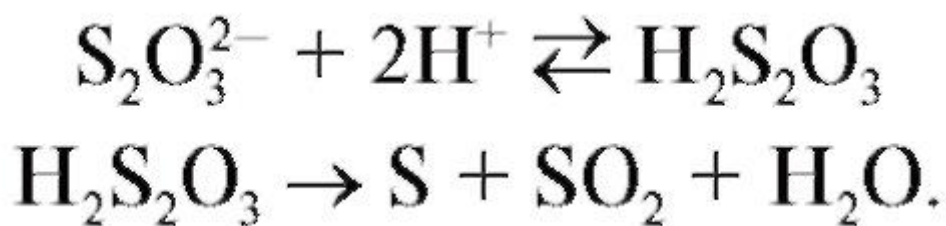
Осадок растворяется в кислотах с разложением:



Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый осадок тиосульфата бария.

Осадок образуется медленно. Для ускорения выделения осадка можно потереть внутреннюю стенку пробирки стеклянной палочкой.

Реакция разложения тиосульфатов кислотами (фармакопейная). При действии минеральных кислот на тиосульфаты вначале образуется нестабильная тиосерная (серноватистая) кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, быстро разлагающаяся с выделением газообразного диоксида серы SO_2 и элементарной серы S, которая вызывает помутнение раствора:



Выделяющийся газообразный диоксид серы обнаруживают либо по характерному запаху, либо по обесцвечиванию им растворов перманганата калия или иода. *Методика.*

а) В пробирку вносят 3-4 капли раствора тиосульфата натрия и столько же капель разбавленного раствора хлороводородной кислоты HCl. Раствор мутнеет вследствие выделения элементарной серы и ощущается характерный запах диоксида серы.

б) Реакцию проводят с использованием прибора для обнаружения газов, описанного выше (см. рис. 16.1).

В пробирку 1 вносят 6-8 капель раствора тиосульфата натрия и 6-8 капель разбавленного раствора HCl. Пробирку *сразу же* закрывают пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой погружают в сильно разбавленный раствор KMnO₄ (бледно-розового цвета) или в сильно разбавленный раствор иода (бледно-желтого

цвета), находящийся в пробирке-приемнике 2. Раствор в первой пробирке мутнеет вследствие выделения элементарной серы. Раствор в пробирке-приемнике обесцвечивается.

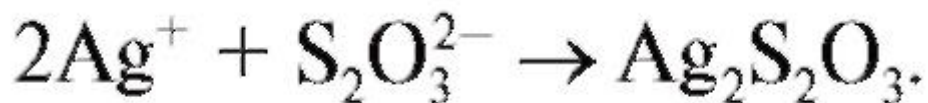
Реакция с иодом. Тиосульфат-ион обесцвечивает нейтральные или слабощелочные растворы иода, восстанавливая иод до иодид-ионов I⁻ с одновременным образованием тетрагидрат-иона S₄O₆²⁻:



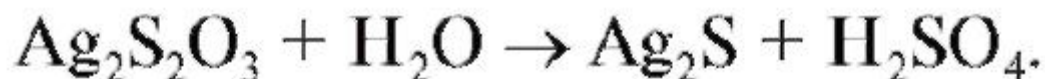
Эта реакция имеет большое значение в количественном титриметрическом анализе.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли разбавленного раствора иода, имеющего желтую окраску, и прибавляют по каплям раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора иода.

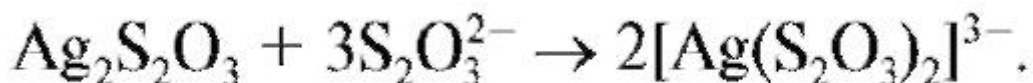
Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Тиосульфат-ион с катионами серебра Ag⁺ образует белый осадок тиосульфата серебра Ag₂S₂O₃:



Осадок тиосульфата серебра быстро разлагается до черного сульфида серебра(I) Ag₂S. Цвет осадка последовательно изменяется на желтый, бурый и под конец - на черный. Реакция протекает по схеме:



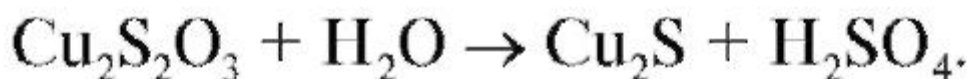
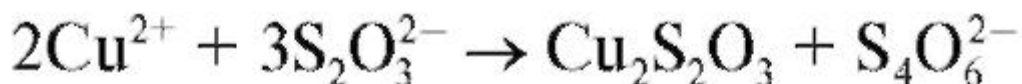
При избытке тиосульфат-ионов осадок тиосульфата серебра растворяется с образованием комплексных дитиосульфатоаргентат(I)-ионов



Методика. В одну пробирку вносят 2-3 капли раствора тиосульфата натрия и прибавляют 2-3 капли раствора нитрата серебра AgNO_3 . Выделяется белый осадок тиосульфата серебра, постепенно изменяющий окраску на буро-черную.

В другой пробирке аналогично получают белый осадок тиосульфата серебра и *сразу же* прибавляют к нему при перемешивании избыток раствора тиосульфата натрия до растворения осадка.

Реакция с сульфатом меди(II). Тиосульфат-ион при взаимодействии с катионами меди(II) Cu^{2+} образует черный осадок сульфида меди(I) Cu_2S :



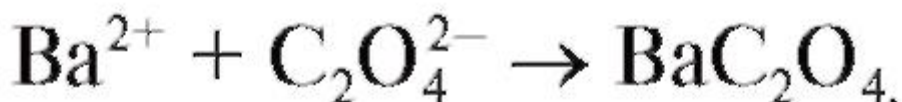
Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора тиосульфата натрия, прибавляют 2-3 капли раствора сульфата меди(II) CuSO_4 и осторожно нагревают пробирку. Выпадает черный осадок сульфата меди(I).

Некоторые другие реакции тиосульфат-иона. Тиосульфат-ион легко окисляется различными окислителями (H_2O_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.); при реакциях с хлоридом железа(III) FeCl_3 образует тиосульфатный комплекс $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$ фиолетового цвета (постепенно разлагающийся в водном растворе), с солями ртути(II) - черный осадок сульфида ртути(II) HgS и т.д.

Аналитические реакции оксалат-иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - анион двухосновной щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ средней силы ($pK_1 = 1,25$; $pK_2 = 4,27$), сравнительно хорошо растворимой в воде. Оксалат-ион в водных растворах бесцветен, частично гидролизуеться, сильный восстановитель, эффективный лиганд - образует устойчивые оксалатные комплексы с катионами многих металлов.

Оксалаты щелочных металлов, магния и аммония растворяются в воде. Оксалаты других катионов, как правило, малорастворимы в воде.

Реакция с хлоридом бария. бария осаждают из водных растворов оксалат-ион в виде белого осадка оксалата бария BaC_2O_4 :



Осадок оксалата бария растворяется в минеральных кислотах, а при кипячении - и в уксусной кислоте.

Методика. В каждую из двух пробирок вносят по 2-3 капли раствора оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и прибавляют по 2-3 капли раствора бария хлорида. В обеих пробирках выпадает белый осадок оксалата бария.

В одну пробирку прибавляют по каплям при перемешивании раствор HCl до полного растворения осадка.

В другую пробирку прибавляют 6-7 капель раствора уксусной кислоты и осторожно нагревают смесь до кипения. При кипячении смеси осадок постепенно растворяется.

Аналогично протекает реакция оксалат-ионов с катионами кальция (фармакопейная) с образованием белого осадка оксалата кальция CaC_2O_4 , который растворяется в минеральных кислотах, но не растворяется в уксусной кислоте.

Реакция с нитратом серебра. Оксалат-ионы при взаимодействии с катионами серебра Ag^+ образуют белый творожистый осадок оксалата серебра $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$:



Осадок оксалата серебра растворяется в азотной кислоте, в концентрированном растворе аммиака. Действие раствора HCl на оксалат серебра приводит к образованию хлорида серебра:



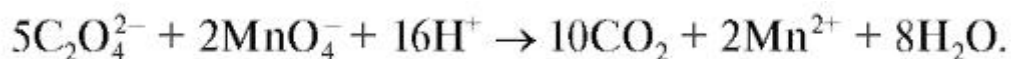
Методика. В каждую из трех пробирок вносят по 2-3 капли раствора оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и прибавляют по 2-3 капли раствора AgNO_3 . В каждой пробирке выпадает белый осадок оксалата серебра.

В одну пробирку прибавляют по каплям при перемешивании раствор HNO_3 до растворения осадка.

В другую пробирку также по каплям при перемешивании добавляют концентрированный раствор аммиака до растворения осадка.

В третью пробирку прибавляют 4-5 капель раствора HCl ; в пробирке остается белый осадок хлорида серебра.

Реакция с перманганатом калия. Оксалат-ионы при взаимодействии с перманганатом калия KMnO_4 в кислой среде при нагревании окисляются с выделением газообразного диоксида углерода CO_2 ; раствор перманганата калия при этом обесцвечивается вследствие восстановления марганца(VII) до марганца(II):



При проведении этой реакции можно использовать прибор для обнаружения газов, аналогичный тому, который применяется при изучении реакции разложения сульфитов кислотами (см. рис. 16.1).

Методика.

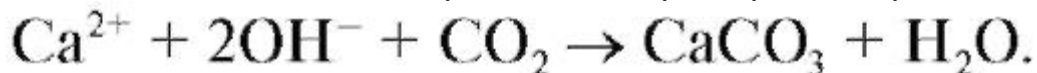
а) В пробирку вносят 2-3 капли раствора оксалата аммония, прибавляют 3-5 капель раствора серной кислоты, нагревают смесь до $\sim 70-80^\circ\text{C}$ (не выше) и медленно, по каплям, прибавляют разбавленный раствор перманганата калия. Последний обесцвечивается; наблюдается выделение пузырьков газа - диоксида углерода.

б) В пробирку 1 (см. рис. 16.1) вносят 6-8 капель раствора оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (или другого растворимого оксалата), прибавляют столько же капель раствора H_2SO_4 и 5-6 капель раз-

бавленного раствора KMnO_4 . Раствор в пробирке 1 окрашивается в бледно-розовый цвет перманганат-ионов.

Пробирку 1 закрывают пробкой с газоотводной трубкой, погружая ее свободный конец в раствор баритовой воды (насыщенный раствор гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$) или известковой воды (насыщенный раствор гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$), находящийся в другой пробирке-приемнике 2.

Осторожно нагревают раствор в первой пробирке до $\sim 70-80^\circ\text{C}$. При нагревании раствор обесцвечивается, и из него выделяются пузырьки газа (CO_2), который через газоотводную трубку попадает в пробирку-приемник 2 и вызывает помутнение известковой воды вследствие образования малорастворимого карбоната кальция CaCO_3 :



Некоторые другие реакции оксалат-ионов. Оксалат-ионы дают с α -нафтиламином и п-толуидином в присутствии ацетата меди(II) осадки комплексов соответственно желтого и зеленого цвета. При проведении капельной реакции на фильтровальной бумаге с уксуснокислым раствором бензидина и ацетатом меди оксалат-ионы образуют комплекс коричневого цвета (на фильтровальной бумаге наблюдается возникновение коричневого пятна).

Аналитические реакции карбонат-иона CO_3^{2-} . Карбонаты - соли нестабильной очень слабой угольной кислоты H_2CO_3 ($\text{pK}_1 = 6,35$, $\text{pK}_2 = 10,32$), которая в свободном состоянии в водных растворах неустойчива и разлагается с выделением диоксида углерода CO_2 :



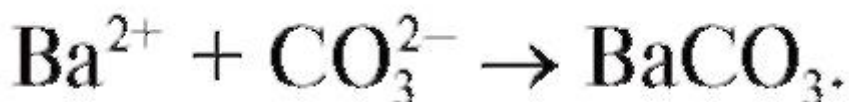
Угольная кислота образует два ряда солей: средние карбонаты (или просто карбонаты), содержащие анион CO_3^{2-} , и гидрокарбонаты, содержащие анион HCO_3^- . Карбонаты аммония, натрия, калия, рубидия, цезия растворимы в воде. Карбонат лития в воде малорастворим. Карбонаты других металлов, как правило, также малорастворимы в воде. Гидрокарбонаты растворяются в воде.

Карбонат-ионы в водных растворах бесцветны, не обладают ни окислительными, ни восстановительными свойствами, способны как лиганды к образованию различных по устойчивости карбонатных комплексов с катионами ряда металлов.

Карбонат-ионы в водных растворах подвергаются гидролизу. Водные растворы гидрокарбонатов щелочных металлов *не окрашиваются*

при прибавлении к ним капли раствора фенолфталеина, что позволяет отличать растворы карбонатов от растворов гидрокарбонатов (*фармакопейный тест*).

Реакция с хлоридом бария. Карбонат-ион при взаимодействии с катионами бария образует белый мелкокристаллический осадок карбоната бария BaCO_3



Осадок растворяется в минеральных кислотах (в растворе H_2SO_4 образуется белый осадок BaSO_4) и в уксусной кислоте.

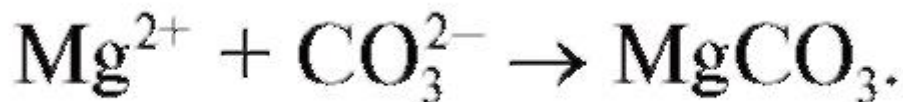
Аналогичные осадки карбонатов дают катионы кальция (CaCO_3) и стронция (SrCO_3).

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора карбоната натрия Na_2CO_3 и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый осадок карбоната бария.

К осадку медленно, по каплям прибавляют раствор HCl до полного растворения осадка.

Реакция с сульфатом магния (фармакопейная). Карбонат-ион CO_3^{2-} с сульфатом магния образует белый осадок карбоната магния

MgCO_3 :



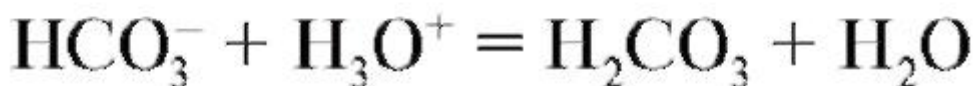
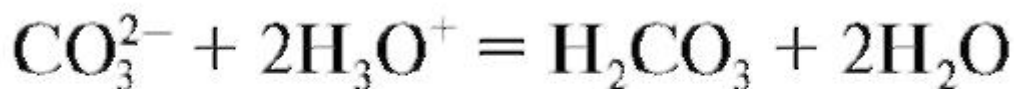
Осадок карбоната магния растворяется в кислотах.

Гидрокарбонат-ион HCO_3^- образует с сульфатом магния осадок MgCO_3 только при кипячении:



Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора карбоната натрия Na_2CO_3 и прибавляют столько же капель насыщенного раствора сульфата магния MgSO_4 . Выпадает белый осадок карбоната магния.

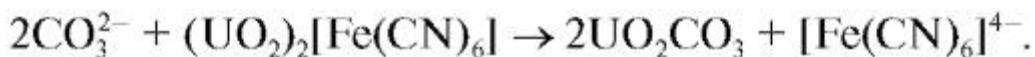
Реакция с минеральными кислотами (фармакопейная). Карбонатионы и гидрокарбонат-ионы при взаимодействии с кислотами образуют слабую нестабильную угольную кислоту, быстро разлагающуюся в кислой среде с выделением газообразного диоксида углерода CO_2 :



Выделяющийся газообразный диоксид углерода обнаруживают по помутнению баритовой или известковой воды в приборе для обнаружения газов (см. рис. 16.1).

Методика. В пробирку 1 вносят 8-10 капель раствора карбоната натрия Na_2CO_3 или гидрокарбоната натрия NaHCO_3 , прибавляют столько же капель раствора HCl или H_2SO_4 и сразу же закрывают пробирку 1 пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой быстро погружают в баритовую или известковую воду, находящуюся в пробирке-приемнике 2. В первой пробирке наблюдается выделение пузырьков газа (CO_2), в пробирке-приемнике - помутнение раствора.

Реакция с гексацианоферратом(II) уранила. Карбонат-ионы обесцвечивают коричневый раствор гексацианоферрата(II) уранила $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, разлагая его на бесцветный карбонат уранила UO_2CO_3 (или на карбонатные комплексы уранила) и ферроцианидионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, которые в малых концентрациях не придают раствору интенсивной окраски. Реакция протекает по схеме:



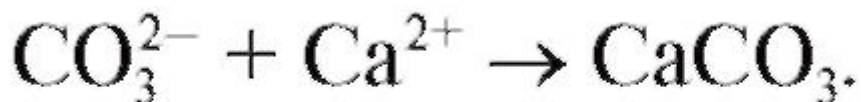
Коричневый раствор гексацианоферрата(II) уранила получают, смешивая раствор ацетата уранила $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$ с раствором гексацианоферрата(II) калия:



Реакция - высокочувствительная: предел обнаружения равен 0,4 мкг.

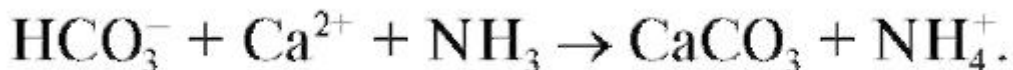
Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора ацетата уранила и прибавляют 2-3 капли раствора гексацианоферрата(II) калия. Раствор окрашивается в коричневый цвет вследствие образования гексацианоферрата(II) уранила. К полученному раствору прибавляют по каплям раствор Na_2CO_3 или K_2CO_3 при перемешивании до исчезновения коричневой окраски.

Раздельное открытие карбонат-ионов и гидрокарбонат-ионов реакциями с катионами кальция и с аммиаком. Если в растворе одновременно присутствуют карбонат-ионы CO_3^{2-} и гидрокарбонат-ионы HCO_3^- , то каждый из этих анионов можно открыть раздельно. Для этого вначале к анализируемому раствору прибавляют избыток раствора хлорида кальция. При этом карбонат-анионы CO_3^{2-} осаждаются в виде карбоната кальция CaCO_3 :



Гидрокарбонат-анионы HCO_3^- остаются в растворе, так как $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ растворим в воде.

Осадок CaCO_3 отделяют от раствора и к последнему прибавляют раствор аммиака. Гидрокарбонат-анионы с аммиаком и катионами кальция дают снова осадок карбоната кальция:



Методика. В пробирку вносят 6-8 капель раствора гидрокарбоната натрия NaHCO_3 , 1 каплю раствора карбоната натрия Na_2CO_3 и прибавляют 4-5 капель раствора CaCl_2 . Выпадает белый осадок карбоната кальция CaCO_3 , который отделяют от раствора центрифугированием.

К центрифугату добавляют по каплям раствор аммиака до прекращения выделения белого осадка карбоната кальция.

Другие реакции карбонат-иона. Карбонат-ион вступает во многие реакции, однако лишь некоторые из них имеют аналитическое значение.

Карбонат-ионы при реакции с хлоридом железа(III) FeCl_3 образуют бурый осадок гидрокарбоната железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})\text{CO}_3$, с нитратом серебра - белый осадок карбоната серебра Ag_2CO_3 , растворимый в HNO_3 и разлагающийся при кипячении в воде до темного осадка Ag_2O и CO_2 :



Аналитические реакции борат-ионов $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ и BO_2^- . Тетраборат-ион $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ - анион слабой двухосновной *тетраборной* кислоты $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($\text{pK}_1 = 3,74$, $\text{pK}_2 = 7,70$), которая в свободном (индивидуальном) состоянии неизвестна, но может существовать в растворах.

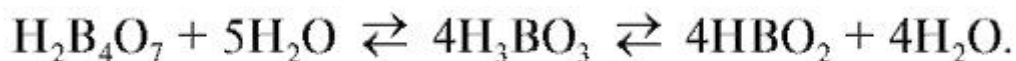
Тетраборат-ион в водных растворах бесцветен, подвергается глубокому гидролизу, не проявляет окислительно-восстановительных свойств, не обладает выраженной комплексообразующей способностью как лиганд.

Метаборат-ион BO_2^- (часто называемый просто «борат-ион») - анион (по составу) не существующей в растворах *метаборной* кислоты HBO_2 . Однако в свободном индивидуальном состоянии метаборная кислота существует в виде трех кристаллических модификаций.

Как и тетраборат-ион, метаборат-ион в водных растворах бесцветен, подвергается гидролизу, индифферентен как окислитель и восстановитель; обладает умеренной комплексообразующей способностью как лиганд. Истинное строение и состав метаборат-иона в *растворе* неизвестны.

Применяемая на практике *борная кислота* - это трехосновная *ортоборная* кислота H_3BO_3 , которую можно также описать формулой $\text{B}(\text{OH})_3$. Борная кислота хорошо растворяется в воде и в водных растворах является очень слабой кислотой ($\text{pK}_1 = 9,15$, $\text{pK}_2 = 12,74$, $\text{pK}_3 = 13,80$), поэтому в кислых средах она практически полностью присутствует в недиссоциированной форме H_3BO_3 .

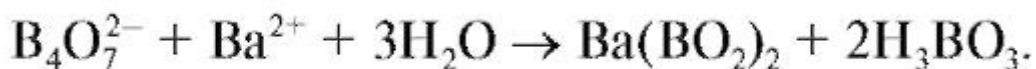
В водных растворах тетра-, орто- и метаборная кислоты находятся в равновесии:



Ортоборная кислота не образует соли с катионами металлов, но дает со спиртами сложные эфиры, например $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$ и т.д. Мета- и тетраборная кислоты образуют соли - бораты, анионы которых содержат соответственно метаборат-анион BO_2^- и тетраборатанион $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$. Бораты аммония и щелочных металлов растворимы в воде. Бораты других металлов, как правило, малорастворимы в воде. Из боратов наибольшее практическое значение имеет декагидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - белое кристаллическое вещество, обычно называемое бурой. Бура применяется в качественном анализе для открытия металлов по образованию окрашенных плавов - «перлов» буры, а также в количественном титриметрическом анализе как первичный стандарт, по которому стандартизуют растворы кислот.

Метабораты всегда содержат кристаллизационную воду, поэтому иногда полагают, что они на самом деле являются кислыми солями ортоборной кислоты. Например, двухводному борату кальция $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приписывают формулу $\text{Ca}(\text{H}_2\text{BO}_3)_2$.

Реакция с хлоридом бария. Борат-ионы при взаимодействии с хлоридом бария в водных растворах образуют белый кристаллический осадок метабората бария $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$:

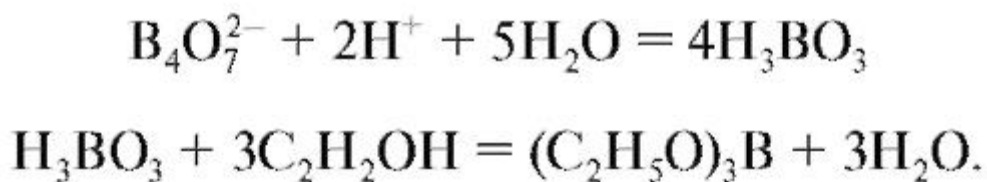


Осадок растворяется в азотной и уксусной кислотах.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора буры и прибавляют по каплям раствор BaCl_2 до прекращения образования белого осадка метабората бария.

Окрашивание пламени горелки сложными эфирами борной кислоты (фармакопейный тест). Борат-ионы или борная кислота образуют с этанолом $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в присутствии серной кислоты сложный этиловый

эфир борной кислоты $(C_2H_5O)_3B$, который окрашивает пламя в зеленый цвет. Реакцию образования сложных эфиров борной кислоты можно описать схемой:



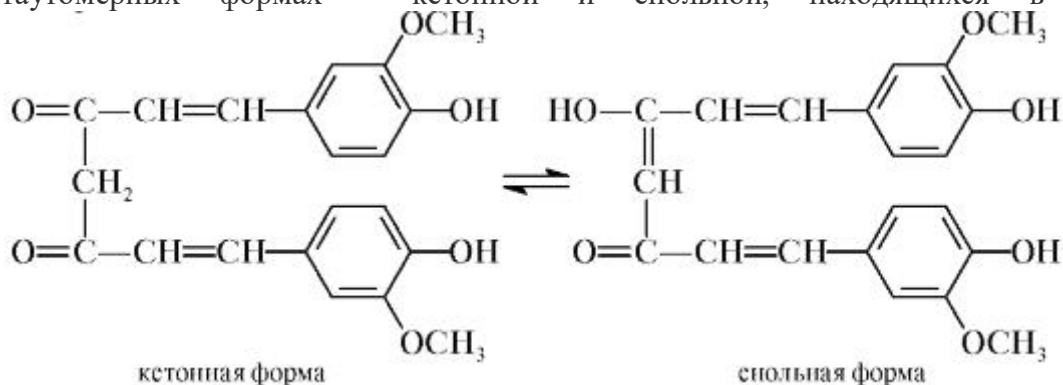
Аналогичные продукты реакции борная кислота и бораты дают с глицерином, метанолом и другими спиртами.

Методика. В фарфоровую чашку или в микротигель помещают 4-6 капель раствора буры и выпаривают раствор досуха. К сухому остатку после его охлаждения до комнатной температуры прибавляют 2-3 капли концентрированной серной кислоты и 5-6 капель этанола. Смесь перемешивают и поджигают. Пламя окрашивается в зеленый цвет.

Реакция с куркумином (фармакопейная). Борная кислота и бораты при взаимодействии с красителем куркумином в кислой среде образуют куркуминовый комплекс розового или темно-красного цвета (в зависимости от концентрации борной кислоты), который в щелочной или аммиачной среде изменяет окраску на зеленовато-черную или синевато-черную.

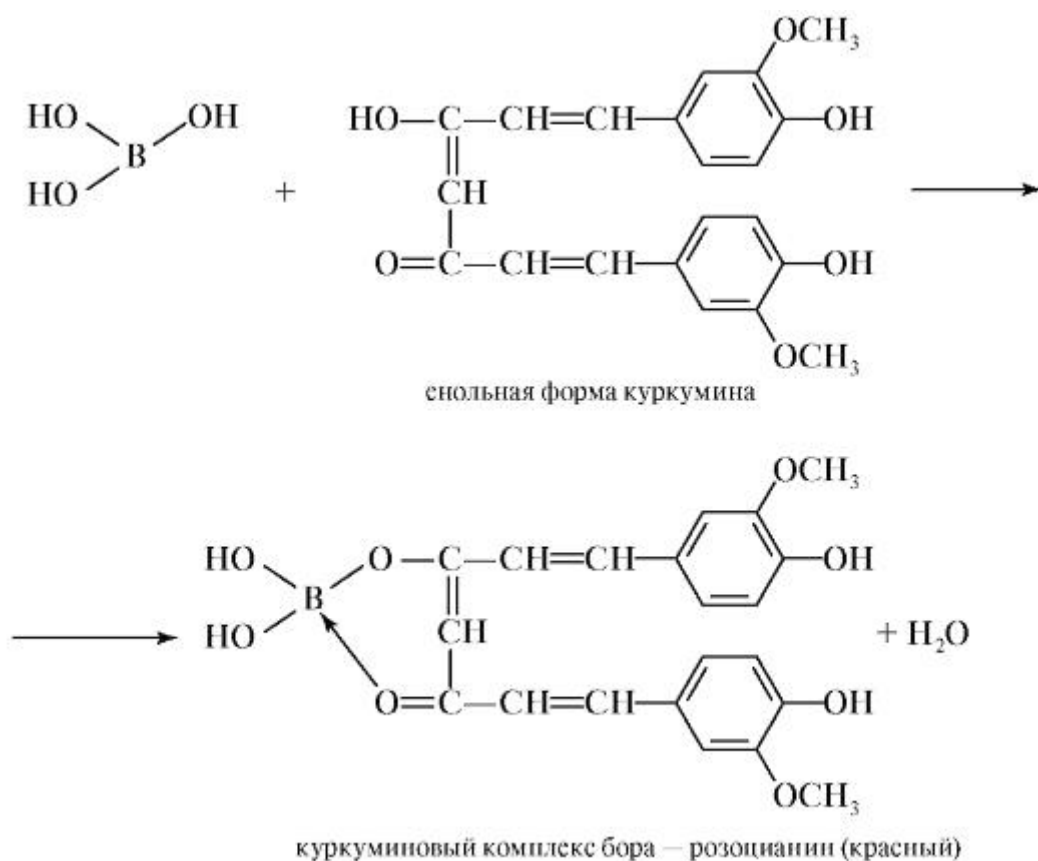
Реакцию образования куркуминового комплекса с борной кислотой можно предположительно описать следующим образом.

Краситель куркумин (желтого цвета) в растворах может существовать в двух таутомерных формах - кетонной и енольной, находящихся в равновесии:

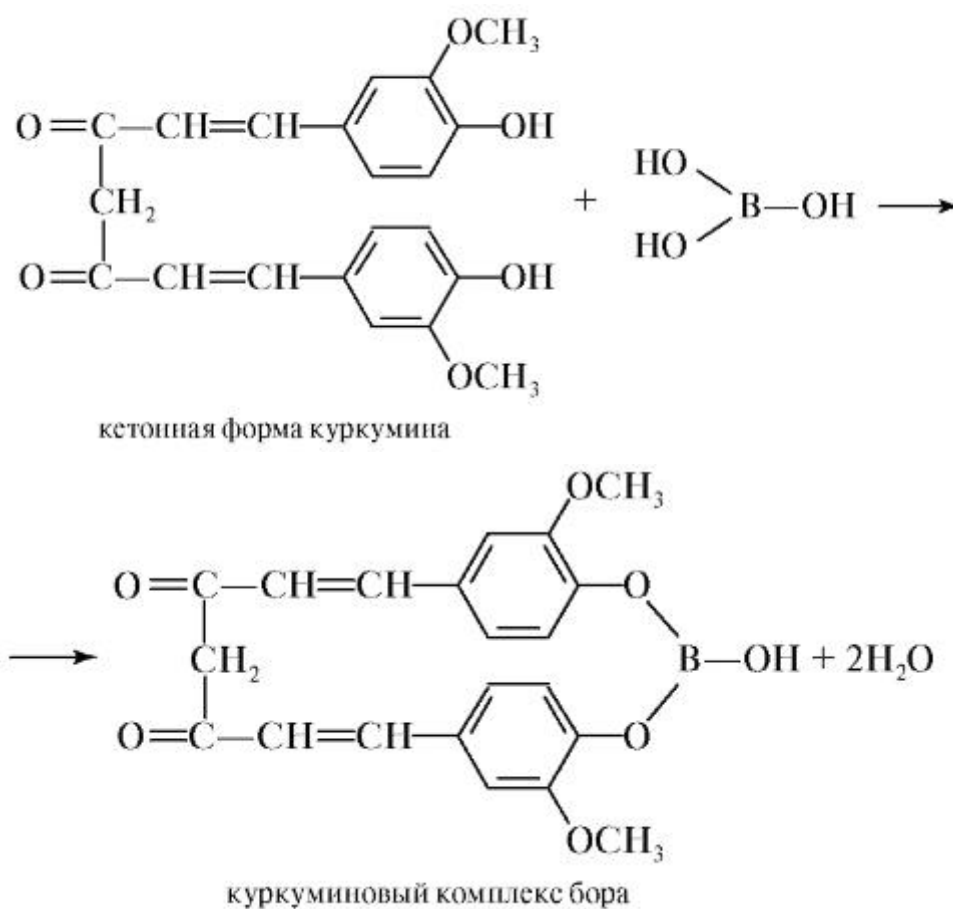


Щелочные растворы куркумина имеют красно-коричневый цвет, кислые - светло-желтый. При реакции куркумина с борной кислотой (в кислой среде бораты образуют борную кислоту) образуется куркуминовый комплекс бора. Некоторые исследователи полагают,

что в реакции комплексообразования участвует енольная форма куркумина и образуется куркуминовый комплекс бора - розоцианин красного цвета:



Другие исследователи считают, что в реакцию образования красного куркуминового комплекса вступает кетонная таутомерная форма куркумина:



Реакцию проводят обычно с помощью *куркумовой бумаги*. Ее готовят, пропитывая белую плотную фильтровальную бумагу спиртовым раствором куркумина (спиртовой настойкой куркумы) и затем высушивая ее в защищенном от света месте в атмосфере, не содержащей паров кислот и аммиака.

Методика. В пробирку вносят 4-6 капель раствора буры, 2-3 капли раствора HCl. В этот раствор погружают высушенную куркумовую бумагу, выдерживают около одной минуты и высушивают. Желтая окраска куркумина изменяется на темно-красную или коричневую - цвет комплекса. Бумагу смачивают раствором аммиака; цвет бумаги изменяется на зеленовато-черный или синевато-черный.

Некоторые другие реакции борат-ионов. В качественном анализе используют реакцию получения *перлов буры*: при плавлении буры образуется прозрачная стекловидная масса - «перлы буры». Если плавить смесь буры с солями металлов, то образуются окрашенные перлы, цвет которых зависит от природы катиона металла.

Борная кислота образует комплексные кислоты с глицерином и маннитом; с рядом других органических реагентов, содержащих гидроксильные группы (ализарин, хинализарин, пурпурин, хромотроп 2В и др.), в кислой среде - окрашенные комплексы.

Аналитические реакции ортофосфат-ионов. Фосфат-ион PO_4^{3-} , гидрофосфат-ион HPO_4^{2-} , дигидрофосфат-ион H_2PO_4^- - анионы трехосновной *ортофосфорной* кислоты H_3PO_4 , которая по первой стадии диссоциации является кислотой средней силы ($\text{pK}_1 = 2,15$), а по второй и третьей - очень слабой кислотой ($\text{pK}_2 = 7,21$, $\text{pK}_3 = 12,30$). Известны многочисленные фосфаты - соли разных фосфорных кислот.

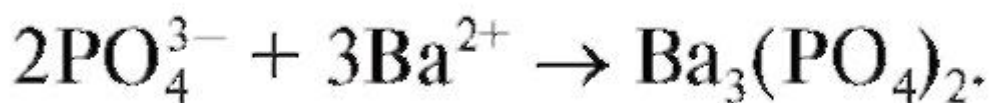
Обычно к фосфатам относят соли ортофосфорной кислоты H_3PO_4 (ортофосфаты), пирофосфорной кислоты $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (пирофосфаты или

дифосфаты), а также многочисленные конденсированные полифосфаты различного состава и строения (метафосфаты, например: метафосфат калия состава KPO_3 , триполифосфаты, тетраполифосфаты и т.д.). В фармацевтическом анализе чаще других встречаются анионы ортофосфорной кислоты - средний ортофосфат-ион PO_4^{3-} , обычно называемый просто «фосфат-ион», гидрофосфат-ион HPO_4^{2-} и дигидрофосфат-ион H_2PO_4^- . Другие фосфат-ионы играют меньшую роль в фармацевтическом анализе. Поэтому в дальнейшем рассмотрим только реакции среднего и кислых ортофосфат-ионов. Эти анионы в водных растворах бесцветны и подвергаются гидролизу, не проявляют окислительно-восстановительных свойств, образуют с катионами металлов многочисленные устойчивые фосфатные комплексы.

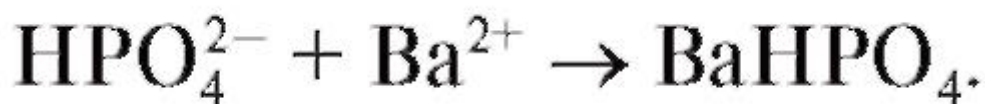
Ортофосфаты аммония и щелочных металлов, а также дигидрофосфаты щелочно-земельных металлов растворимы в воде. Ортофосфаты других металлов, как правило, малорастворимы в воде, но обычно растворяются в минеральных кислотах и в уксусной кислоте (кроме FePO_4 , AlPO_4 , CrPO_4 , $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, которые в уксусной кислоте не растворяются). Фосфат висмута(III) BiPO_4 малорастворим в разбавленной азотной кислоте.

Реакция с хлоридом бария. Средний ортофосфат-ион PO_4^{3-} с катионами бария образует белый осадок среднего ортофосфата бария

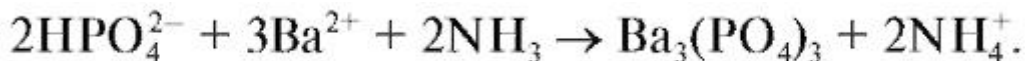
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$:



Гидрофосфат-анион HPO_4^{2-} с катионами бария дает белый осадок гидрофосфата бария BaHPO_4 :



В аммиачной среде реакция гидрофосфат-ионов с катионами бария приводит к образованию осадка среднего ортофосфата бария $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$:

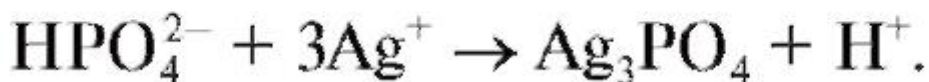


Свежеосажденный осадок среднего ортофосфата бария растворяется в HNO_3 , HCl , CH_3COOH

Методика. В пробирку вносят 4-6 капель раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 , 2-3 капли раствора аммиака и прибавляют

по каплям раствор хлорида бария до прекращения образования белого осадка среднего ортофосфата бария.

Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Средний ортофосфат-ион PO_4^{3-} или гидрофосфат-ион HPO_4^{2-} образует с катионами серебра в нейтральной среде желтый осадок фосфата серебра Ag_3PO_4 :



Осадок растворяется в азотной кислоте, в концентрированном аммиаке.

Методика. В пробирку вносят 4-5 капель раствора фосфата или гидрофосфата натрия и прибавляют по каплям раствор AgNO_3 до прекращения выделения желтого осадка фосфата серебра.

Реакция с магниевой смесью (фармакопейная). Гидрофосфат-ион HPO_4^{2-} при взаимодействии с магниевой смесью ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$), получаемой смешиванием водных растворов хлорида магния, хлорида аммония и аммиака, образует белый мелкокристаллический осадок магнийаммонийфосфата NH_4MgPO_4 :



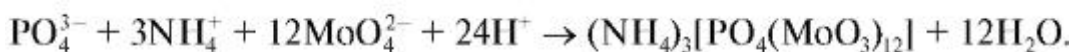
Осадок магнийаммонийфосфата растворяется в кислотах. *Методика.*

а) В пробирку вносят 3-4 капли раствора Na_2HPO_4 , прибавляют столько же капель раствора магниевой смеси и перемешивают содержимое пробирки. Образуется белый кристаллический осадок магнийаммонийфосфата.

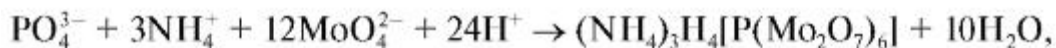
б) В пробирку вносят 2-3 капли раствора Na_2HPO_4 , прибавляют по 2 капли растворов NH_4Cl и NH_3 , 1 каплю раствора MgSO_4 . Выпадает белый кристаллический осадок магнийаммонийфосфата.

Реакция с молибдатом аммония (фармакопейная). Ортофосфат-ионы при взаимодействии с молибдатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотнокислой среде при нагревании образуют желтый кристаллический осадок комплексной аммонийной соли

фосфоромолибденовой гетерополикислоты - фосфоромолибдат аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$ (или $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$):



Иногда эту реакцию описывают схемой:



по которой осадку приписывают состав *кислой* аммонийной соли фосфоромолибденовой гетерополикислоты $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$.

Осадок фосфоромолибдата аммония растворяется в HNO_3 , в растворах щелочей и аммиака. Он также растворим в присутствии большого количества фосфат-ионов с образованием желтого раствора, поэтому реакцию проводят при избытке молибдата аммония, чтобы перевести в комплексную соль все фосфат-ионы. При недостатке молибдата аммония осадок не выделяется, но раствор сохраняет желтый цвет.

Чувствительность реакции повышается при добавлении в раствор кристаллического нитрата аммония NH_4NO_3 .

Считается, что рассматриваемая реакция является наилучшей для открытия фосфат-ионов при отсутствии арсенат-ионов, дающих аналогичный эффект. Мешают также анионы-восстановители SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} и др., восстанавливающие комплексный гетерополианион до *молибденовой сини* состава $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Методика.

а) В пробирку вносят 1-2 капли раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 , прибавляют 6-7 капель концентрированной HNO_3 и 9-10 капель концентрированного раствора молибдата аммония. При нагревании раствора до $\sim 40-50^\circ\text{C}$ он приобретает желтую окраску и из него выпадает желтый осадок фосфоромолибдата аммония.

б) В пробирку вносят 1-2 капли раствора гидрофосфата натрия, прибавляют 6-7 капель азотной кислоты, несколько кристалликов нитрата аммония NH_4NO_3 , 6-7 капель раствора молибдата аммония и осторожно нагревают смесь до приобретения ею желтой окраски и выпадения желтого осадка фосфоромолибдата аммония.

Иногда реакцию с молибдатом аммония проводят в присутствии бензидина - появляется синее окрашивание. Присутствие бензидина повышает чувствительность реакции (предел обнаружения 0,05 мкг, предельное разбавление равно 10^6 мл/г).

Другие реакции фосфат-ионов. Фосфат-ионы вступают в реакции с многочисленными реагентами, однако только немногие из этих реакций имеют аналитическое значение. В основном - это реакции, описанные выше.

Аналитические реакции арсенит-иона AsO_3^{3-} . Арсенит-ион AsO_3^{3-} - анион слабой трехосновной *ортомышьяковистой* (или просто мышьяковистой) кислоты H_3AsO_3 , ($pK_1 = 9,23$), которая в свободном (индивидуальном) состоянии неизвестна и может существовать только в растворах. В водных растворах, как полагают, устанавливается равновесие:



смещенное в обычных условиях вправо - в сторону образования слабой одноосновной *метамышьяковистой* кислоты HAsO_2 . Поэтому приведенное выше значение $pK_1 = 9,23$ можно относить как к первой стадии диссоциации

ортомышьяковистой кислоты, так и к диссоциации метамышьяковистой кислоты, а арсенит-ионом можно считать как анион AsO_3^{3-} , так и анион AsO_2^- .

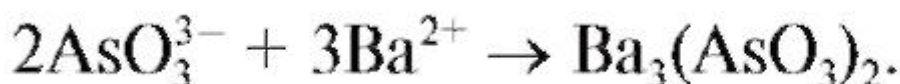
Большинство арсенитов - производные метамышьяковистой кислоты (содержат по составу анион AsO_2^{2-}).

Арсенит-ионы в водных растворах бесцветны, гидролизуются, обладают восстановительными свойствами. Комплексные соединения металлов, содержащие арсенит-ионы в качестве лигандов, малоизучены.

Большинство арсенитов малорастворимы в воде. Арсениты аммония, щелочных металлов и магния растворяются в воде.

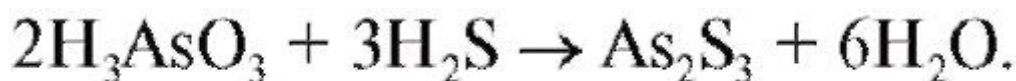
Соединения мышьяка токсичны! При работе с ними необходимо проявлять особую осторожность!

Реакция с хлоридом бария. Арсенит-ионы в аммиачной среде при взаимодействии с катионами бария образуют белый осадок арсенита бария $\text{Ba}_3(\text{AsO}_3)_2$:



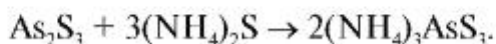
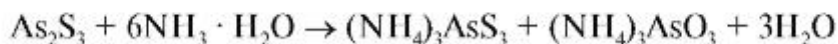
Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора арсенита натрия Na_3AsO_3 , 2 капли раствора аммиака и добавляют по каплям раствор BaCl_2 до прекращения образования белого осадка арсенита бария.

Реакция с сульфид-ионами в кислой среде (фармакопейная). Арсенитионы при реакциях с растворимыми сульфидами (натрия, аммония) образуют желтый осадок сульфида мышьяка(III) As_2S_3 только в сильноокислой среде:



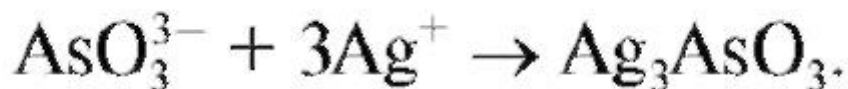
Из нейтральных или щелочных растворов осадок не выпадает.

Осадок As_2S_3 нерастворим в HCl , но растворяется в растворах щелочей, аммиака, карбоната аммония при избытке сульфидов аммония или натрия с образованием тиосолей, например:

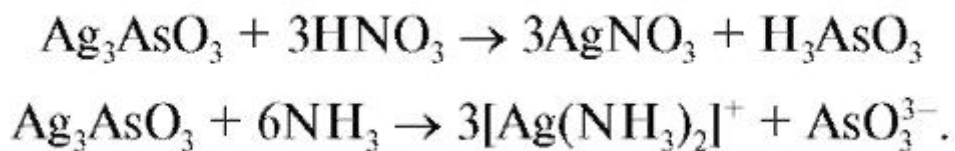


Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора арсенита натрия Na_3AsO_3 , 4-5 капель раствора HCl и по каплям добавляют раствор сульфида натрия Na_2S или сероводородной воды. Выпадает желтый осадок сульфида мышьяка(III).

Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Арсениты образуют с нитратом серебра AgNO_3 желтый аморфный осадок арсенита серебра Ag_3AsO_3 :

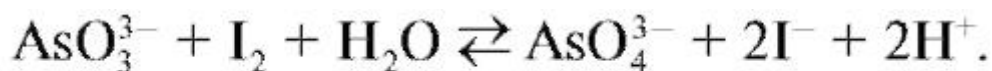


Осадок растворяется в HNO_3 и в аммиаке:



Методика. К 3-5 каплям раствора арсенита натрия Na_3AsO_3 прибавляют по каплям раствор AgNO_3 . Выпадает желтый осадок.

Реакция с иодом. Арсениты окисляются иодом I_2 до арсенатов в нейтральной или слабощелочной среде (раствор иода обесцвечивается):

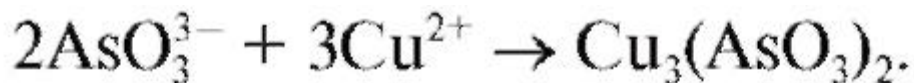


Реакция обратима. Для смещения равновесия вправо в раствор прибавляют твердый гидрокарбонат натрия NaHCO_3 , связывающий ионы водорода в слабую угольную кислоту.

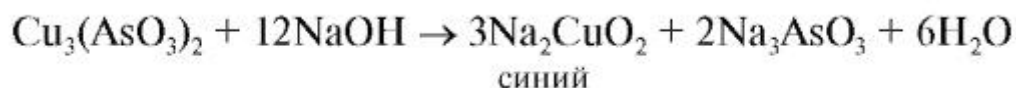
Аналогично протекают реакции с хлорной и бромной водой, которые окисляют арсениты до арсенатов.

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора Na_3AsO_3 , прибавляют небольшое количество твердого гидрокарбоната натрия NaHCO_3 и добавляют по каплям раствор иода, который обесцвечивается.

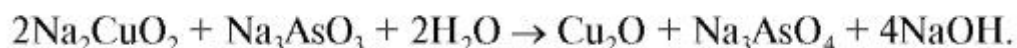
Реакция с солями меди(II). Арсениты или мышьяковистая кислота при реакциях с солями меди(II) в слабощелочной среде образуют желто-зеленый осадок арсенита меди $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$:



Осадок растворяется в избытке щелочи. При этом раствор окрашивается в синий цвет:



При кипячении этого синего щелочного раствора мышьяк(III) окисляется медью(II) до мышьяка(V) и из раствора выпадает красный осадок оксида меди(I) Cu_2O :



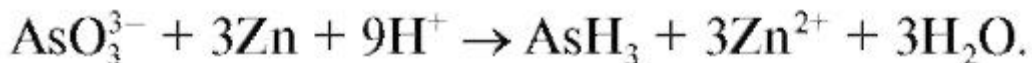
Реакцию используют для отличия соединений мышьяка(III) от соединений мышьяка(V).

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли разбавленного раствора сульфата меди(II) CuSO_4 , прибавляют 1-2 капли 2 моль/л раствора NaOH и 2 капли раствора арсенита Na_3AsO_3 или гидроарсенита Na_2HAsO_3 натрия. Выпадает желто-зеленый осадок арсенита меди(II).

К смеси добавляют по каплям при перемешивании раствор NaOH до растворения осадка и образования синего раствора. Последний осторожно нагревают до кипения и кипятят до прекращения выпадения красного осадка оксида меди(I).

Реакция восстановления соединений мышьяка до арсина AsH_3 (фармакопейная). Небольшие массы арсенитов, арсенатов или других соединений мышьяка (при содержании $\sim 0,001$ - $0,1$ мг мышьяка) открывают очень чувствительной реакцией восстановления соединений мышьяка до газообразного арсина AsH_3 , который идентифицируют реакциями с нитратом серебра AgNO_3 или хлоридом

ртути(II) HgCl_2 . Реакцию получения AsH_3 проводят в кислой среде (H_2SO_4 или HCl); восстановитель - часто металлический цинк (точнее - водород в момент выделения, образующийся при растворении металлического цинка в кислотах):



Вместо металлического цинка иногда используют металлический магний (а также алюминий - в щелочной среде).

Выделяющийся газообразный арсин AsH_3 при взаимодействии с AgNO_3 образует вначале соединение состава $\text{AsAg}_6(\text{NO}_3)_3$ желтого цвета:



темнеющее затем вследствие разложения с выделением тонкодисперсного металлического серебра:



При взаимодействии AsH_3 с хлоридом ртути(II) HgCl_2 вначале образуется желто-оранжевый продукт реакции состава $\text{As}(\text{HgCl})_3 \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_2$, который под воздействием влаги изменяет окраску на бурую из-за разложения с выделением свободного мышьяка As (и Hg_2Cl_2).

Мешают соединения сурьмы, фосфора, окислители.

Арсин очень ядовит! Реакции проводят только под тягой!

Методика. В чистую пробирку вносят ~1 мл раствора H_2SO_4 (или ~10%-го раствора HCl), немного металлического цинка и прибавляют 3-4 капли разбавленного раствора Na_3AsO_3 (или Na_2HAsO_4).

Для поглощения возможных мешающих примесей сероводорода в верхнюю часть пробирки помещают вату, пропитанную раствором ацетата свинца $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$; при наличии сероводорода в парах вата чернеет за счет образования черного сульфида свинца.

Отверстие пробирки покрывают фильтровальной бумагой, смоченной раствором AgNO_3 . Через 3-4 мин после начала реакции на бумаге возникает бурое или черное пятно.

Если вместо бумаги, пропитанной AgNO_3 , использовать фильтровальную бумагу, смоченную спиртовым раствором HgCl_2 (фармакопейная реакция), то на бумаге появится желто-бурое пятно.

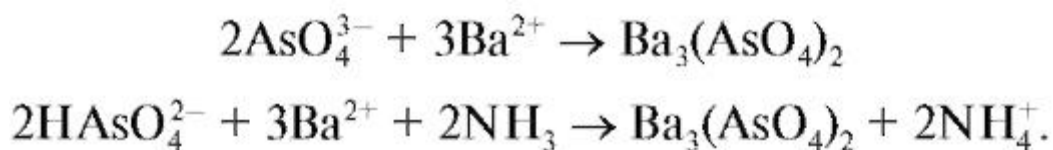
Другие реакции арсенит-иона. Арсениты при взаимодействии с хлоридом олова(II) в среде HCl восстанавливаются и образуют чернокоричневый осадок свободного мышьяка.

Аналитические реакции арсенат-иона AsO_4^{3-} . Арсенат-ион AsO_4^{3-} - анион трехосновной мышьяковой кислоты H_3AsO_4 , сравнимой по силе с ортофосфорной кислотой. Для мышьяковой кислоты $\text{pK}_1 = 2,25$, $\text{pK}_2 = 6,77$, $\text{pK}_3 = 11,53$. Средние и кислые соли этой кислоты называются арсенатами.

В водных растворах арсенат-ион бесцветен, гидролизует, обладает умеренными окислительными свойствами в кислой среде, способен как лиганд к образованию координационных соединений металлов, однако арсенатные комплексы металлов малоизучены.

Арсенаты большинства катионов малорастворимы в воде. Арсенаты щелочных металлов и аммония растворяются в воде. *Все соединения мышьяка ядовиты!*

Реакция с хлоридом бария. Арсенат-ион AsO_4^{3-} образует с катионами бария в аммиачной среде белый осадок арсената бария $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$:



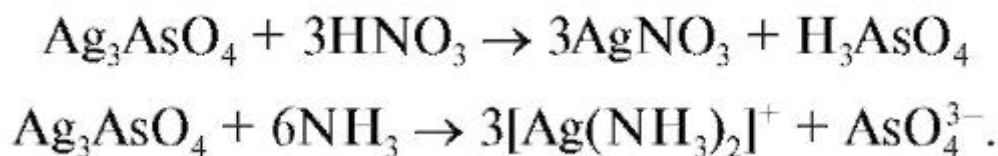
Осадок арсената бария растворяется в минеральных кислотах и в уксусной кислоте.

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора арсената натрия, 2 капли раствора аммиака и прибавляют по каплям раствор хлорида бария до прекращения выпадения белого осадка арсената бария.

Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Арсенаты образуют с нитратом серебра AgNO_3 аморфный осадок арсената серебра Ag_3AsO_4 шоколадного цвета:

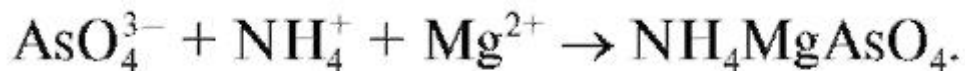


Осадок растворяется в HNO_3 , в концентрированном аммиаке:



Методика. К 3-5 каплям раствора арсената натрия в пробирке прибавляют по каплям раствор AgNO_3 до выпадения осадка шоколадного цвета.

Реакция с магниезиальной смесью (фармакопейная). Арсенат-ион с магниезиальной смесью (аммиачный раствор MgSO_4 и NH_4Cl) медленно образует белый мелкокристаллический осадок магнийаммонийарсената $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$:



Осадок растворяется в хлороводородной кислоте:



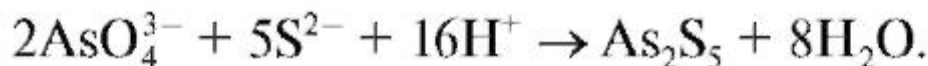
Мешают фосфат-ионы. С арсенит-ионами осадок не образуется.

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора арсената натрия Na_2HAsO_4 и такой же объем магниезиальной смеси (или же ~2-3 капли раствора MgSO_4 , ~1-2 капли раствора аммиака и 4-5 капель раствора

NH_4Cl). Пробирку встряхивают, стенки пробирки протирают стеклянной палочкой. Медленно образуется белый мелкокристаллический осадок.

Реакцию можно проводить и как микрокристаллоскопическую.

Реакция с сульфидами или сероводородной водой (фармакопейная). Арсенаты при взаимодействии с сульфид-ионами S^{2-} в сильноокислой среде образуют желтый аморфный осадок сульфида мышьяка(V) As_2S_5 :



Для смещения равновесия вправо реакцию проводят при большом избытке ионов водорода (в среде концентрированной HCl).

Осадок растворяется в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, аммиака, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, в щелочах, в концентрированной азотной кислоте, но не растворяется в хлороводородной кислоте.

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора арсената натрия, прибавляют 3-5 капель раствора концентрированной HCl и вводят по каплям раствор сульфида аммония или сероводородную воду до выпадения желтого осадка.

Реакция с молибдатом аммония. Арсенат-ионы образуют с молибдатом аммония

$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотнокислой среде ($\text{pH} < 1$) при нагревании желтый кристаллический осадок аммонийной соли мышьяковомолибденовой кислоты состава $(\text{NH}_4)_3[\text{AsO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$:



Осадок растворяется в щелочах, но не растворяется в HNO_3 . Мешают фосфат-ионы, дающие аналогичный осадок. Арсениты осадка не дают.

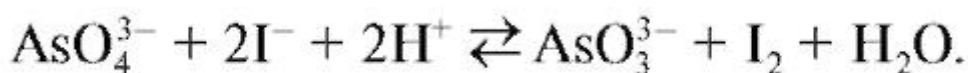
Чувствительность реакции возрастает в присутствии NH_4NO_3 . *Методика.*

Первый вариант. В микротигель вносят 3 капли раствора арсената натрия, содержимое тигля выпаривают досуха. К остатку прибавляют 3 капли концентрированной HNO_3 и упаривают смесь до получения влажного остатка. Прибавляют 5 капель раствора молибдата аммония, смесь перемешивают и переносят в центрифужную пробирку. После центрифугирования получают желтый кристаллический осадок.

Второй вариант. В пробирку вносят 2-3 капли раствора арсената натрия, прибавляют 10-15 капель раствора молибденового реагента (раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и NH_4NO_3 в HNO_3) и нагревают смесь

несколько минут на водяной бане до выпадения желтого кристаллического осадка.

Реакция с иодидами. Арсенат-ион при взаимодействии в кислой среде с иодид-ионами I^- восстанавливается до арсенит-иона AsO_3^{3-} с выделением иода, окрашивающего раствор в желтый цвет:



В присутствии крахмала раствор окрашивается в синий цвет. Поскольку реакция обратима, то для смещения равновесия вправо ее проводят при избытке ионов водорода - в среде концентрированной HCl.

Мешают окислители (например: NO^- , NO_3^- , BrO_3^- и др.).

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора арсената натрия Na_2HAsO_4 , прибавляют 1-2 капли концентрированной HCl, 3-4 капли раствора иодида калия KI и 2-3 капли раствора крахмала. Раствор окрашивается в синий цвет.

Другие реакции арсенат-ионов. Арсенаты восстанавливаются хлоридом олова(II) в растворе HCl до свободного мышьяка As, выпадающего в виде черного осадка.

При незначительном содержании арсенат-ионов в растворе их открывают, как и арсенит-ионы, реакцией восстановления до арсина AsH_3 (см. выше «Реакция восстановления соединений мышьяка до арсина AsH_3 »).

При внесении соединений мышьяка(III) или мышьяка(V) в пламя газовой горелки оно окрашивается в голубой цвет.

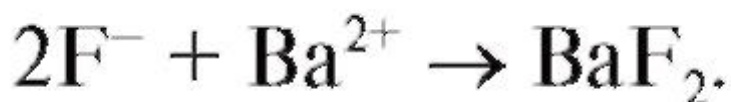
Аналитические реакции фторид-иона F^- . Фторид-ион F^- - анион одноосновной фтороводородной (фтористофодородной) кислоты HF средней силы ($pK_1 = 3,21$). Водные растворы HF называют плавиковой кислотой.

HF взаимодействует с обычным силикатным стеклом, образуя растворимые в воде продукты, поэтому растворы HF нельзя хранить в стеклянной посуде.

Фторид-ион в водных растворах бесцветен, гидролизуется, способен к образованию многочисленных устойчивых фторидных комплексов различных металлов, не окисляется в обычных условиях.

Большинство фторидов металлов растворяется в воде, включая фторид серебра AgF. Малорастворимы в воде фториды лития, щелочно-земельных металлов, меди, цинка, алюминия, свинца.

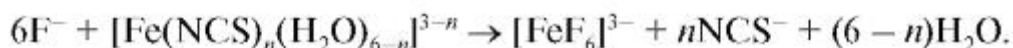
Реакция с хлоридом бария. Фторид-ионы F^- дают с хлоридом бария белый студенистый осадок фторида бария BaF_2 :



Осадок растворяется при нагревании в HCl и HNO_3 а также в присутствии катионов аммония.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора фторида натрия или калия и прибавляют по каплям раствор хлорида бария до образования белого объемистого осадка.

Реакция с тиоцианатными комплексами железа(III). Тиоцианатные комплексы железа(III) состава $[Fe(NCS)_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$, где $n = 1, 2, \dots, 6$, имеющие в растворе красный цвет, в присутствии фторид-ионов разрушаются и переходят в более устойчивые бесцветные комплексные гексафтороферрат(III)-ионы $[FeF_6]^{3-}$:



Красный раствор при этом обесцвечивается. Реакцию используют также для маскирования катионов железа(III) при открытии катионов кобальта(II) в виде тиоцианатных комплексов кобальта(III) синего цвета: в присутствии фторид-ионов железо(III) связывается в прочные бесцветные комплексы $[FeF_6]^{3-}$ и не мешает открытию катионов кобальта(II).

Если в растворе имеются катионы натрия, то может образоваться белый осадок малорастворимой комплексной соли $Na_3[FeF_6]$.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли железа(III), прибавляют 1 каплю разбавленного раствора тиоцианата калия KSCN. Раствор окрашивается в красный цвет вследствие образования тиоцианатных комплексов железа. К полученному раствору прибавляют по каплям раствор фторида калия до обесцвечивания раствора.

Другие реакции фторид-ионов. Фториды лития, щелочноземельных металлов, свинца, алюминия малорастворимы в воде. Так, фторид-ионы при реакции с катионами кальция Ca^{2+} дают белый осадок фторида кальция CaF_2 , малорастворимый в кислотах; с хлоридом железа(III) $FeCl_3$ в присутствии катионов натрия, как уже отмечено выше, образуют белый кристаллический осадок гексафтороферрата(III) натрия $Na_3[FeF_6]$; при реакциях с солями циркония(IV) образуют белый осадок тетрафторида циркония ZrF_4 ,

растворимый в присутствии избытка фторид-ионов с образованием гексафтороцирконат(IV)-ионов $[\text{ZrF}_6]^{2-}$.

В присутствии фторид-ионов в кислой среде красный раствор комплекса циркония(IV) с ализарином изменяет окраску на желтую (цвет свободного ализарина) вследствие того, что ализариновый комплекс циркония разрушается, переходя в более устойчивый бесцветный комплекс $[\text{ZrF}_6]^{2-}$, и выделяется свободный (не связанный в комплексе) ализарин, окрашивающий раствор в желтый цвет.

Эту реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге.

ГЛАВА 17. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АНИОНОВ. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ ВТОРОЙ, ТРЕТЬЕЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП И НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ

Счастье достается тому, кто много трудится.

Леонардо да Винчи (1452-1519) - великий итальянский художник, архитектор, ученый, инженер

17.1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ ВТОРОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ: Cl^- , Br^- , I^- , BrO_3^- , CN^- , SCN^- , S^{2-}

Групповым реагентом на анионы второй аналитической группы является водный раствор нитрата серебра AgNO_3 в разбавленной азотной кислоте (обычно - в 2 моль/л растворе HNO_3). В присутствии катионов серебра анионы этой группы образуют осадки солей серебра, практически нерастворимые в воде и в разбавленной азотной кислоте. Правда, сульфид серебра Ag_2S растворяется в азотной кислоте при нагревании.

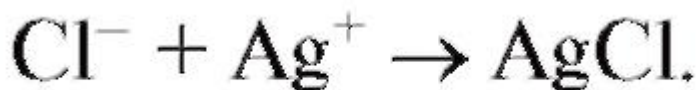
Все анионы второй аналитической группы в водных растворах бесцветны, их бариевые соли растворимы в воде.

Сульфид-ион S^{2-} является сильным восстановителем (легко обесцвечивает раствор иода); хлорид-ион Cl^- , бромид-ион Br^- , иодион I^- , цианид-ион CN^- , тиоцианат-ион (роданид-ион) SCN^- (или NCS^-) также обладают восстановительными свойствами, но менее выраженными, чем у сульфид-иона (например, они обесцвечивают раствор перманганата калия). Бромат-ион BrO^- в кислой среде является эффективным окислителем.

Аналитические реакции хлорид-иона Cl^- . Хлорид-ион Cl^- - анион сильной одноосновной хлороводородной (хлористоводородной,

соляной) кислоты HCl . В водных растворах хлорид-ион бесцветен, не гидролизует, обладает восстановительными свойствами, эффективный лиганд, способный к образованию устойчивых хлоридных комплексов с катионами многих металлов. Хлориды аммония, щелочных, щелочноземельных и большинства других металлов хорошо растворяются в воде. Хлориды меди(I) CuCl , серебра(I) AgCl , ртути(I) Hg_2Cl_2 , свинца(II) PbCl_2 малорастворимы в воде.

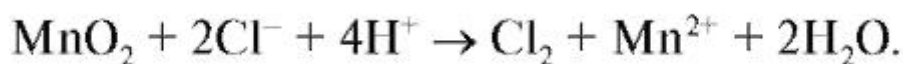
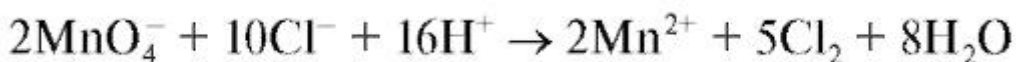
Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Хлорид-ионы Cl^- образуют с катионами серебра Ag^+ белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl :



Осадок при стоянии на свету темнеет вследствие выделения тонкодисперсного металлического серебра за счет фотохимического разложения хлорида серебра. Он растворяется в растворах аммиака, карбоната аммония, тиосульфата натрия с образованием растворимых комплексов серебра(I).

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора HCl, NaCl или KCl и прибавляют по каплям раствор нитрата серебра до прекращения образования белого осадка хлорида серебра.

Реакция с сильными окислителями. Хлорид-ионы окисляются сильными окислителями (обычно - в кислой среде), например, перманганатом калия KMnO_4 , диоксидом марганца MnO_2 , диоксидом свинца PbO_2 и др., до молекулярного хлора Cl_2 :



Выделяющийся газообразный хлор обнаруживают по посинению влажной иодид-крахмальной бумаги вследствие образования молекулярного иода:



Молекулярный иод дает с крахмалом на иодид-крахмальной бумаге молекулярный комплекс синего цвета.

Мешают восстановители, в том числе Br^- , I^- , также взаимодействующие с окислителями.

Методика. В пробирку вносят 5-6 капель раствора HCl, NaCl или KCl, прибавляют 5-6 капель концентрированного раствора KMnO_4

(или несколько кристаллов KMnO_4), 2-3 капли концентрированной серной кислоты и нагревают смесь (*обязательно под тягой!*). Образовавшийся вначале розово-фиолетовый раствор постепенно частично или полностью обесцвечивается. Каплю смеси наносят на иодид-крахмальную бумагу. На бумаге возникает синее пятно.

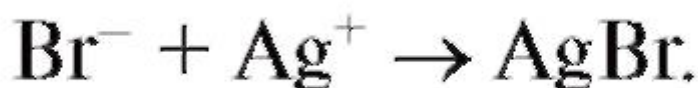
Можно также, не нанося каплю смеси, поднести влажную иодидкрахмальную бумагу к отверстию пробирки; бумага постепенно синее.

Некоторые другие реакции хлорид-иона. Хлорид-ионы образуют с дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде летучий хлорид хрома CrO_2Cl_2 (бурые пары). Известны также и другие реакции хлоридионов, представляющие меньший аналитический интерес.

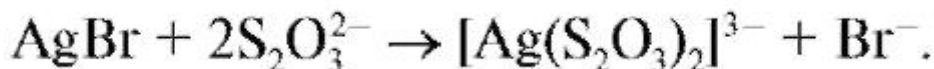
Аналитические реакции бромид-иона Br^- . Бромид-ион Br^- - анион сильной одноосновной бромоводородной (бромистоводородной) кислоты HBr . В водных растворах бромид-ион бесцветен, не гидролизует, обладает восстановительными свойствами, образует устойчивые бромидные комплексы с катионами многих металлов.

Бромиды аммония и большинства металлов хорошо растворимы в воде. Малорастворимы в воде бромиды меди(I) CuBr , серебра(I) AgBr , золота(I) AuBr и золота(III) AuBr_3 , таллия(I) TlBr , ртути(I) Hg_2Br_2 , свинца(II) PbBr_2 .

Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Бромид-ионы образуют с катионами серебра осадок бромида серебра AgBr желтоватого цвета:



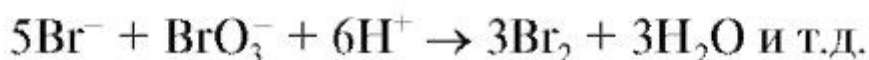
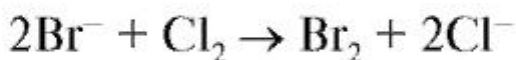
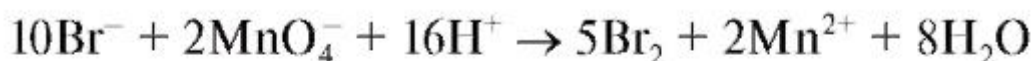
Осадок бромида серебра практически нерастворим в воде, в азотной кислоте, в растворе карбоната аммония. Частично растворяется в концентрированном растворе аммиака (но намного меньше, чем хлорид серебра). Растворяется в растворе тиосульфата натрия с образованием тиосульфатного комплекса серебра(I) $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$:



Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора NaBr или KBr и прибавляют 4-5 капель раствора AgNO₃. Выпадает светло-желтый осадок бромида серебра.

Реакция с сильными окислителями (фармакопейная). Сильные окислители (KMnO₄, MnO₂, KBrO₃, гипохлорит натрия NaClO, хлорная

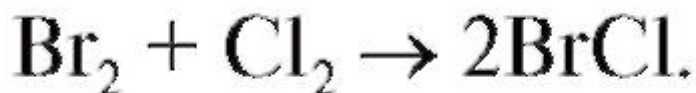
вода, хлорамин и др.) в кислой среде окисляют бромид-ионы до брома, например:



Образующийся молекулярный бром, придающий водному раствору желто-бурую окраску, можно экстрагировать из водной фазы органическими растворителями (хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол и др.), в которых он растворяется больше, чем в воде. Органический слой окрашивается в желто-бурый или желто-оранжевый цвет.

Молекулярный бром можно также обнаружить реакцией с фуксинсернистой кислотой на фильтровальной бумаге (бумага принимает сине-фиолетовую окраску), а также реакцией с флюоресцеином (красное окрашивание).

Проведению реакции мешают другие восстановители (сульфид-, сульфит-, тиосульфат-, арсенит-ионы и др.), также взаимодействующие с окислителями. При окислении бромид-ионов большим избытком хлорной воды образуется желтый BrCl и раствор окрашивается в желтый цвет:



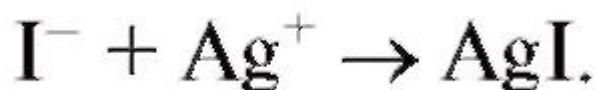
Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора NaBr или KBr, прибавляют 2-3 капли раствора H₂SO₄ и 4-5 капель хлорной воды (или хлорамина). Встряхивают раствор, добавляют 4-5 капель хлороформа и снова встряхивают смесь. Нижний органический слой окрашивается в темно-желтый, оранжевый или светло-коричневый цвет. Окраска водной фазы становится бледно-желтой.

Известны и другие реакции бромид-ионов, имеющие, однако, меньшее значение для фармацевтического анализа.

Аналитические реакции иодид-иона I⁻. Иодид-ион I⁻ - анион сильной одноосновной иодоводородной (иодистоводородной) кислоты HI. В водных растворах иодид-ион бесцветен, не гидролизует, обладает выраженными восстановительными свойствами, как лиганд образует устойчивые иодидные комплексы с катионами многих металлов.

Иодиды аммония и большинства металлов хорошо растворяются в воде. Малорастворимы в воде иодид меди(I) CuI, серебра(I) AgI, золота(I) AuI и золота(III) AuI₃, таллия(I) TlI, свинца(II) PbI₂ (растворяется при нагревании), висмута(III) BiI₃.

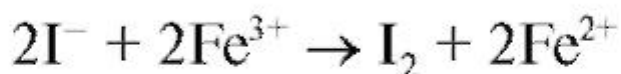
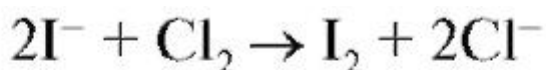
Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Иодид-ионы осаждаются катионами серебра из водных растворов в виде светло-желтого осадка иодида серебра AgI:



Осадок иодида серебра практически нерастворим в воде, в азотной кислоте и в аммиаке. Растворяется в растворах тиосульфата натрия и при большом избытке в растворе иодид-ионов.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора KI, прибавляют 4-5 капель раствора AgNO₃. Выпадает светло-желтый осадок иодида серебра.

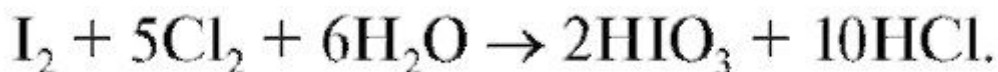
Реакция с окислителями (фармакопейная - с NaNO₂ и FeCl₃ в качестве окислителей). Окислители (хлорная или бромная вода, KMnO₄, KBrO₃, NaNO₂, FeCl₃, H₂O₂ и др.) в кислой среде окисляют иодид-ионы I⁻ до иода I₂, например:



Чаще всего применяют хлорную воду.

Выделяющийся иод окрашивает раствор в желто-коричневый цвет. Молекулярный иод можно экстрагировать из водной фазы хлороформом, бензолом и другими органическими растворителями, не смешивающимися с водой, в которых молекулярный иод растворяется лучше, чем в воде. Органический слой окрашивается в фиолетовый цвет, а водный - в светло-коричневый.

При избытке хлорной воды образующийся иод окисляется далее до бесцветной йодноватой кислоты HIO₃ и раствор обесцвечивается:



Проведению реакции мешают восстановители (S²⁻, S₂O₃²⁻, SO₃²⁻), также реагирующие с окислителями.

Методика (окисление иодид-ионов хлорной водой). В пробирку вносят 2-3 капли раствора KI и прибавляют по каплям хлорную воду до выделения свободного иода. Затем добавляют 3-5 капель хлороформа и встряхивают смесь. Органический слой окрашивается в фиолетовый цвет за счет иода, перешедшего в него из водной фазы. Снова прибавляют по каплям хлорную воду, встряхивая пробирку,

до обесцвечивания раствора вследствие окисления иода до бесцветной йодноватой кислоты.

Реакции окисления бромид- и иодид-ионов используют для открытия Br^- и I^- при их совместном присутствии. Для этого к водному серноокислому раствору, содержащему анионы Br^- и I^- , прибавляют хлорную воду и органический растворитель, не смешивающийся с водой, способный экстрагировать бром и иод из водного раствора (например, хлороформ). При взаимодействии с хлорной водой первыми окисляются иодид-ионы I^- до иода I_2 . Органический слой окрашивается в фиолетовый цвет - так открывают иодид-ионы.

Затем при прибавлении хлорной воды иод окисляется до HIO_3 и фиолетовая окраска органического слоя исчезает. Присутствующие в растворе бромид-ионы Br^- окисляются хлорной водой до молекулярного брома Br_2 , который окрашивает органическую фазу уже в оранжевый цвет - так открывают бромид-ионы. Дальнейшее прибавление хлорной воды приводит к образованию желтого BrCl и органический слой принимает желтую окраску.

Методика. В пробирку вносят 2 капли раствора NaBr или KBr , 2 капли раствора KI , 5 капель хлороформа и медленно, по каплям, при встряхивании пробирки прибавляют хлорную воду. Вначале образуется иод и органический слой окрашивается в фиолетовый цвет, что указывает на присутствие иодид-ионов в исходном водном растворе. При дальнейшем прибавлении хлорной воды фиолетовая окраска органической фазы исчезает (I_2 окисляется до HIO_3) и она становится оранжево-желтой (или буровато-желтой) за счет растворившегося в ней молекулярного брома, что указывает на присутствие бромид-ионов в исходном водном растворе. Добавление избытка хлорной воды приводит к изменению окраски органической фазы на желтую вследствие образования BrCl .

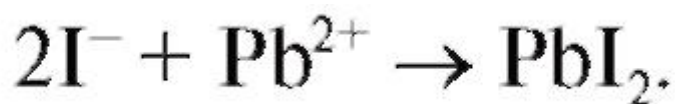
Иодкрахмальная реакция. Молекулярный иод, возникающий при окислении иодид-ионов различными окислителями, часто открывают реакцией с крахмалом, который образует с иодом (точнее, с трииодидами I_3^-) комплекс синего цвета. По появлению синей окраски судят о присутствии иода. Это высокочувствительная реакция (предельная концентрация $c_{\text{lim}} \sim 10^{-5}$ г/мл) издавна применяется для открытия иода.

Методика.

а) В пробирку вносят 3-4 капли раствора KI , 1 каплю раствора HCl , 2-3 капли раствора окислителя - KNO_2 или NaNO_2 и добавляют 1 каплю *свежеприготовленного* водного раствора крахмала. Смесь принимает синюю окраску.

б) На фильтровальную бумагу, пропитанную *свежеприготовленным* раствором крахмала, наносят каплю раствора окислителя - NaNO_2 или KNO_2 и каплю подкисленного раствора KI . Бумага окрашивается в синий цвет.

Реакция с солями свинца. Иодид-ионы образуют с катионами свинца(II) Pb^{2+} желтый осадок иодида свинца PbI_2 :



Осадок растворяется в воде при нагревании. При охлаждении раствора иодид свинца выделяется в виде красивых золотистых чешуйчатых кристаллов (реакция «золотого дождя»). Эта реакция была описана в гл. 14 при характеристике аналитических реакций катионов свинца(II).

Другие реакции иодид-ионов. Иодид-ионы вступают в многочисленные реакции с различными реагентами. Например, с солями меди(II) они образуют бурый осадок (смесь иодида меди(I) CuI и иода I_2), с солями ртути(II) - осадок иодида ртути(II) HgI_2 красного

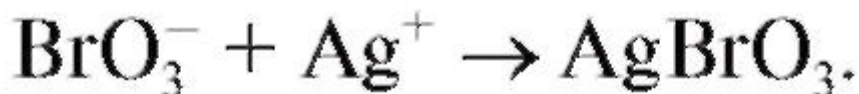
цвета, с солями ртути(I) - осадок иодида ртути(I) Hg_2I_2 зеленого цвета, с солями висмута(III) - осадок иодида висмута(III) BiI_3 черно-бурого цвета и т.д.

Аналитические реакции бромат-иона BrO_3^- . Бромат-ион - анион одноосновной бромноватой кислоты HBrO_3 средней силы ($pK = 0,70$), в водных растворах бесцветен, почти не подвержен гидролизу, обладает выраженными окислительными свойствами, не склонен как лиганд к образованию прочных комплексов с катионами металлов, эффективно бромрует (вместе с Br^-) многие органические соединения.

Бромат натрия - хорошо, а бромат калия - умеренно растворимы в воде. Малорастворимы в воде броматы серебра(I) AgBrO_3 , бария

$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$, свинца $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2$.

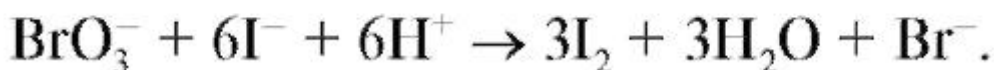
Реакция с нитратом серебра. Концентрированные растворы броматов с нитратом серебра AgNO_3 дают осадок бромата серебра AgBrO_3 бледно-желтого цвета:



Осадок бромата серебра растворяется в разбавленных растворах HNO_3 , H_2SO_4 , в растворах аммиака, тиосульфата натрия.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора бромата калия KBrO_3 и прибавляют 3-4 капли раствора AgNO_3 . Выпадает бледножелтый осадок бромата серебра.

Реакция восстановления бромат-ионов бромид-ионами или иодидами в кислой среде. Бромат-ионы восстанавливаются бромид-ионами или иодидами в кислой среде, окисляя их до свободных брома Br_2 , и иода I_2 соответственно:

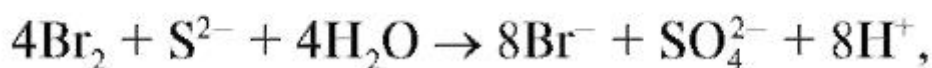
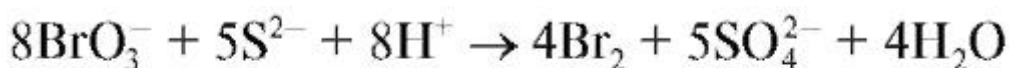


Выделяющиеся свободные бром Br_2 и иод I_2 обнаруживают, экстрагируя их из водной фазы в органическую.

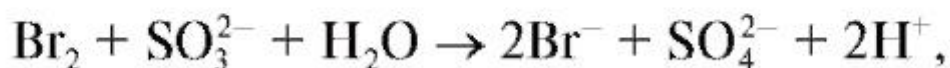
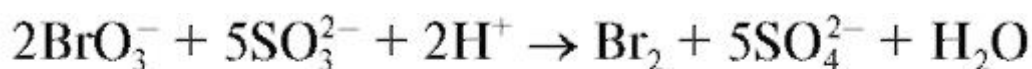
Проведению реакции мешают восстановители (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др.), также реагирующие с бромат-ионами (см. ниже).

Методика. В каждую из двух пробирок вносят по 2-3 капли раствора бромата калия KBrO_3 по 2-3 капли раствора HCl или H_2SO_4 и по 5-6 капель хлороформа. В первую пробирку прибавляют 4-5 капель раствора бромид-иона калия KBr , во вторую - 4-5 капель раствора иодида калия KI и встряхивают обе пробирки. В первой пробирке органический слой окрашивается в оранжевый цвет (образовался бром Br_2), во второй - в фиолетовый цвет (присутствует иод I_2).

Некоторые другие реакции бромат-иона. Бромат-ион в кислой среде окисляет анионы-восстановители S^{2-} , SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до сульфатионов SO_4^{2-} . Сам бромат-ион восстанавливается вначале до свободного брома Br_2 (раствор желтеет), а при избытке указанных восстановителей - до бромид-иона Br^- (раствор обесцвечивается). Реакции можно описать схемами: с сульфид-ионами:

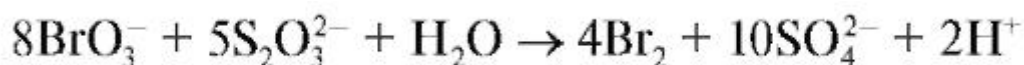


сульфит-



ионами:

тиосульфат-ионами:



Бромат-ионы (концентрированный раствор) с хлоридом бария образуют белый кристаллический осадок бромата бария $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$, растворимый в HCl и HNO_3 . С органическими аминами бромат-ионы

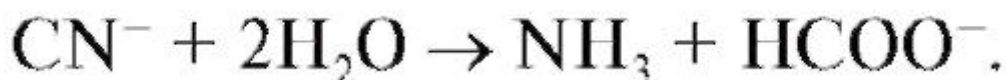
в кислой среде образуют окрашенные продукты, цвет которых зависит от природы органического реагента.

Аналитические реакции цианид-иона CN^- . Цианиды - соли, содержащие цианид-анионы CN^- слабой ($pK = 9,30$) цианитоводородной кислоты HCN (синильной кислоты).

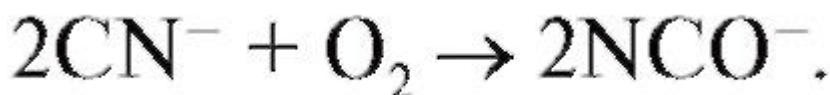
Синильная кислота - летуча (имеет запах горького миндаля), *очень ядовита и даже при незначительных дозах (меньше 0,05 г) приводит к смерти!*

Цианид-ион в водных растворах бесцветен, сильно гидролизует, обладает восстановительными свойствами, является очень эффективным лигандом и образует многочисленные весьма устойчивые цианидные комплексы с катионами многих металлов.

Цианиды щелочных и щелочно-земельных металлов, а также цианид ртути(II) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ растворяются в воде. Цианиды остальных металлов обычно в воде малорастворимы. При кипячении в водных растворах цианид-ион практически полностью гидролитически разлагается до аммиака и формиат-ионов:



Под действием кислорода воздуха цианид-ионы окисляются до цианат-ионов NCO^- :

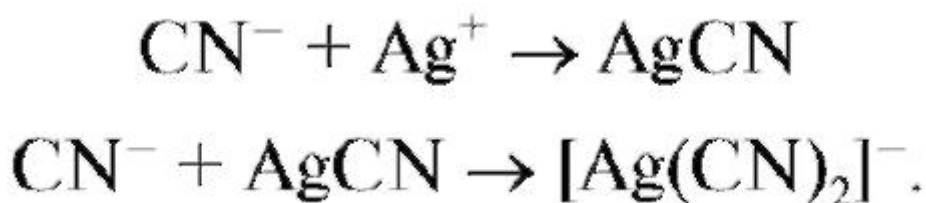


Все эти особенности реакционной способности цианид-ионов необходимо учитывать при их открытии в водных растворах.

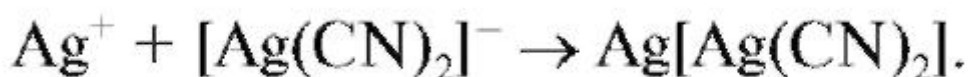
Цианиды, особенно цианид калия KCN , - сильно ядовитые вещества. Поэтому при работе с ними следует *соблюдать повышенную осторожность! Все операции проводятся только под тягой! Избегать разбрызгивания растворов!*

Реакция с нитратом серебра. Цианид-ион при взаимодействии с катионами серебра, в зависимости от условий, образует либо белый осадок цианида серебра AgCN , либо белый осадок комплексной соли - дицианоаргентата(I) серебра $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

Если к раствору, содержащему цианид-ионы, постепенно прибавлять раствор нитрата серебра, то образующийся осадок цианида серебра AgCN сразу же растворяется в избытке цианид-ионов с образованием бесцветных дицианоаргентат(I)-ионов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$:



Этот процесс будет протекать до тех пор, пока все присутствующие в растворе ионы CN^- прореагируют с катионами серебра. По мере дальнейшего прибавления нитрата серебра из раствора осаждается белая малорастворимая комплексная соль $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$:



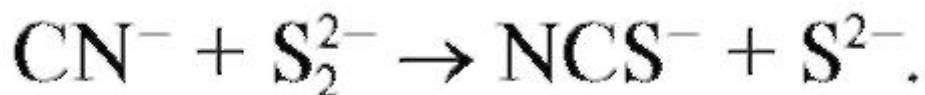
Осадок не растворяется в разбавленных кислотах, но растворим в растворах аммиака, карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Если, наоборот, к раствору, содержащему катионы Ag^+ , постепенно прибавлять раствор, содержащий ионы CN^- , то выпадает белый творожистый осадок цианида серебра AgCN - до тех пор, пока все катионы серебра прореагируют с прибавляемыми цианид-ионами. При дальнейшем добавлении раствора цианида осадок цианида серебра растворяется - образуются комплексные анионы $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

Методика. Осторожно! Цианид калия очень ядовит!

В пробирку вносят 3-4 капли раствора цианистого калия и прибавляют по каплям раствор AgNO_3 . Образующийся вначале белый осадок цианида серебра растворяется. Продолжают прибавлять по каплям раствор AgNO_3 до прекращения выпадения белого осадка дицианоаргентата(I) серебра $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

Реакция с дисульфидом аммония и с хлоридом железа(III). Цианид-ион при реакции с дисульфид-ионом переходит в тиоцианат-ион NCS^- :

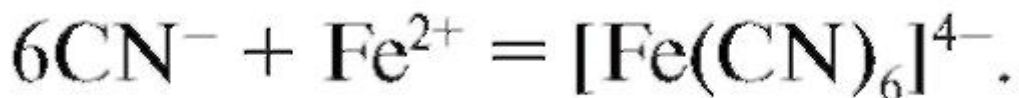


В присутствии железа(III) тиоцианат-ионы образуют красные тиоцианатные комплексы железа(III) общего состава $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ - раствор приобретает красную окраску.

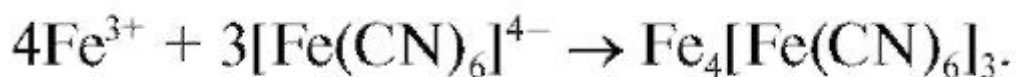
Методика. Осторожно! Цианид калия очень ядовит!

В микротигель вносят ~5 капель концентрированного раствора KCN , 5 капель свежеприготовленного раствора дисульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. Осторожно (*только под тягой!*) выпаривают смесь досуха на водяной бане. К сухому остатку прибавляют 1-2 капли раствора HCl и 2 капли раствора FeCl_3 . Смесь окрашивается в красный цвет вследствие образования тиоцианатных комплексов железа(III).

Реакция образования берлинской лазури. Цианид-ионы с солями железа(II) в щелочной среде при нагревании образуют ферроцианидионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$:



При добавлении в этот раствор (после его подкисления) раствора, содержащего железо(III), образуется синий осадок берлинской лазури:



Методика. Осторожно! Цианиды очень ядовиты!

В пробирку вносят 4-5 капель раствора цианида калия, 1 каплю раствора NaOH, 1 каплю раствора соли железа(II) и *осторожно* нагревают раствор несколько минут на водяной бане. К полученному раствору прибавляют 1-2 капли хлороводородной кислоты HCl и 1 каплю раствора соли железа(III). Выпадает синий осадок берлинской лазури, а раствор приобретает синюю окраску.

Некоторые другие реакции цианид-ионов. Цианид-ион образует многочисленные устойчивые комплексные соединения с солями различных металлов. Так, например, бурый сульфид меди(II) CuS растворяется в присутствии цианид-ионов с образованием бесцветных цианидных комплексов меди(I) - тетрацианокупрат(I)-ионов $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$. Указанную реакцию иногда используют для открытия цианид-ионов. Обычно ее проводят капельным методом на фильтровальной бумаге. Для этого фильтровальную бумагу смачивают аммиачным раствором сульфата меди(II), слегка высушивают и вносят в пары сероводорода (или опрыскивают сероводородной водой). Бумага темнеет вследствие образования сульфида меди(II) CuS. На бумагу наносят 1-2 капли раствора, содержащего цианид-ионы. Бумага обесцвечивается. Эта реакция позволяет открывать цианид-ионы в присутствии ряда мешающих анионов (тиоцианаты, феррои феррицианиды и др.).

Цианид-ионы реагируют с пикриновой кислотой с образованием продуктов реакции красного цвета; с ацетатом меди(II) и бензидином дают продукты реакции синего цвета (реакцию используют для обнаружения следов синильной кислоты в воздухе), а также вступают в другие различные реакции.

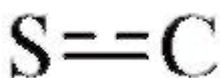
Аналитические реакции тиоцианат-иона (роданид-иона) SCN^- .

Тиоцианат-ион (или роданид-ион), обозначаемый эквивалентными формулами SCN^- или NCS^- , анион сильной роданистоводородной кислоты HSCN. Иногда (особенно - в старой литературе) его обозначают также формулами CNS^- или SNC^- , что *неточно*, так как



тиоцианат-ион имеет линейное строение

Связь сера-



углерод

имеет порядок ~1,5 (она промежуточна между ординарной S-



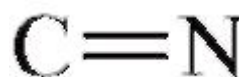
C (порядок связи равен единице) и двойной

(порядок



связи равен двум) связями сера-углерод. Связь углерод-азот

имеет



порядок, равный ~2,5 (она промежуточна между двойной

(порядок связи



равен двум) и тройной

(порядок связи равен

трем) связями углерод-азот). Мы используем формулы SCN^- и NCS^- как эквивалентные, равно как и эквивалентные термины «тиоцианатион» и «роданид-ион».

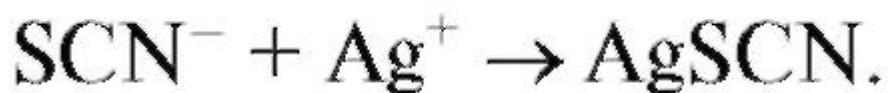
Заметим, что в координационной химии этот ион, выступающий в роли лиганда, называют по-разному, в зависимости от того, через какой атом - серы или азота - он связан с атомом металла-комплексобразователя М во внутренней сфере комплекса. Если лиганд NCS^- связан с атомом М через атом серы (M-SCN), то его называют «тиоцианатогруппа» или «роданогруппа». Если лиганд NCS^- связан с атомом М через атом азота (M-NCS), то его называют «изотиоцианатогруппа» или «изороданогруппа». Если же лиганд NCS^- связан одновременно с двумя атомами металлов-комплексобразователей М и М', образуя мостиковую структуру M-NCS-M' , то его называют «мостиковая тиоцианатогруппа» или «мостиковая роданогруппа».

В аналитической химии эти особенности номенклатуры комплексных соединений часто не принимают во внимание, поскольку обычно речь идет не о строении соединения, а о его составе, и группу NCS^- называют «тиоцианат-ион» или «роданид-ион», независимо от того, как эта группа связана во внутренней сфере комплекса или же она находится во внешней сфере в ионном состоянии. Мы также придерживаемся этой терминологии в данной книге.

Тиоцианат-ион в водных растворах бесцветен, не гидролизует, обладает окислительно-восстановительными свойствами, с солями различных металлов образует устойчивые тиоцианатные комплексы, например: $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ и т.д.

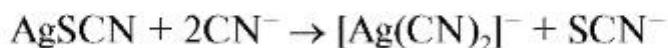
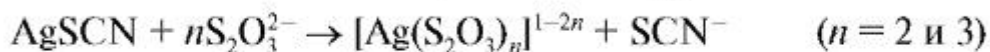
Тиоцианаты щелочных и большинства других металлов хорошо растворяются в воде, за исключением тиоцианатов меди(II) $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, меди(I) CuSCN , серебра(I) AgSCN , ртути(II) $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, свинца(II) $\text{Pb}(\text{SCN})_2$, таллия(I) TlSCN , которые малорастворимы в воде.

Реакция с нитратом серебра. Тиоцианат-ион при взаимодействии с катионами серебра образует белый творожистый осадок тиоцианата серебра AgSCN :



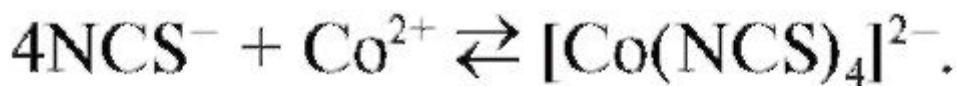
Осадок нерастворим в минеральных кислотах и в растворе карбоната аммония. Растворяется в водном аммиаке, в растворах тиосульфата

натрия, цианида калия, при избытке тиоцианат-ионов с образованием соответствующих растворимых комплексов серебра:



Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора тиоцианата калия KSCN или тиоцианата аммония NH_4SCN и прибавляют по каплям раствор AgNO_3 до выпадения белого осадка тиоцианата серебра. Продолжают прибавлять по каплям раствор KSCN или NH_4SCN , встряхивая пробирку, до растворения осадка тиоцианата серебра.

Реакция с солями кобальта(II). Тиоцианат-ионы в присутствии катионов кобальта(II) образуют синие тетратиоцианатокобальтат(II)ионы $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, окрашивающие раствор в синий цвет:



Однако эти комплексы недостаточно прочны, при не очень большом избытке ионов NCS^- равновесие смещено влево и раствор окрашивается не в синий, а в розовый цвет (окраска аквакомплексов кобальта(II)). Для смещения равновесия вправо реакцию проводят в водно-ацетоновой среде или же экстрагируют комплекс органическими растворителями, в которых он растворяется лучше, чем в воде (например, в смеси изоамилового спирта и диэтилового эфира).

Эта реакция описана выше (гл. 15) при характеристике аналитических реакций катиона кобальта(II).

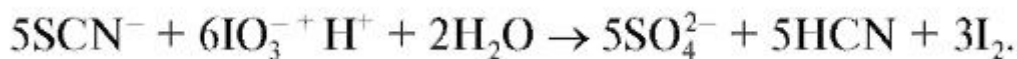
Реакция с солями железа(III). Тиоцианат-ионы образуют с катионами железа(III) в кислой (для подавления гидролиза железа(III)) среде тиоцианатные комплексы железа(III) красного цвета состава $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$, где $n = 1, 2, \dots, 6$. Все комплексы железа(III) с разным содержанием тиоцианатогрупп окрашены в красный цвет и в растворе находятся в равновесии друг с другом. При повышенных концентрациях ионов NCS^- в растворе доминируют комплексы с большим значением n , при пониженных - с меньшим значением n . Образующиеся комплексы можно экстрагировать органическими растворителями - диэтиловым эфиром, амиловым спиртом и др.

Эта высокочувствительная реакция уже описана в гл. 15 при характеристике аналитических реакций катионов железа(III). Ее можно

проводить капельным методом на фильтровальной бумаге. Мешают различные анионы - S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, I^- , NO_2^- и др.

Методика. На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора KNCS или NH_4NCS и каплю раствора соли железа(III). Бумага окрашивается в красный цвет.

Реакция с иодат-ионами. В кислой среде тиоцианат-ионы окисляются иодат-ионами с выделением свободного иода:



Однако проведению этой реакции мешают анионы-восстановители, также реагирующие с иодат-ионами.

Предел обнаружения тиоцианат-ионов этой реакцией составляет ~4 мкг. Поскольку при реакции образуется сильно ядовитая синильная кислота HCN , то ее следует проводить только под тягой!

Методика. Фильтровальную бумагу смачивают свежеприготовленным раствором крахмала и высушивают. Получают крахмальную бумагу. На нее наносят каплю разбавленного раствора HCl , каплю раствора KSCN и каплю раствора иодата калия KIO_3 . Бумага окрашивается в синий цвет вследствие образования синего молекулярного комплекса крахмала с иодом, выделяющимся в процессе реакции.

Некоторые другие реакции тиоцианат-ионов. Тиоцианат-ионы разлагаются растворами H_2SO_4 , HNO_3 и сильных окислителей, вступают в многочисленные реакции комплексообразования, осаждения, окислительно-восстановительные и другие реакции. Так, например, с нитратом ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ они образуют белый осадок тиоцианата ртути(II) $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, растворимый при избытке SCN^- -ионов; с катионами Cu^{2+} - растворимые комплексы изумрудно-зеленого цвета или (при избытке катионов Cu^{2+}) черный осадок тиоцианата меди(II) $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, который при нагревании превращается в белый тиоцианат меди(I) CuSCN ; и т.д.

Аналитические реакции сульфид-иона S^{2-} . Сульфид-ион S^{2-} - бесцветный анион очень слабой двухосновной сероводородной кислоты H_2S ($pK_1 = 6,99$, $pK_2 = 12,60$). В водных растворах сульфид-ион подвергается глубокому гидролизу, не склонен к образованию комплексов металлов. Средние сульфиды аммония, щелочных и щелочноземельных металлов хорошо растворяются в воде. Средние сульфиды большинства других металлов, как правило, малорастворимы в воде. Кислые гидросульфиды, содержащие гидросульфид-анион HS^- , хорошо растворяются в воде.

Сульфид-ион - очень эффективный восстановитель и окисляется большинством известных окислителей. Так, например, сероводородная кислота в водном растворе (раствор H_2S в воде называют, как уже отмечалось ранее, «сероводородной водой») окисляется кислородом воздуха с выделением элементарной серы:



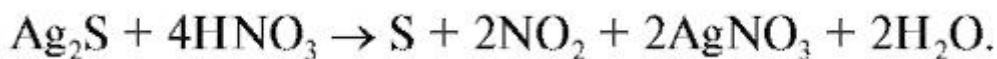
Поэтому при стоянии сероводородная вода мутнеет.

Сероводород H_2S - весьма ядовит. *Работать с сероводородной водой необходимо только под тягой!*

Реакция с нитратом серебра. Сульфид-ионы с катионами серебра дают черный осадок малорастворимого сульфида серебра Ag_2S :



Осадок сульфида серебра не растворяется в водном аммиаке, растворим в разбавленной азотной кислоте при нагревании с выделением элементарной серы:



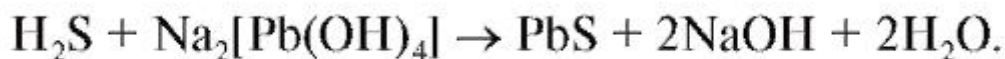
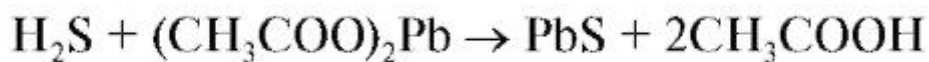
Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфида натрия Na_2S или аммония $(NH_4)_2S$ и прибавляют по каплям раствор $AgNO_3$ до прекращения образования черного сульфида серебра.

Реакция с сильными кислотами. Сульфид-ион при действии сильных кислот переходит в сероводородную кислоту, которая выделяется из растворов в виде газообразного сероводорода H_2S :



При избытке ионов водорода равновесие смещается вправо и образующийся сероводород удаляется из сферы реакции.

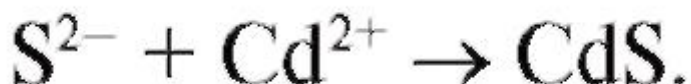
Выделяющийся сероводород обнаруживают по характерному запаху, а также по почернению фильтровальной бумаги, пропитанной растворами ацетата свинца $(CH_3COO)_2Pb$ или гидроксокомплекса свинца $Na_2[Pb(OH)_4]$, так как при этом образуется черный сульфид свинца PbS :



Методика. В пробирку вносят (под тягой!) 2-3 капли раствора сульфида натрия или аммония и прибавляют 3-4 капли разбавленного

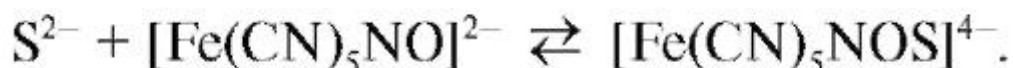
раствора HCl или H₂SO₄. Ощущается характерный запах сероводорода. К отверстию пробирки подносят фильтровальную бумагу, пропитанную раствором ацетата свинца. Бумага чернеет вследствие выделения черного сульфида свинца.

Реакция с катионами кадмия. Сульфид-ион образует с катионами кадмия в кислых и нейтральных растворах желтый осадок сульфида кадмия CdS:



Эта реакция описана в гл. 15 при характеристике аналитических реакций катионов кадмия.

Реакция с нитропруссидом натрия. Сульфид-ион при взаимодействии с нитропруссидом натрия Na₂[Fe(CN)₅NO] в щелочной или аммиачной среде образует комплексный анион фиолетового цвета состава [Fe(CN)₅NOS]⁴⁻:



В кислой среде, содержащей гидросульфид-ион HS⁻ (сероводородная вода, растворы гидросульфидов), указанный комплекс в заметных количествах не образуется (отличие S²⁻ от HS⁻).

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли свежеприготовленного раствора Na₂S или (NH₄)₂S, прибавляют 3-4 капли раствора NaOH или аммиака и 1 каплю раствора нитропрусида натрия. Раствор окрашивается в фиолетовый цвет.

Другие реакции сульфид-иона. Сульфид-ион вступает в многочисленные реакции с различными веществами. Так, он образует малорастворимые сульфиды с катионами ряда металлов (см. выше), обесцвечивает кислый раствор перманганата калия и раствор иода с выделением серы - и т.д.

17.2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ ТРЕТЬЕЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ: NO₂⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻

Как уже отмечалось, анионы третьей аналитической группы не имеют группового реагента. Чаще всего в эту группу включают три аниона (см. табл. 16.1) - нитрит-ион NO₂⁻, нитрат-ион NO₃⁻ и ацетатион CH₃COO⁻, хотя иногда сюда же относят и некоторые другие анионы (хлорат-ион ClO₃⁻, перманганат-ион MnO₄⁻ и т.д.).

Далее в настоящем параграфе рассмотрены аналитические реакции только трех вышеуказанных анионов - нитрит-, нитрат- и ацетатионов. Все они в водных растворах бесцветны.

Аналитические реакции нитрит-иона NO₂⁻. Нитрит-ион - анион довольно слабой одноосновной азотистой кислоты HNO₂ (pK = 3,29), которая в водных растворах при обычных температурах неустойчива и легко разлагается по схеме:

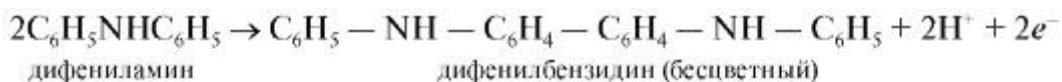


что следует принимать во внимание при анализе кислых растворов, содержащих нитриты.

Нитрит-ион как анион слабой кислоты в водных растворах гидролизует; редокс-амфотерен: обладает как окислительными, так и восстановительными свойствами. Нитриты хорошо растворяются в воде (нитрит серебра AgNO_2 - при нагревании). Нитрит-ион образует комплексы со многими металлами. Некоторые из этих координационных соединений, в отличие от «простых» нитритов, малорастворимы в воде, например, гексанитрокобальтаты(III) калия $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, что используют в качественном анализе.

Нитриты токсичны!

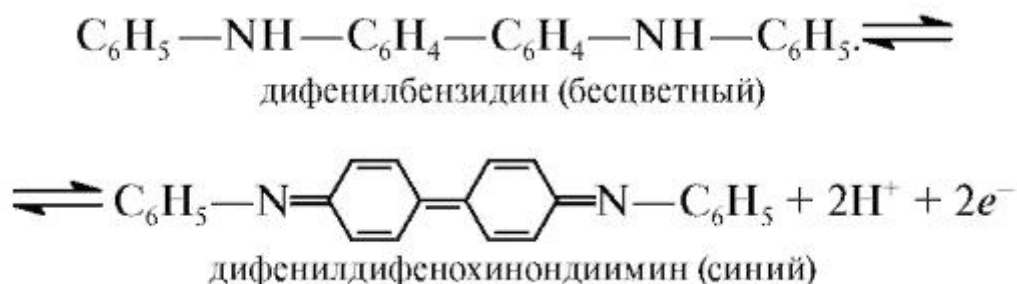
Реакция с дифениламино (фармакопейная). Нитрит-ион при реакции с дифениламино $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ в средеконцентрированной серной кислоты переводит (как и другие окислители) данный органический реагент в продукт его окисления - синий дифенилдифенохинондиимин («дифенилбензидиновый фиолетовый» или «голохиноид»). Полагают, что превращения дифениламина в дифенилдифенохинондиимин под действием окислителей (в том числе и нитритов) в кислой среде осуществляются следующим образом. Вначале происходит *необратимое* окисление дифениламина в дифенилбензидин:



Две молекулы дифениламина отдают окислителю два электрона и теряют два иона водорода.

Затем происходит *обратимое* окисление молекулы бензидина присутствующим окислителем до окрашенного в синий цвет

дифенилдифенохинондиимина, при котором молекула дифенилбензидина также отдает окислителю два электрона и теряет два иона водорода:



В результате раствор окрашивается в синий цвет. Образовавшийся синий продукт окисления дифениламина далее необратимо разрушается вначале до продуктов реакции бурого, а затем - желтого цвета. Природа этих продуктов реакции пока точно не установлена.

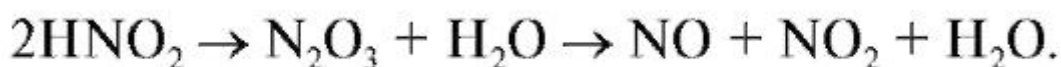
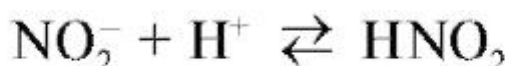
В соответствии со сказанным при стоянии синей смеси ее окраска постепенно изменяется вначале на бурую, а затем - на желтую.

Мешают как анионы-окислители (ClO_3^- , BrO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др.), так и анионы-восстановители (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- и др.).

Нитрат-ион NO_3^- дает аналогичную реакцию с дифениламином.

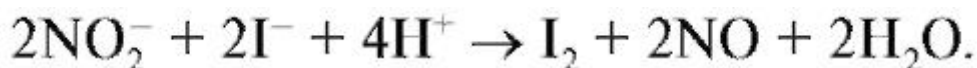
Методика. В фарфоровую чашку (фарфоровый микротигель) или на чистую сухую стеклянную (фарфоровую) пластинку наносят 3-4 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и 1 каплю (или кристаллик) нитрита натрия NaNO_2 . Смесь окрашивается в ярко-синий цвет, который через некоторое время изменяется в бурый и, наконец, в желтый.

Реакция с сильными кислотами (фармакопейная). Нитрит-ион под действием разбавленных сильных кислот (HCl , H_2SO_4) вначале переходит в неустойчивую азотистую кислоту HNO_2 , которая затем разлагается с выделением оксидов азота (газообразные продукты желтобурого цвета)



Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрита натрия и прибавляют 2-3 капли разбавленной серной кислоты. Выделяются желто-бурые пары оксидов азота.

Реакция с иодидом калия (нитрит-ион - окислитель). Нитрит-ион в кислой среде (HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH) окисляет иодид-ионы до свободного иода:



Образующийся иод обнаруживают реакцией с крахмалом (по посинению раствора) или экстрагируя его органическим растворителем - бензолом, хлороформом (органический слой окрашивается в фиолетовый цвет).

Нитрат-ион NO_3^- не мешает проведению реакции, поэтому ионы NO_2^- можно открыть с помощью рассматриваемой реакции в присутствии нитрат-ионов.

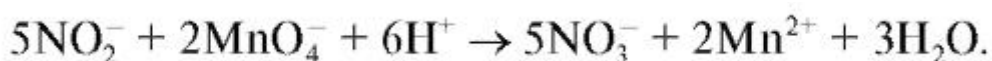
Мешают окислители (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и некоторые другие).

Методика.

а) В пробирку вносят 2-3 капли раствора иодида калия KI , прибавляют 3-4 капли разбавленной серной кислоты, 1 каплю свежеприготовленного раствора крахмала и 2-3 капли раствора NaNO_2 . Смесь окрашивается в синий цвет.

б) В пробирку вносят 2-3 капли раствора KI , прибавляют 3-4 капли раствора H_2SO_4 , 3-4 капли органического экстрагента (бензол или хлороформ) и 2-3 капли раствора NaNO_2 . Встряхивают смесь. Органический слой окрашивается в фиолетовый цвет за счет образовавшегося иода.

Реакция с перманганатом калия (нитрит-ион - восстановитель). Нитрит-ион в сернокислой среде окисляется до нитрат-иона NO_3^- перманганат-ионами MnO_4^- , обесцвечивая раствор перманганата калия:



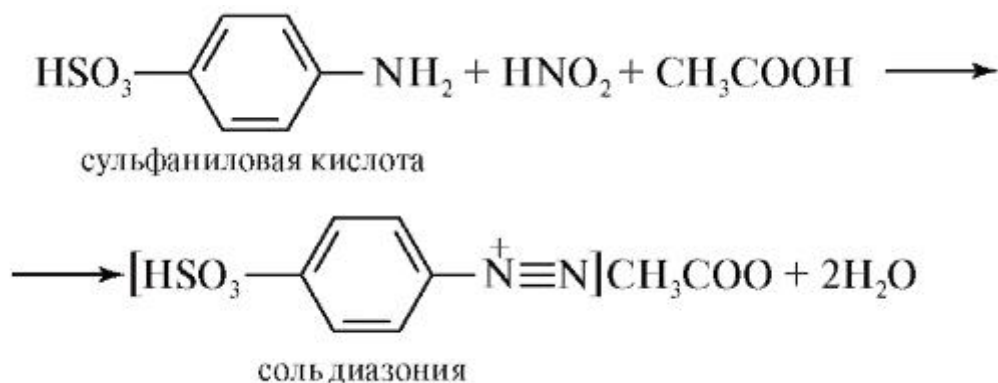
Мешают другие восстановители (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SCN^- , AsO_3^{3-} , I^- , Br^- и др.), также реагирующие с перманганат-ионами.

Нитрат-ион NO_3^- не обесцвечивает раствор перманганата калия (отличие от нитрит-иона - *фармакопейный тест*).

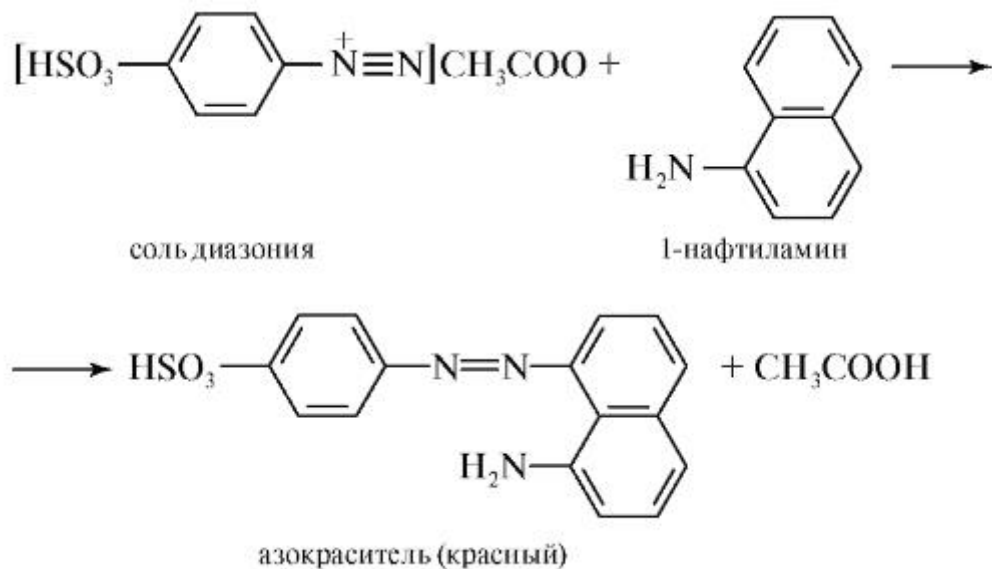
Методика. В пробирку вносят 1-2 капли разбавленного раствора KMnO_4 прибавляют 1-2 капли разбавленной H_2SO_4 и 3-4 капли раствора NaNO_2 . Розовый раствор перманганата калия обесцвечивается.

Реакция с реактивом Грисса-Илошвая (смесью сульфаниловой кислоты $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ с 1-нафтиламином $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$). Как уже отмечалось ранее в гл. 8, нитрит-ион при реакции с реактивом Грисса-Илошвая (иногда называемым просто «реактивом Грисса») в нейтральных или уксуснокислых растворах дает ярко-красный продукт реакции (азокраситель). Эту реакцию называют также реакцией Грисса. Образующаяся в кислой среде в присутствии нитрит-иона азотистая

кислота HNO_2 реагирует с сульфаниловой кислотой, давая соль диазония:



Соль диазония далее вступает в реакцию азосочетания с 1-нафтиламином, образуя продукт - азокраситель красного цвета:



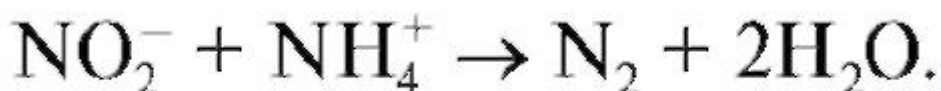
В результате раствор окрашивается в красный цвет. Данная реакция - одна из наиболее чувствительных на нитрит-ион: предел обнаружения равен $\sim 0,01$ мкг. Нитрат-ион NO_3^- аналогичной реакции не дает.

Вместо сульфаниловой кислоты используют и некоторые другие ароматические амины, а вместо 1-нафтиламина - 1-амино-2-нафтол, 2-нафтол и т.д.

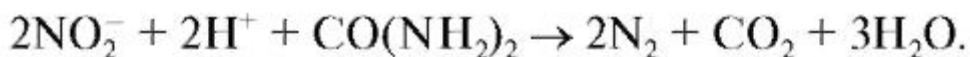
Методика. На стеклянную пластинку наносят 2 капли нейтрального или уксуснокислого раствора NaNO_2 , прибавляют каплю раствора сульфаниловой кислоты и

каплю раствора 1-нафтиламина (или 1-амино-2-нафтола). Смесь окрашивается в ярко-красный цвет вследствие образования соответствующего азокрасителя.

Реакция с солями аммония - реакция разложения (удаления) нитритионов. Нитрит-ион окисляет катионы аммония NH_4^+ нагретии до свободного азота N_2 :



Аналогично до азота нитрит-ионы разрушаются и при реакции с карбамидом:

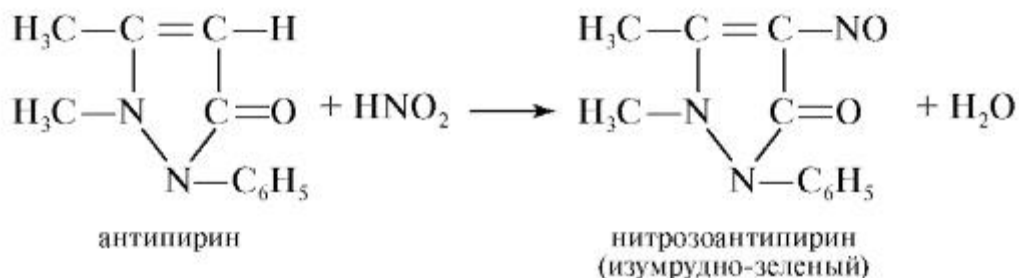


Эти реакции используют для удаления нитрит-ионов из раствора.

Методика. В пробирку вносят 5 капель раствора NaNO_2 , прибавляют кристаллы NH_4Cl или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ до получения насыщенного раствора (часть кристаллов прибавленной соли аммония не должна раствориться) и осторожно нагревают смесь. Наблюдается выделение пузырьков газа - азота.

Чтобы убедиться в полноте протекания реакции, в пробирку прибавляют каплю раствора иодида калия KI и каплю крахмала. Если раствор не окрашивается в синий цвет, то это означает, что нитритион в растворе отсутствует, т.е. содержащийся в растворе нитрит прореагировал с катионами аммония полностью.

Реакция с антипирином (фармакопейная). Нитрит-ион при взаимодействии с органическим реагентом антипирином в слабокислой среде образует нитрозоантипирин, окрашивающий раствор в изумрудно-зеленый цвет (см. также выше гл. 8):



Нитрат-ион NO_3^- с антипирином дает нитроантипирин яркокрасного цвета (см. ниже, а также гл. 8).

Методика. В пробирку вносят 4-5 капель раствора NaNO_2 , прибавляют 4-5 капель раствора антипирина и 1 каплю раствора H_2SO_4 или HCl . Встряхивают пробирку. Раствор окрашивается в ярко-зеленый цвет.

Некоторые другие реакции нитрит-иона. Известен ряд других реакций нитрит-иона, представляющих аналитический интерес. Так, с органическим реагентом этакридином в кислой среде нитрит-ион образует окрашенный в красный цвет диазоэтакридин; с солями кобальта и KCl в уксуснокислой среде дает желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата(III) калия $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; с FeSO_4 в сернокислой или уксуснокислой среде образует комплекс состава $[\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4]$ бурого цвета и т.д.

Аналитические реакции нитрат-иона NO_3^- . Нитрат-ион NO_3^- - анион одноосновной сильной азотной кислоты HNO_3 . В водных растворах бесцветный нитрат-ион не гидролизует, обладает окислительными свойствами. Как лиганд нитрат-ион малоэффективен и образует неустойчивые нитратокомплексы металлов, из которых координированные нитратогруппы легко вытесняются молекулами воды в водных

растворах. Поэтому в аналитической химии нитраты щелочных металлов (например, KNO_3) используются в качестве фона как индифферентные (т.е. не реагирующие с другими ионами в растворе) сильные электролиты для поддержания постоянной ионной силы раствора.

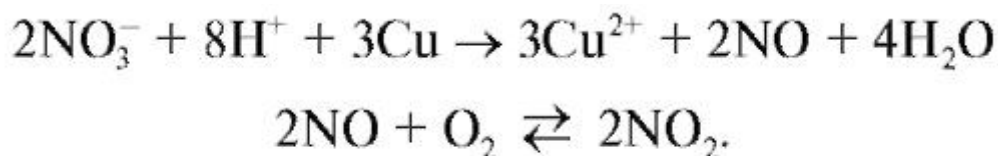
Нитраты металлов хорошо растворяются в воде.

Некоторые аналитические реакции являются общими как для нитрат-, так и для нитрит-ионов. В отличие от нитритов, нитраты не обесцвечивают подкисленные водные растворы перманганата калия (*фармакопейный тест*).

Реакция с дифениламином (фармакопейная). Эта реакция - общая для нитрат-иона NO_3^- и нитрит-иона NO_2^- и проводится точно так же, как и для нитрит-иона (см. выше); только вместо раствора нитрита натрия используют раствор нитрата натрия или калия. Поэтому данной реакцией нельзя открывать нитраты в присутствии нитритов.

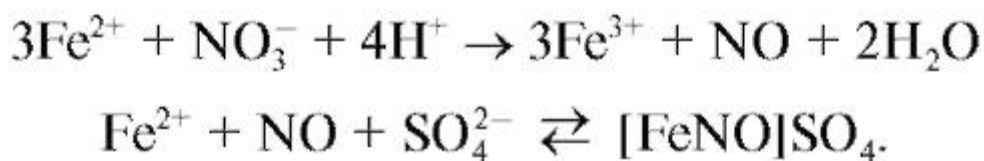
Реакция довольно чувствительна: предел обнаружения нитратиона составляет около 0,5 мкг.

Реакция с металлической медью (фармакопейная). Нитрат-ион взаимодействует в среде концентрированной серной кислоты при нагревании с металлической медью с образованием буро-желтых паров оксидов азота:



Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрата калия, прибавляют 3-4 капли концентрированной серной кислоты, кусочек металлической меди и *осторожно* нагревают пробирку (*под тягой!*). Выделяются буро-желтые пары диоксида азота.

Реакция с сульфатом железа(II) и концентрированной серной кислотой. Нитрат-ион при нагревании с FeSO_4 в среде концентрированной H_2SO_4 образует соединение состава $[\text{FeNO}]\text{SO}_4$ окрашенное в бурый цвет:



Реакцию с образованием того же соединения дает и нитрит-ион, поэтому нельзя открыть этой реакцией нитрат-ион в присутствии нитрит-иона. Предел обнаружения нитрат-ионов - около 2,5 мкг.

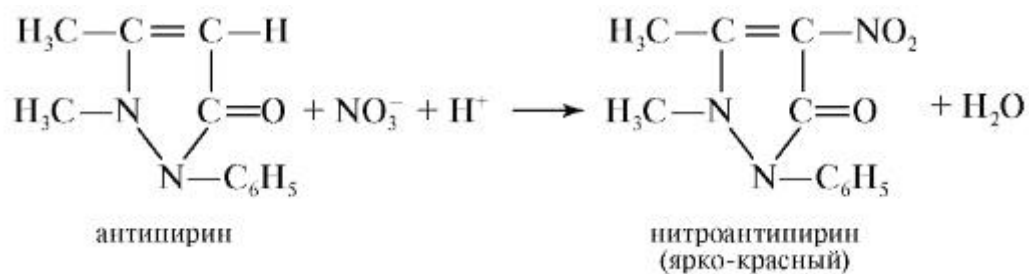
Мешают анионы Br^- , I^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , MnO_4^{2-} .

Методика.

а) В пробирку вносят 4-6 капель раствора NaNO_3 или KNO_3 , 6-8 капель насыщенного раствора FeSO_4 и *осторожно по стенке пробирки* приливают по каплям концентрированную серную кислоту. При соприкосновении раствора H_2SO_4 с раствором в пробирке появляется бурое (или буро-коричневое) окрашивание жидкости.

б) На поверхность стеклянной пластинки наносят каплю раствора NaNO_3 или KNO_3 , к которой прибавляют кристаллик сульфата железа и каплю концентрированной серной кислоты. Около кристалла образуется бурое (или буро-коричневое) пятно.

Реакция с антипирином. Нитрат-ион образует с антипирином в кислой среде нитроантипирин ярко-красного цвета (см. также гл. 8):



Нитрит-ион в аналогичных условиях дает с антипирином нитрозоан-типирин *зеленого* цвета (см. выше).

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора NaNO_3 или KNO_3 , 2-3 капли раствора антипирина и осторожно, по каплям

прибавляют 12-15 капель концентрированной серной кислоты при встряхивании пробирки до появления ярко-красной окраски нитроантипирина.

Реакция с металлическим алюминием или цинком. Нитрат-ион при взаимодействии с металлическим алюминием или цинком в щелочной среде восстанавливается до аммиака:



Выделяющийся аммиак ощущается по запаху и окрашивает влажную красную лакмусовую бумагу в синий цвет.

Мешают катионы аммония NH_4^+ , выделяющие аммиак в щелочной среде, а также другие анионы, способные восстанавливаться до аммиака (NO_2^- , SCN^- , ферро- и феррицианид-ионы).

Методика. В пробирку вносят 5-6 капель раствора NaNO_3 или KNO_3 , 5-6 капель раствора NaOH и несколько кусочков металлического алюминия. Смесь осторожно нагревают. Ощущается запах аммиака. Над пробиркой помещают увлажненную красную лакмусовую бумагу; бумага синееет.

Другие реакции нитрат-ионов. Известно сравнительно небольшое число аналитических реакций, позволяющих при определенных условиях открывать нитрат-ион в растворе. К ним можно отнести восстановление нитрат-иона до нитрит-иона металлическим цинком в *уксуснокислой среде*, реакцию с органическим реагентом - нитроном $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ в уксуснокислой среде (образуются белые игольчатые кристаллы нитрата нитрона $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$) и некоторые другие.

Аналитические реакции ацетат-иона CH_3COO^- . Ацетат-ион CH_3COO^- - анион слабой ($\text{pK}_1 = 4,76$) одноосновной уксусной кислоты CH_3COOH ; в водных растворах бесцветен, подвергается гидролизу, не обладает окислительно-восстановительными свойствами. При реакциях со спиртами в кислой среде дает сложные эфиры.

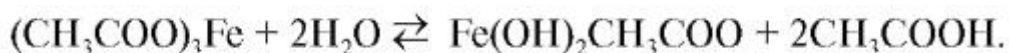
Ацетат-ион - довольно эффективный лиганд и образует устойчивые ацетатные комплексы с катионами многих металлов.

Ацетаты аммония, щелочных и большинства других металлов хорошо растворяются в воде. Ацетаты серебра CH_3COOAg и ртути(II) менее ацетатов других металлов растворимы в воде.

Реакция с хлоридом железа(III) (фармакопейная). Ацетат-ион с катионами железа(III) при $\text{pH} = 5-8$ дает растворимый темно-красный (цвета крепкого чая) ацетат или оксиацетат железа(III).

В водном растворе он частично гидролизуется; подкисление раствора минеральными кислотами подавляет гидролиз и приводит к исчезновению красной окраски раствора.

При кипячении первоначально полученного раствора из него выпадает хлопьевидный осадок основного ацетата железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$, образующегося за счет глубокого протекания гидролиза:



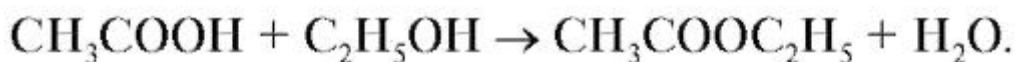
Осадок выделяется только при избытке ацетат-ионов в растворе.

В зависимости от соотношения концентраций железа(III) и ацетатионов состав осадка может изменяться и отвечать, например, формулам $\text{FeOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_2\text{O}_3(\text{CH}_3\text{COO})$, $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_6$ или $\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$.

Мешают анионы CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, образующие осадки с железом(III), а также анионы SCN^- (дающие красные комплексы с катионами Fe^{3+}), иодид-ион I^- , окисляющийся до иода I_2 , придающего раствору желтую окраску.

Методика. В пробирку вносят 6-7 капель раствора ацетата натрия CH_3COONa и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида железа(III) FeCl_3 . Раствор окрашивается в красно-бурый цвет. Осторожно нагревают содержимое пробирки до кипения и кипятят раствор. При кипячении из раствора выпадает красно-бурый осадок основного ацетата железа(III).

Реакция образования уксусноэтилового эфира (фармакопейная). Ацетат-ион в сернокислой среде (концентрированная H_2SO_4) реагирует со спиртами с образованием сложных эфиров уксусной кислоты. Так, при взаимодействии с этанолом образуется уксусноэтиловый эфир (этилацетат) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$:



Выделяющийся этилацетат обнаруживают по характерному приятному запаху.

серебра катализируют эту реакцию, поэтому при ее проведении рекомендуется добавлять небольшое количество AgNO_3 .

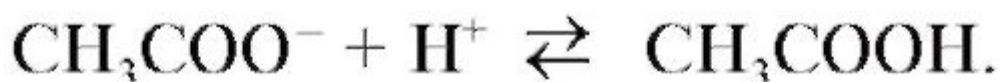
Аналогично при реакции с амиловым спиртом $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ образуется также обладающий приятным запахом амилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ (так называемая «грушевая эссенция»).

Методика.

а) В пробирку вносят небольшое количество сухого ацетата натрия CH_3COONa , прибавляют 4-5 капель концентрированной H_2SO_4 , 4-5 капель этилового спирта, 1-2 капли раствора AgNO_3 (катализатор) и *осторожно* нагревают смесь. Ощущается характерный приятный запах уксусноэтилового эфира.

б) В пробирку вносят 4-5 капель концентрированного раствора ацетата натрия, столько же капель концентрированной H_2SO_4 , 1-2 капли раствора AgNO_3 (катализатор) и 4-5 капель этанола. Ощущается характерный запах этилацетата, усиливающийся при осторожном нагревании смеси.

Реакция с серной кислотой. Ацетат-ион в сильноокислой среде переходит в слабую уксусную кислоту, пары которой имеют характерный запах уксуса:



Мешают анионы NO_2^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, также выделяющие в среде концентрированной серной кислоты газообразные продукты с характерным запахом.

Некоторые другие реакции ацетат-иона. Ацетат-ионы при реакции с нитратом лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и раствором иода в аммиачной среде образуют продукты реакции синего или синевато-бурого цвета.

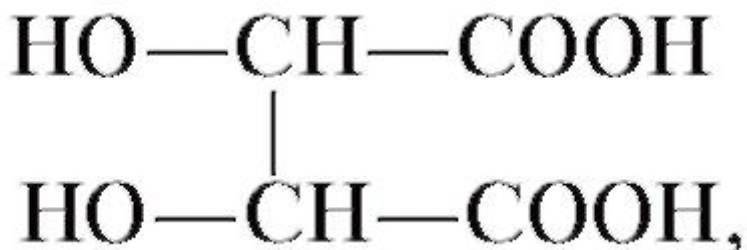
Мешают SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

При растирании твердых проб, содержащих ацетаты, с твердыми NaHSO_4 или KHSO_4 выделяется уксусная кислота CH_3COOH , обнаруживаемая по характерному запаху уксуса.

17.3. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ: ТАРТРАТ-, ЦИТРАТ-, БЕНЗОАТ- И САЛИЦИЛАТ-ИОНОВ

Отечественная Государственная Фармакопея XI издания предусматривает общие реакции на подлинность некоторых органических анионов: тартрат-иона $\text{OOC-CH(OH)-CH(OH)-COO}^-$, цитрат-иона $\text{OOCCH}_2\text{-C(OH)(COO}^-\text{)-CH}_2\text{COO}^-$, бензоат-иона $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ и салицилат-иона *орто*- $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COO}^-$. Аналитические реакции этих анионов кратко рассмотрены ниже.

Аналитические реакции тартрат-иона $\text{OOC-CH(OH)-CH(OH)-COO}^-$. Тартрат-ион - анион слабой двухосновной ($\text{pK}_1 = 3,04$, $\text{pK}_2 = 4,37$) винной кислоты



хорошо растворимой в воде. В водных растворах тартрат-ионы бесцветны, подвергаются гидролизу, склонны к комплексообразованию, давая устойчивые тартратные комплексы с катионами многих металлов. Винная кислота образует два ряда солей - средние тартраты, содержащие двухзарядный тартрат-ион $\text{OOCCH(OH)CH(OH)COO}^-$, и кислые тартраты - гидротартраты, содержащие однозарядный гидротартрат-ион $\text{HOOCCH(OH)CH(OH)COO}^-$. Гидротартрат калия («винный камень») $\text{HOOCCH(OH)CH(OH)COOK}$ (или $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) практически нерастворим в воде, что используют для открытия катионов калия. Средняя кальциевая соль $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ также малорастворима в воде. Средняя калиевая соль $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ хорошо растворяется в воде.

Реакция с хлоридом калия (фармакопейная). Из концентрированных растворов тартратов при добавлении к ним хлорида калия KCl выпадает белый кристаллический осадок гидротартрата калия $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$:



Иногда для уменьшения растворимости осадка в смесь добавляют этанол. Осадок растворяется в растворах минеральных кислот и щелочей.

Реакция идет лучше в присутствии ацетат-ионов.

Методика. В пробирку вносят 4-5 капель концентрированного раствора тартрата, прибавляют кристаллик хлорида калия, 2-3 капли этанола и 1 каплю раствора ацетата натрия. Образуется белый кристаллический осадок гидротартрата калия.

Для ускорения образования осадка стенки пробирки протирают стеклянной палочкой и охлаждают пробирку холодной водой.

Реакция с резорцином в кислой среде (фармакопейная). Тартраты при нагревании с резорцином *мета*-C₆H₄(OH)₂ в среде концентрированной серной кислоты образуют продукты реакции вишнево-красного цвета.

Аналогично реагируют тартраты с пирогалолом и с галловой кислотой.

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора тартрата, 3-4 капли концентрированной H₂SO₄, прибавляют несколько кристалликов резорцина и осторожно нагревают пробирку. Через ~30 с раствор окрашивается в вишнево-красный цвет.

Реакция с аммиачным комплексом серебра. При прибавлении к раствору тартрата растворов нитрата серебра AgNO₃ и аммиака выделяется металлическое серебро. Вначале раствор приобретает бурую окраску; при кипячении из него выпадает черный осадок аморфного металлического серебра.

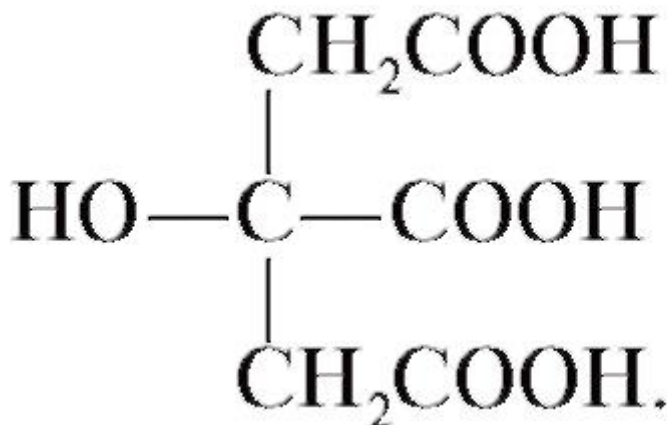
Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора тартрата, прибавляют 5-6 капель раствора AgNO₃ и столько же капель раствора аммиака. Раствор темнеет. Осторожно нагревают смесь до кипения и кипятят около минуты. Выпадает черный осадок металлического серебра.

Реакция с сульфатом железа(II) и пероксидом водорода. Прибавление разбавленного водного раствора сульфата железа(II) и пероксида водорода H₂O₂ к раствору, содержащему тартраты, приводит к образованию неустойчивого комплекса железа желтого цвета. Последующая обработка раствором щелочи NaOH приводит к возникновению комплекса голубого цвета.

Методика. К 5 мл водного раствора, содержащего около 15 мг растворенного тартрата, прибавляют 0,05 мл 1%-го раствора FeSO₄ и 0,05 мл 10%-го раствора H₂O₂. Раствор окрашивается в желтый цвет. Через некоторое время желтая окраска исчезает. После ее исчезновения к раствору прибавляют по каплям 2М раствор NaOH. Развивается интенсивная голубая окраска раствора.

Аналитические реакции цитрат-иона.

Цитрат-ион ⁻OOCCH₂-C(OH)(COO⁻)-CH₂COO⁻ - анион слабой (pK₁ = 3,13, pK₂ = 4,66, pK₃ = 6,4) трехосновной лимонной кислоты



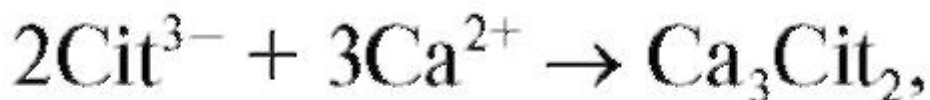
Протон от спиртовой группы в растворах в обычных условиях практически не отщепляется (pK₄ = 16,0). Лимонная кислота хорошо растворима в воде. В водных

растворах цитрат-ионы бесцветны, подвергаются гидролизу, способны образовывать устойчивые цитратные комплексы с катионами многих металлов.

Средний цитрат натрия растворяется в воде.

Средняя кальциевая соль лимонной кислоты малорастворима в горячей воде, но хорошо растворяется в холодной воде, что используется на практике.

Реакция с хлоридом кальция (фармакопейная). Цитрат-ионы при взаимодействии с катионами кальция (хлорид или гидроксид кальция) в нейтральной среде не образуют осадка - раствор остается прозрачным. При кипячении раствора из него выпадает белый осадок среднего цитрата кальция:



где Cit^{3-} - условное сокращенное обозначение среднего цитрат-иона.

Осадок растворяется при охлаждении смеси а также в разбавленной HCl.

Методика. В пробирку вносят 5-6 капель нейтрального раствора цитрата и прибавляют 5-6 капель раствора хлорида кальция CaCl_2 . Раствор остается прозрачным.

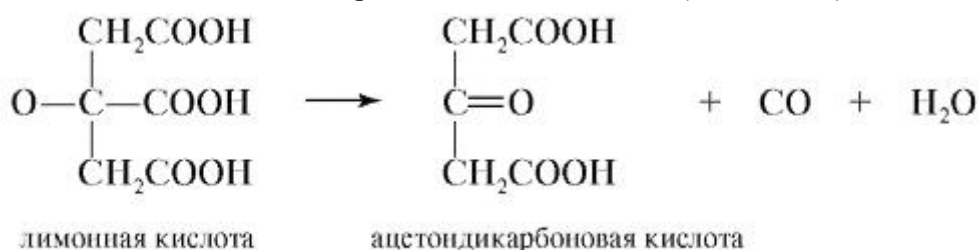
Осторожно нагревают смесь до кипения. Выделяется белый осадок. Охлаждают пробирку с холодной водой. Осадок растворяется.

Реакция с уксусным ангидридом (фармакопейная). Цитрат-ион при взаимодействии с уксусным ангидридом $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ образует продукт реакции красного цвета.

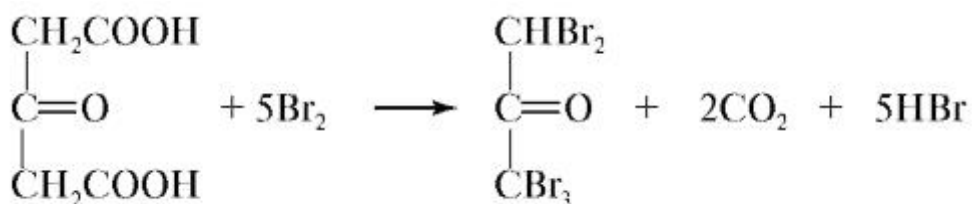
Методика. В пробирку вносят 3-4 капли раствора цитрата, прибавляют 3-4 капли уксусного ангидрида и осторожно нагревают смесь. Примерно через минуту развивается красная окраска раствора.

Реакция образования пентабромацетона. Цитрат-ионы при взаимодействии с бромной водой в сернокислой среде образуют белый кристаллический осадок пентабромацетона $\text{CBr}_3\text{COCHBr}_2$.

Предполагается, что вначале в сернокислом растворе происходит окисление лимонной кислоты до ацетондикарбоновой кислоты $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$:



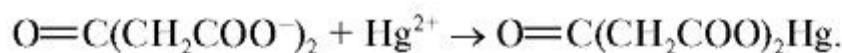
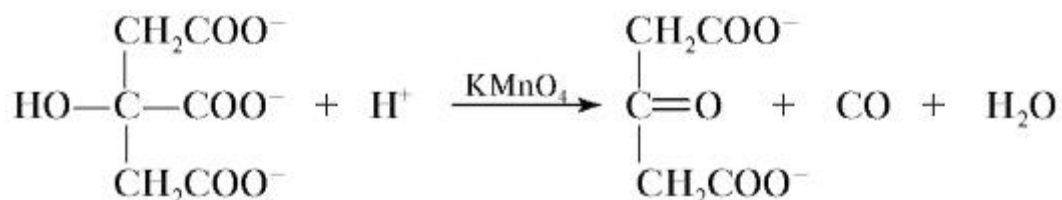
Затем ацетондикарбоновая кислота бромруется и переходит в пентабромацетон:



Мешают органические кислоты и фенолы, дающие осадки продуктов бромирования.

Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора цитрата, прибавляют столько же капель разбавленной H_2SO_4 и 2-3 капли бромной воды. Через ~5 мин медленно образуется белый кристаллический осадок пентабромацетона. При стоянии смеси осадок постепенно растворяется.

Реакция с ртутью(II). Цитрат-ион (и сама лимонная кислота) при взаимодействии с катионами ртути(II) в сернокислой среде в присутствии перманганата калия образует белый осадок соли ртути(II) ацетондикарбоновой кислоты:

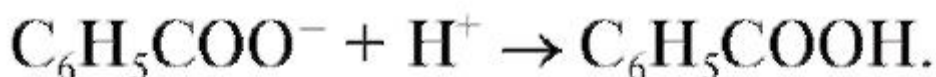


Методика. В пробирку вносят 3-5 капель раствора цитрата, прибавляют столько же капель разбавленной H_2SO_4 , 2-3 капли разбавленного раствора перманганата калия и 2-3 капли раствора соли ртути(II) ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$). Раствор обесцвечивается, и из него выпадает белый осадок соли ртути(II) ацетондикарбоновой кислоты.

Аналитические реакции бензоат-иона $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$. Бензоатион - анион слабой ($pK = 4,20$) одноосновной бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, малорастворимой в воде (~0,3% при 20 °C). Бензоат-ион в водных растворах бесцветен, подвергается гидролизу, способен к образованию бензоатных комплексов металлов.

Бензоат натрия, в отличие от бензойной кислоты, хорошо растворяется в воде.

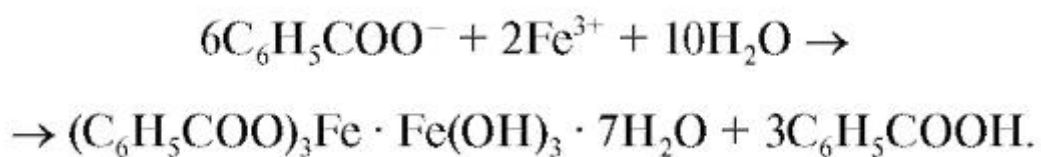
Реакции с минеральными кислотами. При подкислении растворов, содержащих бензоаты, минеральными кислотами, например, раствором HCl , образуется белый осадок бензойной кислоты:



Выпавшую бензойную кислоту после ее отделения от маточника, перекристаллизации и высушивания в вакуум-эксикаторе при ~2 кПа можно идентифицировать либо по температуре плавления (120-124 °C), либо по ИК-спектру поглощения.

Реакция с хлоридом железа(III) (фармакопейная). Бензоат-ион с катионами железа(III) в нейтральной среде образует малорастворимый бензоатный комплекс, выпадающий из раствора в виде розово-желтого осадка. Разные исследователи приписывают осадку неодинаковый состав: бензоат $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3\text{Fe}$ или основной бензоат $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3\text{Fe} \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ железа(III).

Большинство авторов полагает, что состав осадка, выпадающего из нейтральных растворов, отвечает формуле основного бензоата железа, так что реакцию можно описать схемой:



Если реакцию проводить в кислой среде, то осадок не образуется, так как основная соль растворима в кислотах, а малорастворимая бензойная кислота может выпасть в осадок.

Если реакцию проводить в щелочной среде, то из раствора будет выпадать бурый осадок гидроксида железа(III).

Осадок растворяется в эфире.

При аналогичной реакции бензоат-ионов с сульфатом меди(II) выделяется осадок бирюзового цвета.

Реакции анионов различных карбоновых кислот с катионами меди(II), железа(III), кобальта(II) и т.д. с образованием окрашенных осадков карбоксилатных комплексов различного состава являются общими групповыми реакциями на карбоксилатную группу и широко используются в фармацевтическом анализе. Проведению реакции мешают фенолы.

Методика. В пробирку вносят 5-6 капель *нейтрального* раствора, содержащего бензоат-ионы, и прибавляют медленно, по каплям раствор FeCl_3 до образования розово-желтого осадка.

Аналитические реакции салицилат-иона *орто*- $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COO}^-$.

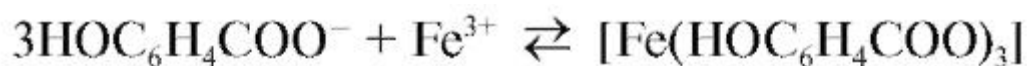
Салицилат-ион - анион слабой одноосновной салициловой (*орто*оксибензойной) кислоты *орто*- $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$. Диссоциации по карбоксильной группе соответствует $\text{p}K_1 = 2,97$, отщеплению протона по фенольной группе - $\text{p}K_2 = 13,59$, т.е. в обычных условиях в растворе протон от фенольной группы практически не отщепляется (только - в сильнощелочных средах).

Салициловая кислота очень плохо растворяется в воде ($\sim 0,22\%$ при 20°C), поэтому при подкислении растворов ее солей (салицилатов) она выпадает из растворов в виде белого осадка. Салицилат-ионы в водных растворах бесцветны, подвергаются гидролизу, способны к комплексообразованию. Известны салицилатные комплексы целого ряда металлов.

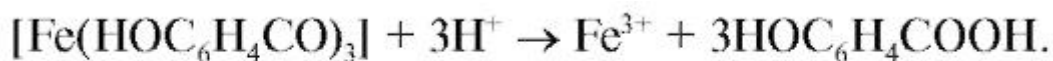
Салициловая кислота дает два ряда солей, содержащих либо однозарядные анионы $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ (сокращенно HSa^-), либо двухзарядные анионы $^-\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ (Sa^{2-}). Кристаллические салицилаты кобальта(II) $\text{Co}(\text{HSa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, никеля(II) $\text{Ni}(\text{HSa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, марганца(II) $\text{Mn}(\text{HSa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, цинка $\text{Zn}(\text{HSa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имеющие окраску соответствующего катиона и представляющие собой типичные комплексные соединения, растворяются в воде. Белый салицилат кадмия $\text{Cd}(\text{HSa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ малорастворим в холодной воде. Безводные салицилаты $\text{Co}(\text{HSa})_2$, $\text{Ni}(\text{HSa})_2$, $\text{Cd}(\text{HSa})_2$ - малорастворимы в холодной воде; безводный $\text{Zn}(\text{HSa})_2$ растворяется в воде.

Салицилаты натрия NaHSa и калия KHSa растворяются в воде. Известные безводные салицилаты ZnSa , CdSa и MnSa малорастворимы в воде.

Реакция с хлоридом железа(III) (фармакопейная). Салицилат-ион в нейтральных водных и спиртовых растворах реагирует с хлоридом железа(III) с образованием комплексного соединения синефиолетового или красно-фиолетового цвета. При добавлении небольших количеств разбавленного раствора уксусной кислоты окраска сохраняется, но при подкислении минеральными кислотами раствор обесцвечивается - комплекс разрушается с выделением белого кристаллического осадка свободной салициловой кислоты. Реакция, по-видимому, протекает по схеме:



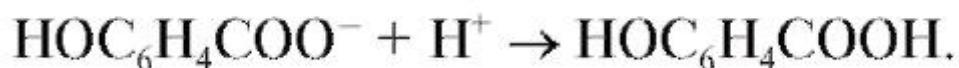
При подкислении раствора:



Методика. В пробирку вносят 5-6 капель раствора, содержащего салицилат-ионы, и каплю раствора FeCl_3 . Раствор окрашивается в сине-фиолетовый (или красно-фиолетовый) цвет.

К раствору прибавляют по каплям хлороводородную кислоту до исчезновения окраски (раствор становится светло-желтым - цвет аквакомплексов железа(III)) и образования осадка салициловой кислоты.

Реакция с минеральными кислотами. Поскольку салициловая кислота малорастворима в воде, то при подкислении минеральными кислотами (например, раствором HCl) растворов, содержащих салицилаты, образуется салициловая кислота, которая выпадает в виде белого осадка:



После отделения осадка от раствора, перекристаллизации и высушивания в вакуум-эксихаторе при ~ 2 кПа образовавшуюся салициловую кислоту можно идентифицировать либо по температуре плавления ($156-161^\circ\text{C}$), либо по ИК-спектру поглощения.

ГЛАВА 18. МЕТОДЫ АНАЛИЗА СМЕСЕЙ АНИОНОВ РАЗЛИЧНЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Благо везде и повсюду зависит от соблюдения двух условий: 1) правильного установления конечной цели всякого рода деятельности и 2) отыскания соответственных средств, ведущих к конечной цели.

Аристотель (384-322 до н. э.) - древнегреческий ученый и философ

18.1 ВВЕДЕНИЕ

Как уже отмечалось, в фармацевтическом анализе практически никогда не требуется открывать все анионы всех трех аналитических групп в одном анализируемом объекте. При анализе лекарственного сырья, лекарственных субстанций, лекарственных форм, объектов судебно-медицинской экспертизы, при аналитическом контроле различных этапов технологических процессов приготовления лекарственных средств приходится открывать лишь небольшое число анионов, причем обычно бывает известно, содержание каких анионов требуется проконтролировать. Так, в фармакопейном анализе чаще всего приходится открывать и определять в одном образце хлориды, сульфаты, а также ограниченное число других анионов. При этом анионы открывают дробным методом с помощью тех или иных аналитических реакций или физическими и физико-химическими методами - оптическими, хроматографическими, электрохимическими и др., предварительно переводя пробу анализируемого вещества в раствор. В каждом конкретном случае намечается свой собственный ход анализа, в зависимости от того, какие анионы ожидаются в пробе анализируемого вещества.

18.2. АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ ДРОБНЫМ МЕТОДОМ

Ниже кратко охарактеризована схема качественного анализа смесей анионов различных групп в растворах (один из возможных вариантов), которые содержат в качестве катионов только катионы натрия и калия.

Остальные катионы предварительно должны быть удалены методами, описанными выше, чаще всего - кипячением с насыщенным раствором карбоната натрия. При этом катионы большинства других металлов переходят в осадок в виде малорастворимых карбонатов или гидроксидов и отделяются от раствора.

Общая логическая схема анализа смеси анионов обычно состоит в следующем.

Вначале на первом этапе проводят предварительные испытания, в ходе которых определяют pH раствора, устанавливают с помощью групповых реагентов присутствие или отсутствие анионов первой и второй аналитических групп, выясняют наличие анионовоокислителей, анионов-восстановителей, проводят пробу на выделение газов.

Затем на втором этапе дробным методом открывают отдельные анионы в небольших пробах анализируемого раствора.

18.2.1. Предварительные испытания

Определение pH среды. Определяют значение pH анализируемого раствора обычно с помощью универсальной индикаторной бумаги.

Если $\text{pH} < 2$, то в анализируемом растворе отсутствуют анионы неустойчивых кислот, разлагающихся в кислой среде, т.е. SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- . В кислой среде ($\text{pH} < 5$) также не могут сосуществовать анионы-восстановители и анионы-окислители, например, I^- и NO_3^- , I^- и AsO_4^{3-} , NO_2^- и AsO_3^{3-} , SO_3^{2-} и AsO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и AsO_4^{3-} и т.д., поскольку они реагируют между собой.

В щелочной среде могут присутствовать все рассматриваемые анионы.

Если $\text{pH} > 2$, то для определения наличия в анализируемом растворе неустойчивых (разлагающихся в кислой среде) кислот в пробирку отбирают 4-5 капель этого раствора, прибавляют 4-5 капель разбавленной серной кислоты и осторожно нагревают смесь, не доводя ее до кипения. Если наблюдается выделение пузырьков газа (SO_2 , CO_2 ,

H_2S , NO_2), то это означает, что в анализируемом растворе возможно присутствие анионов SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- . Желто-бурый цвет газов оксидов азота указывает на наличие нитрит-иона NO_2^- в растворе наряду с возможным присутствием и остальных анионов неустойчивых кислот.

Помутнение раствора при его подкислении свидетельствует о наличии в нем тиосульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, разлагающегося с выделением элементарной серы.

Проба на присутствие анионов первой аналитической группы. В отдельной пробе анализируемого раствора (несколько капель) устанавливают присутствие или отсутствие анионов первой аналитической группы. Бариевые соли этих анионов малорастворимы в воде (при pH 7-9), поэтому при добавлении раствора хлорида бария BaCl_2 к пробе анализируемого раствора выпадает белый осадок этих солей в нейтральной или слабощелочной среде, если какие-либо анионы первой аналитической группы имеются в растворе. Если осадок не выпадает, то указанные анионы отсутствуют в анализируемом растворе.

В случае выпадения солей бария полученную смесь раствора с осадком подкисляют разбавленной HCl . При этом все соли бария анионов первой аналитической группы растворяются в кислой среде, за исключением сульфата бария BaSO_4 , который остается в осадке. Если же осадок полностью растворился при прибавлении раствора HCl , то это означает, что среди анионов первой аналитической группы в анализируемом растворе отсутствует сульфат-ион SO_4^{2-} .

Методика. В пробирку вносят 4-5 капель анализируемого раствора, доводят (при необходимости) значение pH раствора до 7-9, добавляя по каплям раствор гидроксида

бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$, и прибавляют 4-5 капель раствора BaCl_2 . Образование белого осадка указывает на присутствие в растворе анионов первой аналитической группы.

К смеси раствора с осадком прибавляют по каплям избыток разбавленной HCl при перемешивании. Если осадок растворился не полностью (остался твердый BaSO_4), то это означает, что в исходном анализируемом растворе присутствует сульфат-ион SO_4^{2-} . Полное растворение осадка указывает на отсутствие сульфат-ионов в растворе.

Проба на присутствие анионов второй аналитической группы. В отдельной пробе раствора (несколько капель) устанавливают наличие или отсутствие анионов второй аналитической группы. Если в анализируемом растворе присутствуют анионы этой группы, даю-

щие малорастворимые в азотнокислой среде соли серебра (кроме бромата серебра AgBrO_3), то при прибавлении азотнокислого раствора AgNO_3 должен образоваться осадок солей серебра анионов второй аналитической группы. Если осадок не выпадает, то это означает, что анионы второй аналитической группы в анализируемом растворе отсутствуют (возможно, однако, присутствие бромат-иона BrO_3^-).

Методика. В пробирку вносят 4-5 капель анализируемого раствора, прибавляют 1-2 капли разбавленной HNO_3 и 4-5 капель раствора AgNO_3 . Выпадение осадка указывает на присутствие в растворе анионов второй аналитической группы. В противном случае можно сделать вывод об их отсутствии (за исключением возможного присутствия бромат-ионов BrO_3^-) в растворе.

Проба на присутствие анионов-окислителей. Наличие в растворе анионов-окислителей (AsO_4^{3-} , BrO_3^- , NO_2^- , NO_3^-) устанавливают в отдельной пробе реакцией с иодидом калия в сернокислой среде ($\text{pH} \sim 1$) в присутствии раствора крахмала (или органического экстрагента). Окислители переводят иодид-ионы I^- в иод I_2 , при образовании которого крахмальный раствор окрашивается в синий цвет (или органический слой экстрагента принимает фиолетовую окраску).

Методика. К 5-6 каплям анализируемого раствора прибавляют 2 капли разбавленной H_2SO_4 , 1-2 капли свежеприготовленного раствора крахмала и 2-3 капли раствора KI . Если раствор окрасился в синий цвет, то это означает, что в нем содержатся ионы-окислители AsO_4^{3-} , BrO_3^- , NO_2^- , NO_3^- . Если синяя окраска не появляется, то эти анионы в растворе отсутствуют.

Проба на присутствие анионов-восстановителей. Наличие в растворе анионов-восстановителей устанавливают в отдельной пробе реакциями с иодом (раствор йода обесцвечивается, поскольку йод в нейтральной или слабокислой среде окисляет анионы-восстановители S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-}) и с раствором перманганата калия в сернокислой среде (раствор перманганата калия обесцвечивается вследствие восстановления анионами-восстановителями S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, AsO_3^{3-} , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , NO_2^-).

Методика.

а) К 5-6 каплям анализируемого раствора прибавляют 1-2 капли разбавленной серной кислоты, 2-3 капли разбавленного раствора перманганата калия и при необходимости (если раствор не обесцветился) осторожно нагревают смесь. Если раствор обесцвечивается, то в нем присутствуют анионы-восстановители, указанные выше.

б) К 3-4 каплям анализируемого раствора прибавляют каплю разбавленной серной кислоты и 2-3 капли раствора йода. Обесцвечивание раствора указывает на присутствие в нем анионов S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} .

18.2.2. Дробное обнаружение анионов

С учетом данных, полученных при предварительных испытаниях, делают заключение о возможном присутствии тех или иных анионов в анализируемом растворе, после чего

открывают отдельные анионы дробным методом. При дробном обнаружении анионов некоторые из них мешают открытию друг друга. Поэтому мешающие анионы обычно удаляют тем или иным способом.

Все нижеследующие операции проводят с отдельными пробами (несколько капель) исходного анализируемого раствора.

Открытие сульфат-иона. Ион SO_4^{2-} обнаруживают в предварительных испытаниях реакцией с хлоридом бария в кислой среде, как описано выше (см. «Проба на присутствие анионов первой аналитической группы»).

Открытие сульфид-иона. Ион S^{2-} обнаруживают, подкисляя пробу анализируемого раствора разбавленной HCl . Если сульфид-ион присутствует в анализируемом растворе, то из него при подкислении выделяется газообразный сероводород H_2S , образование которого устанавливают по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли свинца(II) (обычно - раствором ацетата свинца $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ или гидроксокомплекса $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$), при поднесении ее к отверстию пробирки (образуется черный сульфид свинца(II) PbS).

Открытие карбонат-иона.

а) Если в анализируемом растворе отсутствуют сульфит-ион SO_3^{2-} и тиосульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, то карбонат-ион открывают по выделению газообразного диоксида углерода CO_2 , который вызывает помутнение баритовой или известковой воды (см. выше «Аналитические реакции карбонат-иона»).

б) Если в анализируемом растворе присутствуют анионы SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, также разлагающиеся в кислой среде с выделением газообразного продукта - диоксида серы SO_2 , вызывающего помутнение баритовой или известковой воды, то карбонат-ион открывают одним из двух следующих способов.

Первый способ. К пробе анализируемого раствора (5-8 капель) в пробирке прибавляют 5-6 капель разбавленного (3%-го) раствора пероксида водорода H_2O_2 и слегка нагревают пробирку на водяной бане. Сульфит-ион окисляется до сульфат-иона SO_4^{2-} , а тиосульфат-ион - до тетрагидрат-иона $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, которые уже не мешают открытию карбонат-иона. (Можно также окислять сульфит- и тиосульфат-ионы растворами перманганата калия KMnO_4 или дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.) В полученном растворе открывают карбонат-ион, как описано выше в пункте а).

Второй способ. Опыт проводят с помощью прибора, состоящего из трех пробирок (1, 2 и 3) с пробками, соединенных газоотводными трубками, как показано на рис. 18.1.

В пробирку 1 вносят 10-20 капель анализируемого раствора, в пробирку 2 - разбавленный сернокислый раствор перманганата калия (розового цвета), в пробирку 3 - свежеприготовленную баритовую или известковую воду. Собирают прибор, как указано на рис. 18.1. Затем в пробирку 1 *быстро* прибавляют 10 капель разбавленного раствора H_2SO_4 или HCl и *сразу же* закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой. Если в анализируемом растворе (пробирка 1) присутствует карбонат-ион, то в кислой среде он разлагается с выделением диоксида углерода CO_2 , который, проходя через пробирку 2, попадает в раствор, заполняющий пробирку 3, и вызывает помутнение баритовой или известковой воды вследствие образования малорастворимых карбонатов бария BaCO_3 и CaCO_3 соответственно.

Если раствор в пробирке 2 обесцвечивается вследствие восстановления перманганат-ионов диоксидом серы SO_2 , то это означает, что в анализируемом растворе присутствуют ионы SO_3^{2-} или $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (или оба вместе), из-за разложения которых в кислой среде и образовался газообразный диоксид серы.

Помутнение раствора в пробирке 1 (образование элементарной серы) указывает на присутствие тиосульфат-иона $S_2O_3^{2-}$ в анализируемом растворе.

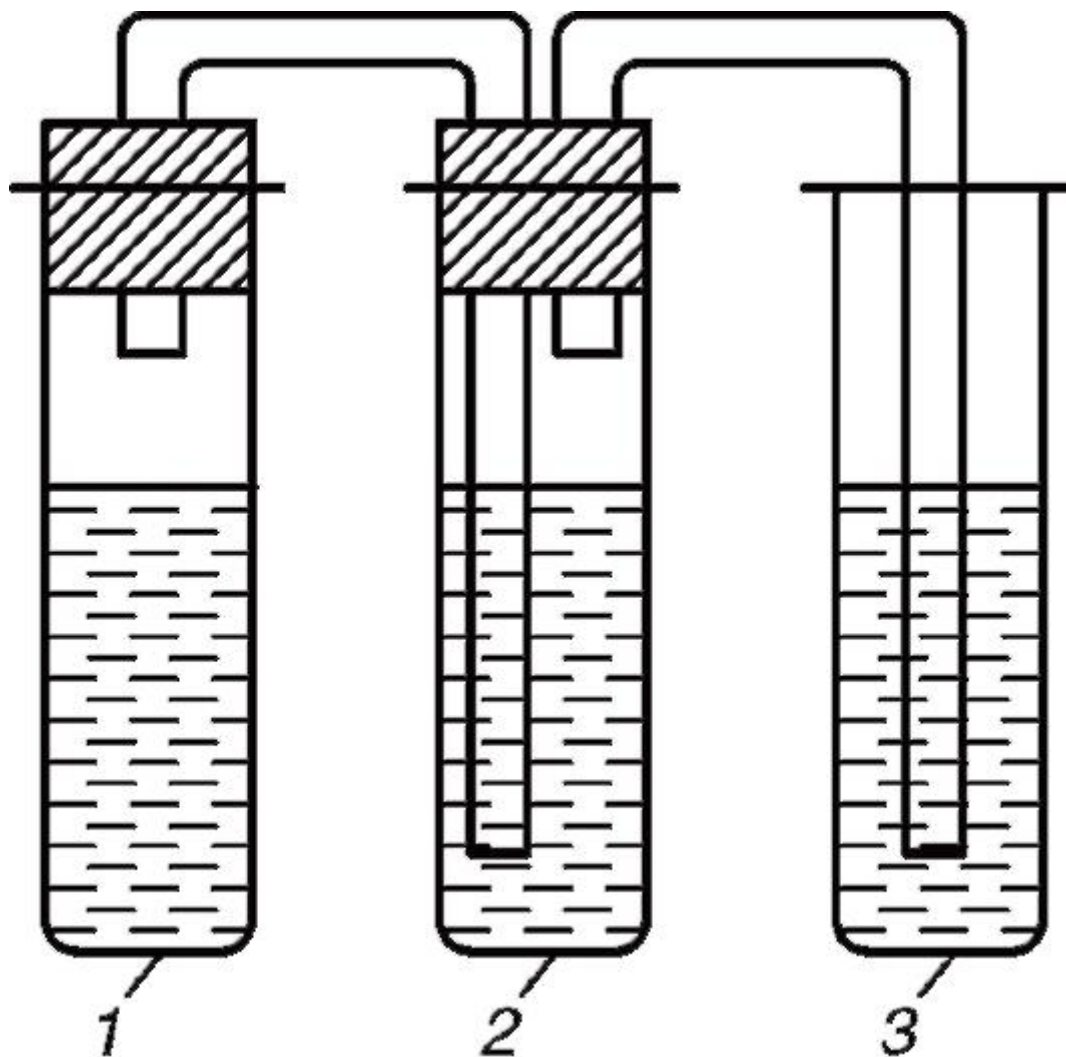


Рис. 18.1. Прибор для открытия карбонат-ионов в присутствии сульфит- и тиосульфат-ионов

Если же раствор в пробирке 1 не мутнеет, то тиосульфат-ион отсутствует в анализируемом растворе.

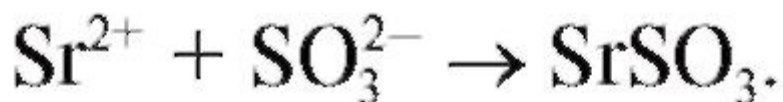
Таким способом, как видно из изложенного, можно открывать не только карбонат-ион, но и тиосульфат-ион (раствор в пробирке 1 мутнеет, а в пробирке 2 - обесцвечивается), а при отсутствии тиосульфата в анализируемом растворе - сульфит-ион (раствор в пробирке 1 остается прозрачным, а в пробирке 2 - обесцвечивается).

Открытие сульфит-иона.

а) Если в анализируемом растворе отсутствуют анионы S^{2-} и $S_2O_3^{2-}$, то сульфит-ион открывают, подкисляя пробу анализируемого раствора и идентифицируя выделяющийся газообразный SO_2 в приборе для обнаружения газов, как описано выше (см. «Аналитические реакции сульфит-иона»).

б) Если в анализируемом растворе присутствуют ионы S^{2-} и $S_2O_3^{2-}$, то сульфит-ион вначале переводят в осадок в виде сульфита стронция $SrSO_3$, прибавляя к анализируемой пробе раствор соли стронция

($SrCl_2$ или $Sr(NO_3)_2$):



Осадок сульфита стронция затем отделяют, растворяют в кислоте, не допуская избытка кислоты (во избежание выделения газообразного SO_2), и прибавляют желтый раствор иода I_2 в KI . В присутствии сульфит-иона раствор иода обесцвечивается вследствие восстановления иода I_2 сульфит-ионами до иодид-ионов I^- .

Методика. В пробирку вносят ~10 капель анализируемого раствора и прибавляют раствор хлорида SrCl_2 или нитрата $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ стронция до полного осаждения сульфита стронция SrSO_3 . Смесь центрифугируют, маточник отделяют от осадка, который промывают 4-5 каплями воды и удаляют промывную жидкость (во избежание попадания тиосульфат-ионов в осадок). К осадку прибавляют 2-3 капли разбавленной H_2SO_4 или HCl и затем по каплям раствор иода в иодиде калия. Перемешивают смесь. Осадок сульфита стронция растворяется, а раствор иода обесцвечивается.

Открытие тиосульфат-иона.

а) Ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ можно открыть по помутнению пробы анализируемого раствора при подкислении ее серной или хлороводородной кислотой. В кислой среде тиосульфат-ион разлагается с выделением элементарной серы - раствор мутнеет (см. выше «Предварительные испытания»).

б) Тиосульфат-ион можно открыть также, прибавляя к анализируемой пробе разбавленный раствор нитрата серебра - выпадает белый осадок тиосульфата серебра $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, постепенно чернеющий на воздухе вследствие образования черного сульфида серебра Ag_2S .

Сульфид-ионы S^{2-} мешают, поскольку также дают осадок Ag_2S . Для удаления сульфид-ионов к раствору прибавляют небольшое количество свежесосажденного карбоната кадмия CdCO_3 и взбалтывают смесь. Образуется твердый CdS . Смесь CdCO_3 и CdS отфильтровывают и в фильтрате открывают тиосульфат-ион реакцией с нитратом серебра, как описано выше.

Открытие оксалат-иона.

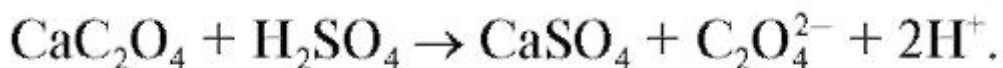
а) При отсутствии в исходном анализируемом растворе карбонатионов и анионов-восстановителей, мешающих обнаружению оксалат-ионов, последние открывают реакцией с перманганатом калия в сернокислой среде при нагревании раствора до ~60-70 °С в приборе для обнаружения газов (см. выше «Аналитические реакции оксалат-иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ») - раствор перманганата калия в пробирке 1 обесцвечивается вследствие восстановления перманганат-ионов оксалатионами, а баритовая или известковая вода в пробирке-приемнике 2 мутнеет за счет образования осадка карбоната бария BaCO_3 или карбоната кальция CaCO_3 при взаимодействии выделяющегося диоксида углерода с баритовой или известковой водой соответственно.

Методика. В пробирку 1 прибора для обнаружения газов (см. рис. 16.1) вносят 1 мл анализируемого раствора, прибавляют 4-5 капель разбавленной серной кислоты и 5-6 капель разбавленного раствора перманганата калия до окрашивания раствора в пробирке 1 в бледно-розовый цвет. Быстро закрывают пробирку 1 пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой погружен в баритовую или известковую воду, находящуюся в пробирке-приемнике 2. Пробирку 1 осторожно нагревают до ~60-70 °С. Если раствор в пробирке 1 обесцвечивается, а в пробирке 2 мутнеет, то это означает, что исходный анализируемый раствор содержит оксалат-ионы.

б) Если исходный анализируемый раствор содержит мешающие карбонат-ионы и анионы-восстановители, то оксалат-ион предварительно отделяют в виде оксалата

кальция CaC_2O_4 , действуя на анализируемый раствор избытком раствора хлорида кальция CaCl_2 в уксуснокислой среде (оксалат кальция нерастворим в уксусной кислоте) при нагревании. Полученный и тщательно промытый горячей водой (для удаления возможных примесей мешающих анионов) осадок

оксалата кальция обрабатывают раствором разбавленной серной кислоты при нагревании. При этом оксалат-ионы переходят в раствор, а в осадке остается сульфат кальция CaSO_4 :



К образовавшемуся раствору (который можно отделить от осадка сульфата кальция центрифугированием или фильтрованием) прибавляют разбавленный раствор перманганата калия. Если раствор перманганата калия обесцвечивается при нагревании, то это указывает на присутствие оксалат-ионов в исходной анализируемой пробе.

Методика. В пробирку вносят 10 капель анализируемого раствора, прибавляют по каплям разбавленную уксусную кислоту до $\text{pH} \sim 4-5$ (по универсальной индикаторной бумаге), ~ 10 капель раствора хлорида кальция (избыток) и нагревают пробирку на водяной бане. Выпадает белый осадок оксалата кальция, который отделяют центрифугированием, тщательно промывают 2-3 раза горячей дистиллированной водой, отделяют промывные воды, к осадку (в пробирке) прибавляют 8-10 капель разбавленной серной кислоты и несколько минут нагревают смесь на водяной бане. К горячему ($\sim 60-70^\circ\text{C}$) раствору (предварительно его можно отделить от осадка сульфата кальция центрифугированием, хотя это и не обязательно) прибавляют по каплям и при встряхивании пробирки разбавленный раствор перманганата калия. Если прибавляемый раствор перманганата калия обесцвечивается, то это означает, что исходный анализируемый раствор содержит оксалат-ионы.

Открытие тетраборат-иона. Тетраборат-ион обнаруживают в отдельной пробе анализируемого раствора (4-6 капель) по окрашиванию в зеленый цвет пламени горелки сложными эфирами борной кислоты (см. выше «Аналитические реакции борат-ионов $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$,

BO_2^- »).

Открытие ортофосфат-, арсенат- и арсенит-ионов.

а) При отсутствии арсенат-ионов AsO_4^{3-} и арсенит-ионов AsO_3^{3-} в исходном анализируемом растворе ортофосфат-ионы открывают реакцией с молибдатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (см. выше «Аналитические реакции ортофосфат-ионов»), предварительно разрушив мешающие анионы-восстановители нагреванием с азотной кислотой.

Методика. В микротигель вносят 5-6 капель анализируемого раствора, прибавляют 5-6 капель концентрированной HNO_3 и *осто-*

рожно выпаривают смесь досуха. При этом разрушаются мешающие анионы-восстановители. К полученному сухому остатку прибавляют 3 капли концентрированной HNO_3 , кристаллик нитрата аммония NH_4NO_3 (для повышения чувствительности реакции) и 9-10 капель раствора молибдата аммония. Если образуется желтый кристаллический осадок фосфомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$ или же смесь окрасится в желтый цвет, то это указывает на присутствие ортофосфат-ионов в исходном анализируемом растворе.

б) В случае присутствия в анализируемом растворе арсенат-ионов и арсенит-ионов эти ионы мешают открытию ортофосфат-ионов реакцией с молибдатом аммония, так как арсенат-ион также образует желтый продукт реакции (арсенит-ионы окисляются до

арсенатионов, которые реагируют с молибдатом аммония). В таком случае поступают следующим образом.

Вначале осаждают фосфат- и арсенат-ионы действием магнезиальной смеси (раствор MgCl_2 и NH_4Cl в водном аммиаке при $\text{pH} \sim 9$) в виде белого осадка, содержащего смесь магнийаммонийфосфата NH_4MgPO_4 и магнийаммонийарсената $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$. Этот осадок отделяют от раствора, в котором предполагается присутствие арсенитиона, промывают дистиллированной водой и делят на две части, в одной из которых открывают фосфат-ион, а в другой - арсенатион.

Часть осадка растворяют в азотной кислоте и к полученному раствору прибавляют небольшое количество винной кислоты (в присутствии винной кислоты арсенат-ионы не образуют желтый продукт при реакции с молибдатом аммония) и избыток молибдата аммония. Если смесь окрасилась в желтый цвет фосформолибдата аммония, то это свидетельствует о присутствии ортофосфат-ионов в исходном анализируемом растворе.

Другую часть осадка растворяют в HCl , к полученному раствору прибавляют раствор иодида калия, небольшое количество органического экстрагента (бензол, хлороформ и др.) и перемешивают смесь. В присутствии арсенат-ионов последние окисляют иодион-ионы до свободного иода, который, переходя в органическую фазу, окрашивает ее в фиолетовый цвет.

Арсенит-ион AsO_3^{3-} открывают в растворе, оставшемся после отделения осадка магнийаммонийфосфата и магнийаммонийарсената. Для этого используют разные реакции. Можно, подкислив этот раствор хлороводородной кислотой, осадить при нагревании желтый

осадок сульфида мышьяка(III) As_2S_3 действием сероводорода или сероводородной воды. Осадок растворяется в водном аммиаке, из которого он вновь осаждается при подкислении раствора.

Арсенит-ион открывают и реакцией с раствором AgNO_3 (выпадает желтый осадок арсенита серебра Ag_3AsO_3), а также окисляя арсенитионы до арсенат-ионов пероксидом водорода в присутствии магнезиальной смеси - образуется осадок $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$.

Методика. В пробирку помещают 5-8 капель анализируемого раствора и прибавляют 6-8 капель магнезиальной смеси (или же ~ 3 капли разбавленного раствора NH_4Cl в водном аммиаке при $\text{pH} \sim 9$ (по универсальной индикаторной бумаге) и ~ 5 капель раствора MgCl_2). Постепенно (в течение 10-15 мин) выпадает белый кристаллический осадок - смесь NH_4MgPO_4 и $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$. Для ускорения образования осадка стенки пробирки протирают стеклянной палочкой. Смесь центрифугируют, центрифугат сливают с осадка и сохраняют для дальнейшего обнаружения арсенит-ионов. Осадок промывают 2-3 раза небольшим количеством дистиллированной воды, в которую добавляют 2-3 капли раствора аммиака (для уменьшения растворения осадка), и делят на две примерно равные части, оставляя одну часть в пробирке для центрифугирования, а другую часть переносят в другую пробирку. Одну часть осадка используют для открытия фосфат-ионов, другую - для открытия арсенат-ионов.

К одной части осадка прибавляют по каплям разбавленную HNO_3 до растворения осадка, 2-3 капли раствора винной кислоты и по каплям - раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Если смесь окрасилась в желтый цвет (возможно образование желтого осадка), то это означает, что в исходном анализируемом растворе содержатся фосфат-ионы.

К другой части осадка (в другой пробирке) прибавляют по каплям разбавленную HCl до растворения осадка, 4-5 капель раствора иодида калия KI и 3-4 капли хлороформа или бензола. Смесь энергично встряхивают. Если органический слой окрасился в фиолетовый цвет вследствие образования свободного иода за счет окисления иодион-ионов арсенат-

ионами, то это указывает на присутствие арсенатионов в исходном анализируемом растворе.

Для обнаружения арсенит-ионов AsO_3^{3-} центрифугат, оставшийся после отделения осадков NH_4MgPO_4 и $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$, подкисляют по каплям разбавленной HCl до кислой реакции (по универсальной индикаторной бумаге) и добавляют по каплям сероводородную воду.

Если арсенит-ион присутствует в растворе, то образуется желтый осадок сульфида мышьяка(III) As_2S_3 . В этом случае смесь центрифугируют, центрифугат сливают с осадка, а к осадку прибавляют по каплям раствор аммиака до растворения осадка сульфида мышьяка(III). К полученному раствору по каплям прибавляют разбавленную HCl . Снова выпадает желтый осадок сульфида мышьяка(III).

При другом способе обнаружения арсенит-ионов к центрифугату после отделения осадков магнийаммонийфосфата и магнийаммонийарсената добавляют по каплям раствор пероксида водорода H_2O_2 при перемешивании смеси. Выпадает белый осадок магнийаммонийарсената $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$.

Открытие фторид-иона. Фторид-ион обнаруживают по обесцвечиванию красного раствора тиоцианатных комплексов железа(III), которые разрушаются в присутствии фторид-ионов с образованием устойчивого бесцветного фторидного комплекса железа(III) $[\text{FeF}_6]^{3-}$ (см. выше «Аналитические реакции фторид-иона F^- »).

Методика. Готовят красный раствор тиоцианатных комплексов железа(III), для чего к небольшому объему раствора хлорида железа(III) FeCl_3 прибавляют каплю разбавленного раствора тиоцианата калия KNCS и 2-3 капли разбавленной HCl .

В пробирку вносят 6-8 капель анализируемого раствора и по каплям при перемешивании прибавляют красный раствор тиоцианатных комплексов железа(III). Если первые прибавляемые капли красного раствора обесцвечиваются, то это указывает на присутствие фторид-иона в анализируемом растворе.

Открытие тиоцианат-ионов.

а) *Если в растворе отсутствуют иодид-ионы*, то тиоцианат-ионы SCN^- открывают реакцией с хлоридом железа(III) FeCl_3 , в кислой среде ($\text{pH} \sim 2-3$). Образуются тиоцианатные комплексы железа(III) $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$, окрашивающие раствор в красный цвет. В кислой среде анионы кислот, разлагающихся в кислых растворах, не мешают проведению реакции, поскольку они не могут существовать в таких растворах. Для ускорения разложения этих анионов подкисленную (раствором HCl) пробу анализируемого раствора предварительно нагревают непродолжительное время, а затем уже открывают в ней тиоцианат-ионы.

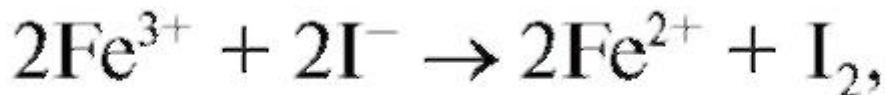
Если из мешающих анионов кислот, разлагающихся в кислой среде, присутствуют только сульфид-ионы S^{2-} , которые могут восстановить железо(III) до железа(II), не образующего красных

тиоцианатных комплексов, то сульфид-ионы рекомендуется предварительно удалить в виде белого осадка сульфида цинка ZnS . Для этого к пробе анализируемого раствора при осторожном нагревании прибавляют по каплям раствор соли цинка (ZnSO_4 или $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$) до прекращения образования белого осадка сульфида цинка, который отделяют фильтрованием или центрифугированием, а уже в маточном растворе обнаруживают тиоцианат-ионы реакцией с раствором соли железа(III).

Реакцию можно проводить либо капельным методом на фильтровальной бумаге, как было описано выше (см. «Аналитические реакции тиоцианат-иона SCN^- »), либо непосредственно в пробе анализируемого раствора по нижеследующей прописи.

Методика. В пробирку вносят 9-10 капель анализируемого раствора, 3-5 капель разбавленной HCl, осторожно нагревают (п о д т я г о й!) раствор почти до кипения (3-4 мин) и охлаждают до комнатной температуры. Прибавляют по каплям разбавленный раствор хлорида железа(III). Если в растворе присутствуют тиоцианат-ионы, то он окрашивается в красный цвет вследствие образования красных тиоцианатных комплексов железа(III).

б) Если в анализируемом растворе присутствуют иодид-ионы, то они мешают обнаружению тиоцианат-ионов реакцией с солями железа(III), так как железо(III) окисляет иодид-ионы до свободного иода



который окрашивает раствор в желто-коричневый цвет, скрадывающий красную окраску тиоцианатных комплексов железа(III).

Для устранения мешающего влияния иодид-ионов к пробе анализируемого раствора прибавляют несколько капель органического экстрагента (например, хлороформа) и при добавлении раствора соли железа(III) энергично встряхивают смесь. Последняя расслаивается. Образовавшийся иод переходит в органическую фазу и окрашивает ее в малиново-фиолетовый цвет. Если в анализируемом растворе присутствуют тиоцианат-ионы, то водная фаза окрашивается в красный цвет тиоцианатных комплексов железа(III).

Таким способом одновременно открывают тиоцианат- и иодионы.

Методика. В пробирку вносят 6-8 капель анализируемого раствора, 2-3 капли разбавленной HCl, 3-4 капли хлороформа, 6-8 капель

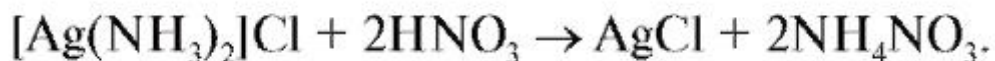
раствора хлорида железа(III) и энергично встряхивают пробирку. Если в растворе одновременно присутствуют тиоцианат-ионы и иодид-ионы, то водный слой окрашивается в красный цвет, а органический - в малиново-фиолетовый. При отсутствии в растворе тиоцианат-ионов (но иодид-ионы присутствуют) водный слой приобретает бледно-желтую окраску (за счет небольшого количества остаточного иода), а органический - малиново-фиолетовую. При отсутствии в растворе иодид-ионов (но тиоцианат-ионы присутствуют) водный слой окрашивается в красный цвет, а органический - остается бесцветным. *Открытие хлорид-иона.*

а) Если в растворе отсутствуют тиоцианат-ионы и цианид-ионы, то хлорид-ион открывают следующим образом. К азотнокислой пробе анализируемого раствора прибавляют раствор нитрата серебра AgNO_3 до полного выпадения осадка солей серебра различных анионов, имевшихся в растворе, в том числе и осадка хлорида серебра AgCl . Осадок смеси солей отделяют и обрабатывают насыщенным водным раствором карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Хлорид серебра растворяется:



Серебряные соли остальных анионов остаются в осадке. Бромид серебра AgBr , частично растворяющийся в водном аммиаке, в данном случае остается в осадке, так как он практически нерастворим в концентрированном растворе карбоната аммония.

Раствор отделяют от осадка и доказывают присутствие в нем хлорид-иона реакцией с HNO_3 - выпадает белый осадок AgCl :



Проведению реакции мешают тиоцианат-ион и цианид-ион, так как выпадающие осадки AgSCN и AgCN также растворяются в растворе карбоната аммония с образованием комплексов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Иногда осадок, полученный при осаждении солей серебра, рекомендуют обрабатывать не насыщенным водным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, а реактивом Фаургольта - буферным раствором, содержащим аммиак, нитрат серебра и нитрат калия, в котором, как и в насыщенном растворе карбоната аммония, растворяется AgCl, но не растворяется AgBr.

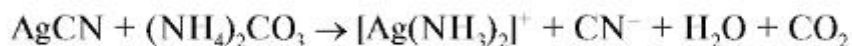
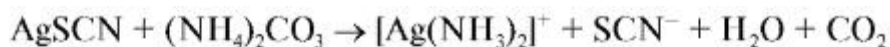
Для приготовления реактива Фаургольта берут 1,7 г AgNO_3 , 25 г KNO_3 , растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды, прибавляют 17 мл 25%-го раствора аммиака и доводят дистиллированной водой объем раствора до одного литра.

Методика. В пробирку вносят 5-10 капель анализируемого раствора, прибавляют ~0,5 мл разбавленной азотной кислоты и медленно, по каплям добавляют раствор AgNO_3 до прекращения образования осадка солей серебра. Смесь центрифугируют, центрифугат отделяют от осадка и к осадку прибавляют 10-12 капель насыщенного раствора карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Смесь тщательно перемешивают, центрифугируют, отделяют центрифугат и прибавляют к нему по каплям концентрированную HNO_3 . Если наблюдается образование белого осадка AgCl, то это свидетельствует о присутствии хлорид-ионов в исходном анализируемом растворе.

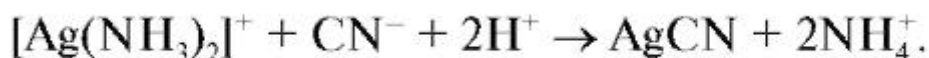
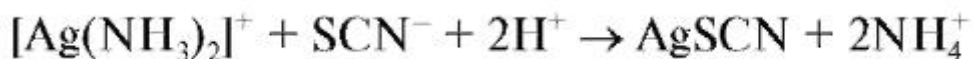
б) Если в исходном анализируемом растворе имеются тиоцианаты цианид-ионы, то они, как уже указывалось, мешают обнаружению хлорид-ионов вышеописанным способом, поскольку при взаимодействии с катионами серебра(I) они, как и хлорид-ион, образуют белые осадки малорастворимых солей серебра:



Эти осадки, так же, как и хлорид серебра, растворяются в растворе карбоната аммония с образованием тех же аммиачных комплексов серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:



При подкислении такого раствора (действием HNO_3) в осадок выпадают вместе с хлоридом серебра AgCl тиоцианат и цианид серебра, поскольку они также не растворяются в кислотах:



Поэтому при обнаружении хлорид-ионов в присутствии тиоцианаты цианид-ионов анионы SCN^- и CN^- необходимо удалить, после чего уже можно открывать хлорид-ионы, как указано выше (см. пункт а).

Для этого пробу исходного анализируемого раствора вначале обрабатывают раствором AgNO_3 в азотнокислой среде и получают осадок, состоящий из смеси солей серебра различных анионов второй аналитической группы. Осадок отделяют, промывают водой и обрабатывают концентрированным раствором аммиака. Хлорид, тиоцианат, цианид и частично бромид серебра растворяются с образованием аммиачных комплексов серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Полученный раствор отделяют от оставшегося осадка и подкисляют концентрированной HNO_3 . В азотнокислой среде аммиачные комплексы серебра разрушаются и в осадок выпадает смесь хлорида, бромида, тиоцианата и цианида серебра. Осадок отделяют от раствора, переносят в фарфоровую чашку, прибавляют концентрированную HNO_3 и нагревают смесь на водяной бане около часа (*под тягой!*). При длительном нагревании тиоцианат серебра разрушается:



Цианид серебра при продолжительном нагревании с концентрированной азотной кислотой разлагается с образованием синильной кислоты HCN :

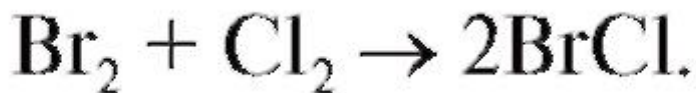


которая частично улетучивается, а частично разрушается. В осадке остаются хлорид AgCl и бромид AgBr серебра. Этот осадок отделяют, промывают водой и обрабатывают насыщенным раствором карбоната аммония или реактивом Фаургольта. Бромид серебра остается в осадке, а хлорид серебра переходит в раствор в виде аммиачного комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Раствор отделяют от осадка бромида серебра и подкисляют концентрированной HNO_3 . Если при этом образуется белый осадок хлорида серебра, то это означает, что исходный анализируемый раствор содержит хлорид-ионы.

В осадке бромида серебра открывают бромид-ионы. Для этого осадок бромида серебра промывают водой и прибавляют к нему свежеприготовленную хлорную воду, разбавленную серную кислоту и хлороформ (экстрагент для брома). Бромид-ионы окисляются хлорной водой до свободного брома Br_2 :



Выделившийся бром переходит в органическую фазу и окрашивает ее в желто-бурый цвет. При избытке хлорной воды бром реагирует с хлором с образованием желтого BrCl :



Желто-бурая окраска органической фазы при этом изменяется на светло-желтую.

Таким способом одновременно с хлорид-ионами открывают и бромид-ионы.

Методика. В пробирку вносят 10 капель анализируемого раствора, прибавляют 5 капель разбавленной HNO_3 и 10-15 капель раствора AgNO_3 . Выпадает белый осадок смеси солей серебра. Смесь центрифугируют, центрифугат отделяют, осадок промывают 2 раза небольшим объемом дистиллированной воды (каждый раз удаляя промывные воды после взмучивания и центрифугирования смеси) и прибавляют к нему 8-10 капель концентрированного раствора аммиака при перемешивании смеси. Затем смесь центрифугируют и отделяют раствор от оставшегося осадка. К раствору, содержащему аммиачные комплексы серебра, а также Cl^- , Br^- , SCN^- и CN^- , прибавляют по каплям

концентрированную HNO_3 до прекращения образования осадка, содержащего хлорид, бромид, тиоцианат и цианид серебра. Смесь центрифугируют, осадок отделяют от центрифугата, переносят в фарфоровую чашку, прибавляют к нему 10-15 капель концентрированной HNO_3 и полученную смесь нагревают (под *тягой!*) на водяной бане около одного часа. К смеси, оставшейся после нагревания, добавляют 5-8 капель воды, перемешивают смесь, центрифугируют, отделяют осадок, состоящий из смеси AgCl и AgBr , от центрифугата, промывают 2-3 раза небольшим объемом воды (каждый раз центрифугируя смесь и отбрасывая промывные воды) и прибавляют к осадку 6-8 капель насыщенного раствора карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (или реактива Фаургольта) при перемешивании смеси. Раствор, в который перешел хлорид серебра, отделяют от осадка бромида серебра и обе фазы анализируют раздельно.

Раствор медленно, по каплям подкисляют концентрированной HNO_3 . Выделение белого осадка AgCl или помутнение раствора указывают на присутствие хлорид-ионов в исходном анализируемом растворе.

К осадку бромида серебра прибавляют 2-3 капли разбавленной H_2SO_4 , 8-10 капель хлорной воды, 3-4 капли хлороформа и энер-

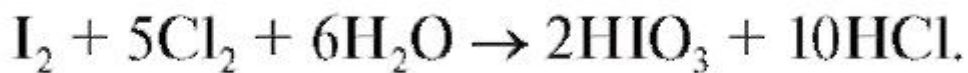
гично встряхивают смесь. Если в исходном анализируемом растворе содержались бромид-ионы, то хлороформный слой принимает желто-бурю или желто-оранжевую окраску (цвет Br_2), переходящую затем в светло-желтую (цвет BrCl). Если такое изменение окраски (с желто-бурю на светло-желтую) не произошло, то следует добавить еще несколько капель хлорной воды при встряхивании смеси до изменения окраски органической фазы.

Открытие бромид- и иодид-ионов. В присутствии ионов SCN^- , Cl^- бромид- и иодид-ионы открывают одновременно с этими анионами, как описано выше. Однако их можно открыть и в отдельной пробе анализируемого раствора реакцией с окислителями - обычно с хлорной водой или хлорамином (см. выше «Аналитические реакции иодид-иона»).

Для этого к пробе анализируемого раствора прибавляют свежеприготовленную хлорную воду, разбавленную серную кислоту и хлороформ. Вначале иодид-ионы окисляются до свободного иода:



Иод переходит в органическую фазу и окрашивает ее в фиолетовый цвет. По мере дальнейшего прибавления хлорной воды иод окисляется до бесцветных иодат-ионов IO_3^- :



Фиолетовая окраска органической фазы исчезает. При этом бромидионы также окисляются хлорной водой до брома. Образовавшийся бром окрашивает хлороформный слой в желто-бурый цвет. При избытке хлорной воды образуется желтый BrCl и органическая фаза изменяет окраску от желто-бурю до светло-желтой, как было описано ранее.

Методика. В пробирку вносят 5-6 капель анализируемого раствора, 1-2 капли разбавленной H_2SO_4 , 4-5 капель хлороформа, 1-2 капли свежеприготовленной хлорной воды и энергично встряхивают смесь. Если органический слой окрасился в фиолетовый цвет, то это свидетельствует о присутствии иодид-ионов в исходном анализируемом растворе. Продолжают прибавлять по каплям хлорную воду при встряхивании смеси.

Фиолетовая окраска органического слоя исчезает. Если после этого органический слой окрасился в желтобурый, а затем в светло-желтый цвет, то это указывает на присутствие бромид-ионов в исходном анализируемом растворе.

Открытие бромат-иона. Бромат-ион открывают в отдельной пробе анализируемого раствора по выделению свободного брома при реакции с бромид-ионами в кислой среде (см. выше «Аналитические реакции бромат-иона BrO_3^- »):



Образующийся бром обнаруживают по выделению бурых паров брома и по окрашиванию в желто-бурый цвет прибавленного органического экстрагента (например, хлороформа).

Методика. В пробирку вносят 3-4 капли анализируемого раствора, 2-3 капли раствора HCl , 5-6 капель хлороформа, прибавляют 4-5 капель раствора бромида калия KBr и встряхивают смесь. Если после расслаивания смеси органический слой окрасился в желто-бурый цвет, то это указывает на присутствие бромат-иона в исходном анализируемом растворе.

Открытие цианид-иона. Цианид-ионы CN^- открывают в отдельных пробах анализируемого раствора двумя способами.

а) *Первый способ.* Синильная кислота HCN - очень слабая кислота, поэтому вытесняется из своих солей уже в очень слабокислой среде, например, при реакции с NaHCO_3 в уксуснокислой среде. Выделяющуюся парообразную синильную кислоту (ее выделение ускоряется при нагревании раствора) идентифицируют в приборе для обнаружения газов (см. рис. 16.1) по помутнению азотнокислого раствора AgNO_3 в пробирке-приемнике 2 вследствие образования осадка цианида серебра AgCN :



Методика. Все операции проводятся только под тягой! В пробирку 1 прибора для обнаружения газов (см. рис. 16.1) вносят 3-5 капель анализируемого раствора, прибавляют очень небольшое количество твердого бикарбоната натрия NaHCO_3 , 3-4 капли 30%-й уксусной кислоты CH_3COOH и быстро закрывают пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой погружен в азотнокислый раствор AgNO_3 в пробирке-приемнике 2. Осторожно нагревают пробирку 1. Помутнение раствора в пробирке-приемнике 2 (вследствие образования малорастворимого AgCN) указывает на присутствие цианидионов в исходном анализируемом растворе.

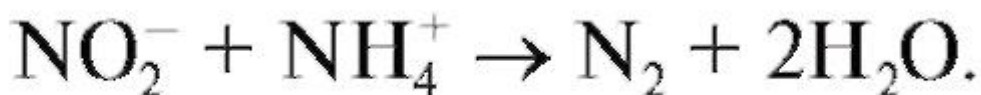
б) *Второй способ.* Цианид-ионы открывают также реакцией образования синего осадка берлинской лазури по методике, описанной

выше (см. «Аналитические реакции цианид-иона CN^- »), заменяя только раствор KCN на анализируемый раствор.

Открытие нитрит-иона. Нитрит-ион NO_2^- открывают в отдельных пробах анализируемого раствора реакциями с реактивом Грисса-Илошвая и с антипирином по методикам, описанным выше (см. «Аналитические реакции нитрит-иона NO_2^- »).

Если нитрит-ион открыт, то его обычно удаляют (разрушают), поскольку он мешает открытию нитрат-иона NO_3^- . Для удаления нитрит-иона небольшой объем анализируемого раствора нагревают с солью аммония (например, с NH_4Cl); при этом нитрит-ионы

разрушаются:



Методика удаления нитрит-ионов была описана ранее (см. «Аналитические реакции нитрит-иона NO_2^- »).

Раствор после удаления нитрит-ионов используют для открытия нитрат-ионов.

Открытие нитрат-иона. В пробе, полученной после удаления нитрит-ионов, открывают нитрат-ион NO_3^- реакциями с антипирином и дифениламином по методикам, описанным ранее (см. выше «Аналитические реакции нитрат-иона NO_3^- »), используя анализируемый раствор вместо растворов NaNO_3 или KNO_3 .

Открытие ацетат-иона. Ацетат-ион CH_3COO^- открывают в отдельной пробе раствора реакцией образования уксусноэтилового эфира, обладающего характерным приятным запахом (см. выше «Аналитические реакции ацетат-иона CH_3COO^- »).

Методика. В пробирку вносят 6-8 капель анализируемого раствора, 4-5 капель концентрированной H_2SO_4 , 6-8 капель этанола и 1-2 капли раствора AgNO_3 (катализатор). Осторожно нагревают смесь на водяной бане. Ощущается характерный приятный запах уксусноэтилового эфира.

При отсутствии мешающих анионов ацетат-ион открывают также реакцией с хлоридом железа(III) FeCl_3 (см. выше «Аналитические реакции ацетат-иона CH_3COO^- »).

18.3. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ

Не существует такая схема систематического анализа смеси анионов в растворе, которая была бы общепринятой и детально отработанной, в отличие от систематического анализа смеси катионов.

Предложены различные варианты систематического хода анализа смеси анионов. В любом из этих вариантов часть анионов открывают дробным методом в отдельных пробах анализируемого раствора. Групповые реагенты и в этих случаях чаще всего применяют не столько для полного разделения групп анионов, сколько для обнаружения их присутствия в растворе и частичного разделения.

В фармацевтическом анализе, включая весь фармакопейный анализ, систематический ход анализа смеси анионов практически никогда не применяется - анионы открывают отдельными аналитическими реакциями.

Последовательность операций при систематическом анализе смеси анионов в растворе в общих чертах заключается в следующем. Вначале проводятся предварительные испытания, затем дробным методом в отдельных пробах анализируемого раствора открывают некоторые анионы, после чего уже осуществляют разделение анионов с использованием групповых реагентов с последующим открытием каждого аниона в разделенных осадках и растворах.

Предварительные испытания. Эти испытания проводят так же, как и при анализе смеси анионов дробным методом (см. выше 18.2.1.). Устанавливают присутствие или отсутствие анионов неустойчивых кислот, разлагающихся в кислой среде, окислителей и восстановителей, анионов первой и второй аналитических групп, сульфат-аниона.

Дробное открытие некоторых анионов. С учетом сведений, полученных при предварительных испытаниях, намечается конкретный план дальнейшего анализа.

В отдельных порциях анализируемого раствора открывают те анионы, обнаружению которых не мешают другие анионы, которые могут присутствовать в растворе (либо их

мешающее действие может быть устранено). При этом используют аналитические реакции и методики, описанные в разделе 18.2.2, а также - при необходимости - другие аналитические реакции анионов, охарактеризованные в гл. 16, 17. Обычно на данном этапе анализа открывают анионы SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, (BO_2^-) , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , CN^- , SCN^- , NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- и, возможно, некоторые другие.

Систематический ход анализа. При систематическом ходе анализа для частичного или полного отделения анионов первой аналитической группы используют насыщенный раствор либо ацетата кальция $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$, либо нитрата стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, либо нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Для осаждения анионов второй аналитической группы

применяют раствор AgNO_3 в азотнокислой среде. Для одновременного отделения анионов первой и второй аналитических групп от анионов третьей аналитической группы действуют раствором Ag_2SO_4 в нейтральной или слабощелочной среде. При этом осаждаются все анионы первых двух аналитических групп в виде их серебряных солей (в отличие от кислых растворов, в которых соли серебра анионов первой аналитической группы растворяются). В растворе остаются анионы третьей аналитической группы.

Рассмотрим кратко один из вариантов, в котором в качестве осадителя части анионов первой аналитической группы используется насыщенный раствор ацетата кальция в слабощелочной среде.

Пусть в исходном анализируемом растворе могут присутствовать все анионы всех трех аналитических групп, за исключением F^- , CN^- , SCN^- и BrO_3^- .

К части анализируемого раствора ($\text{pH} = 9-10$; если $\text{pH} < 9$, то прибавляют по каплям раствор аммиака до достижения указанного значения pH) добавляют по каплям насыщенный раствор ацетата кальция $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ до прекращения образования осадка. Полученный белый осадок (обозначим его «осадок 1») может содержать смесь CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$, CaC_2O_4 . В растворе («раствор 1») остаются все остальные анионы: SO_4^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- .

Смесь осадка 1 с раствором 1 центрифугируют, осадок 1 отделяют от раствора 1, промывают 2-3 раза дистиллированной водой, переносят в пробирку 1 прибора для открытия карбонат- и сульфит-ионов (рис. 18.1), растворяют, прибавляя разбавленную HCl в пробирку 1, и открывают карбонат-ион (по помутнению известковой или баритовой воды в пробирке 3) и сульфит-ион (по обесцвечиванию раствора KMnO_4 в пробирке 2), как было описано ранее (см. выше «Открытие карбонат-иона»).

В отдельных пробах раствора, оставшегося в пробирке 1 после растворения осадка 1 в хлороводородной кислоте, открывают фосфат-, арсенат-, арсенит-, борат- и оксалат-ионы дробным методом, как было описано выше или несколько модифицируя приведенные ранее методики.

Раствор 1 после отделения кальциевых солей используют для открытия других анионов.

Сульфид-ион открывают в отдельной пробе раствора 1 реакцией с солью цинка в аммиачной среде - выпадает белый осадок сульфида

цинка ZnS . Если сульфид-ион открыт (таким способом), то его отделяют в оставшейся части раствора 1 от других анионов в виде осадка ZnS , действуя аналогично аммиачным раствором соли цинка. Осадок сульфида цинка отделяют центрифугированием. Отбирают 2-3 капли центрифугата (раствора 2), подкисляют разбавленной HCl и осторожно нагревают на водяной бане до помутнения раствора (образование элементарной серы), что свидетельствует о присутствии тиосульфата в исходном растворе.

Иодид-ион открывают в отдельной пробе раствора 2 дробным методом, как было описано ранее.

Если иодид-ион и тиосульфат-ион открыты, то их удаляют из раствора 2, действуя азотной кислотой и насыщенным раствором нитрита натрия NaNO_2 . Иодид- и тиосульфат-ионы окисляются. Раствор мутнеет вследствие выделения элементарной серы и окрашивается в буро-желтый цвет за счет образования иода.

Смесь нагревают для удаления иода I_2 (иод при нагревании улетучивается). Полноту удаления иода контролируют раствором крахмала. Смесь центрифугируют, осадок серы отделяют от центрифугата. Последний обрабатывают азотнокислым раствором AgNO_3 до прекращения образования осадка AgCl и AgBr . Этот осадок отделяют центрифугированием, промывают водой и открывают в нем анионы Cl^- и Br^- , как было описано выше.

Для открытия анионов третьей аналитической группы (NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^-) часть исходного анализируемого раствора (нейтрального или слабощелочного) обрабатывают раствором сульфата серебра Ag_2SO_4 . Анионы первой и второй аналитических групп переходят в осадок в виде солей серебра, малорастворимых в нейтральной или слабощелочной среде. В растворе остаются анионы третьей аналитической группы. Раствор после отделения от осадка центрифугированием анализируют на присутствие в нем ионов NO_2^- , NO_3^- и CH_3COO^- по методикам, описанным ранее.

Выше кратко охарактеризована в качестве примера лишь одна из возможных схем систематического анализа смеси анионов в растворе, которая, тем не менее, позволяет получить представление об основных этапах, присущих практически любому другому (из известных) варианту систематического обнаружения анионов в растворе. Конкретный ход анализа обычно определяется исходными данными или предположениями о том, какие анионы могут присутствовать в данном растворе.

Помимо анионов, аналитические реакции и методики обнаружения которых охарактеризованы в гл. 16, 17 и в данной главе, на практике иногда приходится исследовать анализируемые объекты на присутствие многих других анионов - ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , IO_3^- , IO_4^- , SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и т.д. Эти анионы открывают почти всегда дробным методом с использованием тех или иных аналитических реакций (многие из подобных реакций описаны выше в гл. 14-17), устраняя или подавляя мешающее действие других ионов, если таковые присутствуют в анализируемом растворе.

Для обнаружения анионов применяют также физические и физикохимические методы анализа - оптические, хроматографические, электрохимические и некоторые другие. Их характеристика применительно к решению задач качественного анализа дается далее в гл. 20.

ГЛАВА 19. АНАЛИЗ СМЕСЕЙ КАТИОНОВ И АНИОНОВ (КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА)

...мы ни в чем не застрахованы от ошибок.

Джордж Сорос («Мои философские взгляды», 1996 г.)

19.1. ВВЕДЕНИЕ

Задача рассматриваемого в данной главе качественного *химического* анализа вещества состоит в том, чтобы с помощью проведения аналитических химических реакций установить, какие катионы и анионы содержатся в данном веществе, т.е. в том, чтобы открыть каждый из присутствующих катионов и анионов в их смеси.

Кроме использования аналитических химических реакций для обнаружения катионов и анионов в их смеси на практике широко применяют также физико-химические и физические методы. Этому вопросу посвящена следующая гл. 20.

Анализируемый объект может представлять собой либо твердое вещество (одна твердая фаза или смесь нескольких твердых фаз), либо водный раствор - с осадком или без осадка. Возможны, конечно, и растворы в неводных растворителях, однако анализируемые водные растворы на практике встречаются намного чаще, чем растворы в неводных растворителях.

Качественный химический анализ газообразных объектов здесь не рассматривается.

Твердый анализируемый образец переводят в раствор, подбирая тот или иной растворитель (см. гл. 1, пункт 1.5.2. «Растворение пробы»), или переводя образец в растворимое вещество, например, сплавлением с содой, поташом, гидросульфатом натрия, щелочами и т.д. Затем анализируют полученный раствор на присутствие катионов и анионов.

Если анализируемый образец состоит из раствора с осадком, то осадок отделяют от исходного раствора и затем растворяют в подходящем растворителе (уксусная, хлороводородная, азотная, серная кислоты, царская водка, растворы аммиака, щелочей, комплексообразующих реагентов и т.д.). Если растворитель не найден, то анализируемый осадок переводят нагреванием либо сплавлением с тем или иным реагентом в растворимые продукты реакций и растворяют эти продукты в воде или в кислотах. Затем в исходном и полученном растворах открывают катионы и анионы.

В общем случае ход качественного химического анализа вещества включает следующие основные этапы: подготовка вещества к анализу и отбор *средней пробы*, а затем - *анализируемой пробы*; предварительные наблюдения и испытания: перевод анализируемого образца в раствор (его растворение); открытие катионов; открытие анионов.

19.2. ПОДГОТОВКА ВЕЩЕСТВА К КАЧЕСТВЕННОМУ ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Твердый анализируемый объект внимательно осматривают, определяя его внешний вид, цвет, запах, степень измельчения (порошок, крупнозернистая или мелкозернистая смесь, сплошная масса и т.д.), наличие кристаллических или аморфных фаз. Затем образец рассматривают в лупу и под микроскопом. Во многих случаях уже такой внешний осмотр позволяет установить, является ли анализируемый объект однородным, содержит ли он одну или несколько твердых фаз - кристаллических или аморфных, каковы размеры частиц.

По окраске анализируемого образца иногда можно высказать предположения о наличии или отсутствии в нем тех или иных катионов. Если, например, анализируемый объект представляет собой бесцветную прозрачную или белую массу, то это указывает на отсутствие в нем значительных количеств окрашенных катионов - хрома(III) Cr^{3+} (сине-фиолетовый цвет), марганца(II) Mn^{2+} (светло-розовый), железа(III) Fe^{3+} (желто-бурый), кобальта(II) Co^{2+} (розовый), никеля(II) Ni^{2+} (зеленый), меди(II) Cu^{2+} (голубой). Если образец окрашен, то можно предположить содержание в нем одного или нескольких из вышеуказанных катионов. При наличии в анализируемом объекте нескольких различных окрашенных катионов его цвет может быть промежуточным между цветами индивидуальных

окрашенных катионов, в зависимости от их относительного содержания и химической формы (соль, комплекс, оксид и т.д.).

Если анализируемый объект представляет собой однородное вещество, легкорастворимое в воде, то его обычно непосредственно растворяют в воде, не растирая в порошок.

Если же анализируемый твердый образец неоднороден и не очень легко растворяется в воде, то его растирают до получения однородной массы, состоящей из мелких частиц. Мелкие частицы легче перемешиваются, обычно быстрее растворяются в воде, чем крупные частицы или монолитная масса образца. Анализируемая проба мелких частиц отбирается и взвешивается на весах проще, чем проба, состоящая из крупных частиц или монолитной массы.

После проведения тщательного осмотра твердый образец растирают в порошок в агатовой, яшмовой (иногда - в фарфоровой) ступке или в специальных мельницах и просеивают полученный порошок через сито с определенным выбранным размером отверстий (см. гл. 1, табл. 1.3). Более крупные частицы, оставшиеся на сите, снова растирают и просеивают до тех пор, пока весь порошок пройдет через сито. Полученный порошок тщательно перемешивают (для достижения максимально возможной однородности всей массы) и отбирают *среднюю пробу*, например, методом квартования (см. гл. 1, пункт 1.5 «Подготовка образца к анализу»).

Для проведения полного качественного химического полумикроанализа обычно бывает достаточным взять среднюю пробу массой не более 0,1-0,3 г, а *аналитическую пробу* (отбираемую из средней пробы) - с еще меньшей массой - до 20-30 мг, в зависимости от природы анализируемого объекта и конкретной цели поставленной аналитической задачи.

19.3. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ И ИСПЫТАНИЯ

Окрашивание пламени газовой горелки. Платиновую или нихромовую проволоку с петлей (или с крючком) на конце предварительно очищают, погружая ее в разбавленную HCl , затем прокаливая в пламени газовой горелки и охлаждая до комнатной температуры. На кончик подготовленной таким путем платиновой или нихромовой проволоки, смоченной разбавленной HCl (иногда для тех же целей используют графитовый стержень), помещают несколько крупинок анализируемого вещества и вносят в пламя газовой горелки.

Смачивание проволоки хлороводородной кислотой проводят для того, чтобы получить в пламени летучие хлориды катионов, присутствующих в пробе (если она содержит нелетучий или труднолетучий компонент).

По окрашиванию пламени (см. гл. 1, пункт 1.2, табл. 1.2) судят о присутствии того или иного катиона в анализируемом образце. Желтое окрашивание пламени указывает на присутствие катионов натрия, фиолетовое - калия, кирпично-красное - кальция, карминово-красное - лития, стронция, зелено-желтое - бария, зеленое - бора, меди или висмута, бледно-синее - свинца, олова, мышьяка, сурьмы.

Если испытуемый образец содержит достаточно большое количество натрия, то интенсивная желтая окраска, которую дает в пламени натрий, может маскировать менее интенсивную окраску пламени другими катионами. В этом случае рекомендуется рассматривать пламя через синее стекло или синюю индиговую призму, не пропускающие желтые лучи.

Если испытуемый образец представляет собой раствор, то чаще всего поступают следующим образом. Вначале платиновую или нихромовую проволоку смачивают этим раствором и вносят в пламя горелки. При достаточно высокой концентрации раствора иногда уже в этих условиях наблюдается окрашивание пламени. Если окрашивание

пламени отчетливо не наблюдается (возможно, из-за недостаточно высокой концентрации раствора), то отбирают небольшой объем анализируемого раствора, выпаривают его досуха в фарфоровой чашке на водяной бане и сухой остаток испытывают в пламени горелки, как описано выше.

Испытание на продукты термического разложения. По характеру продуктов термолитиза (прокаливания) пробы твердого анализируемого вещества иногда можно судить о наличии в анализируемом веществе некоторых катионов и анионов.

Для проведения этого теста небольшую порцию анализируемого вещества помещают на дно тугоплавкой пробирки (длиной ~7 см) или запаянной с одного конца трубки из тугоплавкого стекла (калильной трубки) и нагревают пробу, закрепив пробирку в горизонтальном положении, в пламени газовой горелки (*подтягой!*). При термическом разложении пробы выделяются газообразные продукты термолитиза, часть которых конденсируется на холодном конце пробирки (трубки).

Выделение фиолетовых паров иода и их конденсация в виде темных кристалликов указывает на возможность присутствия иодиониев или других иодсодержащих анионов.

Кроме фиолетовых паров иода могут выделяться бурые пары брома (возможно присутствие бромид-ионов и других бромсодержащих анионов), желто-бурые пары оксидов азота (возможно присутствие нитратов и нитритов), а также газообразные CO (возможно присутствие оксалатов), CO₂ (возможно присутствие карбонатов, оксалатов), Cl₂ (возможно присутствие хлорид-ионов и других хлорсодержащих анионов), SO₂ (возможно присутствие сульфитов, тиосульфатов), SO₃ (возможно присутствие сульфатов), NH₃ (возможно присутствие солей аммония), O₂ (возможно присутствие пероксидов, нитратов, хроматов, дихроматов и т. п.).

Появление капелек воды на стенках холодной части пробирки (трубки) свидетельствует о том, что либо анализируемый образец содержит кристаллизационную воду, либо вода образуется в процессе термолитиза пробы (с выделением воды разлагаются гидроксиды, кислые и основные соли, органические соединения).

По цвету возгона на стенках холодной части пробирки (трубки) можно высказать некоторые предположения о природе продуктов термолитиза:

Цвет возгона	Возможные продукты термолитиза
Белый	Соли аммония, Hg ₂ Cl ₂ , HgCl ₂ , As ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃
Желтый	HgI ₂ , As ₂ S ₃ , S
Зеркальный металлический налет	Мышьяк или ртуть

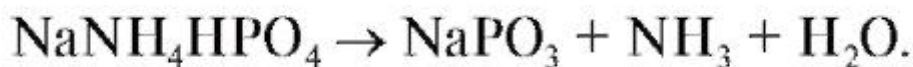
Испытание на окрашивание фосфатных и боратных перлов. Предварительную информацию о возможном присутствии некоторых катионов в анализируемом образце можно получить, сравнивая окраску фосфатных или боратных перлов (стеклышек), образующихся при взаимодействии в пламени газовой горелки плава (продукта плавления) гидрофосфата натрия и аммония NaNH₄HPO₄ или буры Na₂B₄O₇ • 10H₂O с анализируемым веществом.

Для проведения этого теста небольшое количество NaNH₄HPO₄ или буры вносят на кончике (в петле или в ушке) платиновой проволоки в пламя газовой горелки и прокаливают его до прекращения вспучивания массы и образования прозрачного стеклообразного плава - перла. Этим еще горячим перлом захватывают небольшое

количество твердого анализируемого вещества, снова вносят в пламя горелки и прокаливают пробу. В результате получают прозрачный или окрашенный стеклообразный

перл, цвет которого зависит от того, какие катионы присутствуют в анализируемом образце.

При нагревании гидрофосфата натрия и аммония $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ в пламени газовой горелки он термически разлагается с образованием плава метафосфата натрия состава NaPO_3 :



Плав метафосфата натрия, взаимодействуя при высокой температуре с соединениями металлов, содержащимися в анализируемом образце, дает бесцветные или окрашенные стеклообразные фосфатные перлы.

При нагревании буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в пламени газовой горелки она теряет воду и превращается в боратный плав. Этот плав, взаимодействуя при высокой температуре с соединениями металлов, содержащимися в анализируемом образце, дает бесцветные или окрашенные стеклообразные метабортные перлы, включающие, например, $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$, $\text{Cr}(\text{BO}_2)_3$, $\text{Ni}(\text{BO}_2)_2$ и т.д. Соединения металлов могут образовывать также растворы в стеклообразной боратной массе.

Цвет образующихся фосфатных или боратных перлов не зависит от природы исходного плава-основы (фосфат или бора); он определяется природой катиона, температурой и тем, в какой части пламени газовой горелки получен перл - в окислительной (верхняя часть пламени) или в восстановительной (средняя внутренняя часть пламени). В горячем состоянии перл может иметь одну окраску, а при охлаждении - другую.

В табл. 19.1 в качестве примера охарактеризована окраска фосфатных и боратных перлов ряда элементов как в окислительном, так и в восстановительном пламени газовой горелки.

Если перл, полученный как в окислительном, так и в восстановительном пламени газовой горелки, прозрачен и бесцветен в нагретом и охлажденном состоянии, то это указывает на отсутствие в исходном анализируемом образце катионов меди, серебра, сурьмы, висмута, титана, ванадия, хрома, молибдена, вольфрама, урана, марганца, железа, кобальта, никеля. Возможно, однако, присутствие катионов щелочных металлов, кальция, магния, цинка, кадмия, алюминия, свинца, олова. Если охлажденные перлы - белые (имеют вид белой эмали), то возможно присутствие в исходном анализируемом образце небольших количеств стронция или бария.

таблица 19.1. Окраска фосфатных и боратных перлов (стекло)

Элемент	Перл в окислительном пламени газовой горелки		Перл в восстановительном пламени газовой горелки	
	Окраска горячего перла	Окраска перла после охлаждения	Окраска горячего перла	Окраска перла после охлаждения
Cu	зеленая	сине-голубая	бесцветная или красноватая	красная или красно-бурая
Ag	желтоватая	мутная	светло-серая	светло-серая

Sb,Bi	желтая	бесцветная	серая	серая
Ti	бесцветная	бесцветная	желтая	фиолетовая
V	буро-красная	желтооранжевая	буроватозеленая	буроватозеленая
Cr	зеленая	зеленая	зеленая	зеленая
Mo	бесцветная	бесцветная	темно-бурая	зеленая
W	бесцветная	бесцветная	синяя	синяя
U	желтая	желто-зеленая	зеленая	зеленая
Mn	фиолетовая	фиолетовая	бесцветная	бесцветная (мутноватая)
Fe	желто-бурая	желтобурая или красноватожелтая	желтозеленая	зеленая
Co	сине-голубая	сине-голубая	сине-голубая	сине-голубая
Ni	красно-бурая	желто-красная	серая (мутная)	серая (мутная)

При одновременном присутствии в анализируемом образце нескольких катионов, окрашивающих перлы, результирующий цвет перла получается смешанным, промежуточным между цветами перлов отдельных катионов, что мешает их однозначному открытию.

Действие разбавленной и концентрированной серной кислоты. *Действие разбавленной (~1 моль/л) серной кислоты.* Разбавленная серная кислота вытесняет слабые кислоты из их солей - карбонатов, сульфитов, тиосульфатов, сульфидов, цианидов, нитритов, ацетатов.

Выделяющиеся слабые кислоты, неустойчивые в кислой среде, либо улетучиваются, либо разлагаются с образованием газообразных продуктов. Некоторые из этих продуктов обладают характерным цветом или запахом.

При наличии в анализируемом образце карбонатов выделяется газообразный диоксид углерода CO_2 (бесцветный и без запаха). При наличии сульфитов и тиосульфатов выделяется диоксид серы SO_2 с запахом горячей серы; при наличии сульфидов - сероводород H_2S с запахом тухлых яиц; при наличии цианидов - пары синильной кислоты HCN с запахом горького миндаля; при наличии нитритов - бурые пары диоксида азота

NO_2 (находящиеся в равновесии с N_2O_4 : $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$); при наличии ацетатов - пары уксусной кислоты CH_3COOH с запахом уксуса.

Для проведения теста (*операции проводят только под тягой!*) отбирают анализируемую пробу массой ~0,010 г в пробирку и по каплям прибавляют к ней разбавленную серную кислоту. Выделение газов указывает на присутствие в анализируемой пробе вышеуказанных анионов слабых, неустойчивых в кислой среде кислот.

Действие концентрированной серной кислоты. Концентрированная серная кислота при взаимодействии с анализируемым веществом может выделять газообразные продукты реакций также из фторидов, хлоридов, бромидов, иодидов, тиоцианатов, оксалатов, нитратов.

При наличии в анализируемом веществе фторидов выделяются пары фтороводорода HF; при наличии хлоридов - пары HCl и газообразный хлор Cl₂; при наличии бромидов - пары HBr и желтый газообразный бром Br₂; при наличии иодидов - фиолетовые пары иода I₂; при наличии тиоцианатов - газообразный диоксид серы SO₂; при наличии оксалатов - бесцветные газообразные оксид CO и диоксид CO₂ углерода.

Соответствующий тест необходимо проводить только под тягой, с большой осторожностью, так как возможно разбрызгивание мелких капель концентрированной серной кислоты!

К небольшой массе твердого анализируемого вещества (~0,010 г) в пробирке медленно, осторожно, по каплям прибавляют концентрированную серную кислоту. Если наблюдается газовыделение, то это свидетельствует о присутствии в анализируемом образце вышеуказанных анионов.

Во избежание возможного разбрызгивания серной кислоты тест можно проводить по-другому. В пробирку, в которой проводилось

испытание с разбавленной серной кислотой, после окончания газовыделения осторожно прибавляют по каплям уже концентрированную серную кислоту. Если после прибавления нескольких капель данного реагента снова наблюдается выделение газов и паров, то это указывает на возможное присутствие в исходной пробе фторидов, хлоридов, бромидов, иодидов, тиоцианатов, оксалатов, нитратов.

19.4. ПЕРЕВОД АНАЛИЗИРУЕМОГО ОБРАЗЦА В РАСТВОР (РАСТВОРЕНИЕ)

Предварительные наблюдения и испытания позволяют сделать более или менее аргументированные предположения и выводы о наличии тех или иных катионов и анионов в анализируемом образце. Дальнейшее подтверждение этих предположений и выводов, а также прямые доказательства присутствия катионов и анионов получают при проведении дробного или систематического анализа. Для этого анализируемый твердый образец вначале переводят в раствор, подбирая подходящий растворитель.

Растворимость анализируемого вещества в различных растворителях исследуют, отбирая небольшие порции его (2-5 мг).

Растворение в воде. Вначале проверяют растворимость в воде при комнатной температуре и (в случае необходимости) при нагревании. Для этого 2-3 мг анализируемого вещества вносят в пробирку, прибавляют ~1,5 мл дистиллированной воды и перемешивают смесь некоторое время. Если вещество при этом полностью растворилось в воде, то большую часть вещества, отобранную для анализа, растворяют в возможно минимальном объеме дистиллированной воды и полученный раствор анализируют далее. Небольшую часть исходной твердой анализируемой пробы оставляют для проведения повторных или проверочных тестов, если это окажется необходимым.

Анализируемое вещество может растворяться в воде неполностью. Для выяснения того, произошло ли частичное растворение пробы в воде, смесь анализируемого вещества (2-3 мг) с водой в пробирке тщательно перемешивают, центрифугируют, отбирают 2-3 капли центрифугата, наносят на часовое или предметное стекло и выпаривают досуха. Если после выпаривания на стекле образовался налет твердого вещества, то это означает, что часть твердой пробы растворилась в воде. В таком случае к большей части исходной пробы прибавляют дистиллированную воду, смесь тщательно перемешивают,

центрифугируют и отделяют центрифугат от осадка. Последний промывают 3-4 раза *небольшим* объемом дистиллированной воды, присоединяя промывные воды к центрифугату. Промывные воды и центрифугат, представляющие собой водную вытяжку растворившейся части пробы, подвергают дальнейшему анализу отдельно от осадка, который далее испытывают на растворимость в кислотах.

Растворение в кислотах. Растворимость в растворах кислот испытывают в том случае, когда анализируемое вещество нерастворимо или частично растворимо в воде. В первом случае проверяют растворимость в кислотах проб (2-3 мг) исходного твердого анализируемого вещества, во втором - проб (2-3 мг) осадка, оставшегося после отделения водной вытяжки.

Отдельно в разных пробирках испытывают растворимость проб в разбавленной уксусной кислоте, разбавленных и концентрированных HCl и HNO₃ при необходимости - также в царской водке (при комнатной температуре или при нагревании).

Для проведения теста (*только под тягой!*) в пробирки вносят по 2-3 мг анализируемой твердой фазы и прибавляют несколько капель соответствующей кислоты - разбавленной или концентрированной, наблюдая за тем, выделяются или не выделяются газообразные продукты реакций (CO₂, SO₂, H₂S, NO₂). Если вещество не растворяется в кислоте при комнатной температуре, то испытывают его растворимость при нагревании.

При полном растворении пробы в той или иной кислоте для дальнейшего анализа используют полученный раствор.

В случае растворения пробы как в растворе HCl, так и в растворе HNO₃, для последующего анализа отбирают полученный азотнокислый раствор, так как нитраты менее летучи, чем хлориды, которые частично могут быть потеряны на дальнейших стадиях анализа.

Если проба частично растворяется в уксусной кислоте, то анализируемый образец обрабатывают уксусной кислотой, отделяют центрифугированием нерастворившийся остаток от раствора и уксуснокислый центрифугат подвергают дальнейшему анализу отдельно от осадка. Осадок же испытывают на растворимость в HCl, HNO₃, в царской водке, каждый раз отбирая для дальнейшего анализа соответствующий раствор в случае частичного растворения пробы в той или иной кислоте.

Таким образом могут быть получены несколько растворов (водная вытяжка, растворы в разных кислотах), в которых предстоит открыть

катионы и анионы. Это в целом облегчает ход анализа, так как уже на этапе растворения происходит частичное разделение некоторых катионов и анионов, которые могут мешать открытию друг друга, если они одновременно присутствуют в одном и том же растворе.

Когда анализируемый образец содержит сульфаты свинца и катионов третьей аналитической группы, нерастворимые в кислотах, их можно перевести в растворимые в кислотах карбонаты кипячением с насыщенным водным раствором соды Na₂CO₃ и поташа K₂CO₃ или же сплавлением со смесью Na₂CO₃ и K₂CO₃.

Правда, сульфат свинца частично растворяется в концентрированной серной кислоте с образованием гидросульфата свинца Pb(HSO₄)₂. Также и сульфат кальция частично растворим в концентрированной серной кислоте. Поэтому при обработке исходного твердого анализируемого образца концентрированной серной кислотой (см. выше) некоторое количество катионов свинца и кальция переходит в сернокислый раствор.

Перевод сульфатов свинца, кальция, стронция, бария в карбонаты.

а) *Кипячение с содой и поташом.* К смеси сульфатов PbSO₄, CaSO₄, SrSO₄, BaSO₄ (возможно присутствие в осадке не всех четырех сульфатов, а только некоторых из

них), нерастворимой в кислотах, прибавляют избыток насыщенного раствора Na_2CO_3 или K_2CO_3 (или же обеих солей), смесь нагревают на водяной бане ~5-10 мин. Сульфаты превращаются в карбонаты:



Сульфат натрия переходит в раствор, а карбонаты свинца, кальция, стронция и бария остаются в осадке. Смесь центрифугируют, центрифугат сливают с осадка. Обычно однократное нагревание осадка сульфатов с насыщенным карбонатным раствором бывает недостаточным для полного превращения сульфатов в карбонаты. Поэтому операцию повторяют 2-3 раза. Каждый раз отделяют раствор от осадка, который тщательно промывают дистиллированной водой и проверяют наличие сульфат-иона в промывных водах реакцией с хлоридом бария BaCl_2 . При отсутствии сульфат-иона не наблюдается помутнение раствора (образование осадка BaSO_4) после прибавления раствора BaCl_2 к отделенной от основного осадка промывной жидкости.

Полученную таким путем смесь карбонатов растворяют в разбавленной (2 моль/л) уксусной кислоте. Образовавшийся уксуснокислый

раствор анализируют в дальнейшем на присутствие в нем катионов Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

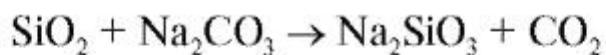
б) *Сплавление со смесью соды и поташа.* К осадку сульфатов, помещенному в фарфоровую чашку или фарфоровый тигель (лучше - в платиновый тигель), прибавляют примерно десятикратный избыток (по массе) смеси твердых соды и поташа. Сплавливают всю массу. При сплавлении сульфаты превращаются в карбонаты, как и при кипячении (см. выше). Полученный плав несколько раз повторно кипятят с дистиллированной водой, выщелачивая из плава растворимые в воде соли - сульфаты и карбонаты натрия и калия. После каждого кипячения раствор отделяют от осадка.

Выщелачивание кипячением с дистиллированной водой повторяют до тех пор, пока в жидкости, отделенной от остатка плава, не будет наблюдаться образование белой мути BaSO_4 после прибавления к ней раствора хлорида бария (отрицательная реакция на сульфат-ионы).

Полученный промытый водой остаток плава, состоящий уже из карбонатов свинца, кальция, стронция, бария, растворяют в разбавленной уксусной кислоте и анализируют уксуснокислый раствор на присутствие катионов Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

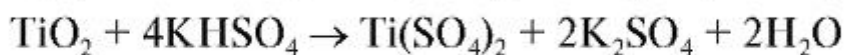
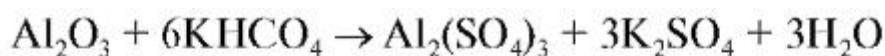
Сплавление твердого вещества с реагентами. Для перевода твердого анализируемого образца, нерастворимого в воде и в кислотах, в продукты реакции, растворяющиеся в воде или в кислотах, его сплавливают как с карбонатами натрия NaHCO_3 , Na_2CO_3 или калия K_2CO_3 , так и - при необходимости - с другими реагентами: щелочами, гидросульфатом калия KHSO_4 , пиросульфатом калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, а также со смесями соды с окислителями (KClO_3 , KNO_3 , NaBiO_3 , Na_2O_2) и с некоторыми другими реагентами (сера, цианид калия KCN и т.д.). При таком сплавлении компоненты твердого анализируемого образца, нерастворимые в воде и в кислотах, превращаются в продукты реакций, растворяющиеся в кислотах.

Так, например, диоксид кремния и нерастворимые силикаты при сплавлении (лучше - в платиновом тигле) со смесью соды и поташа превращаются в растворимые силикаты натрия или калия и соответствующие карбонаты:



После охлаждения плав обрабатывают водой. Силикат натрия переходит в раствор, а нерастворимые в воде карбонаты сохраняются в остатке. Последний обрабатывают раствором HCl. Карбонаты металлов растворяются. В остатке присутствует небольшое количество примесной кремниевой кислоты (в виде студенистой массы), которую можно удалить нагреванием с концентрированной HCl (повторным выпариванием). Кремниевая кислота при этом обезвреживается и переходит в нерастворимый остаток, который отделяют от раствора. Раствор подвергают анализу на присутствие катионов.

Малорастворимые оксиды алюминия Al_2O_3 , железа(III) Fe_2O_3 , титана(IV) TiO_2 , циркония(IV) ZrO_2 , хрома(III) Cr_2O_3 и т.д. можно превратить в растворимые продукты реакции сплавлением с KHSO_4 или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (в кварцевых тиглях с крышками), например:



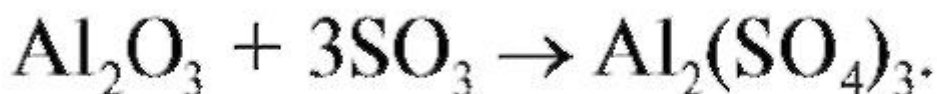
При нагревании KHSO_4 переходит в пиросульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$:



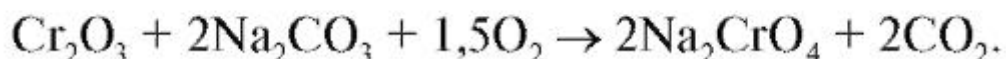
Образовавшийся пиросульфат калия подвергается термолизу:



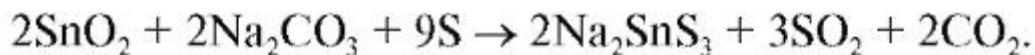
Выделяющийся SO_3 реагирует с оксидами металлов и переводит их в растворимые сульфаты, например:



Некоторые оксиды металлов превращаются в растворимые соли также при сплавлении с содой, например:



Диоксид олова сплавляют со смесью соды с серой:



При этом образуется растворимая тиосоли Na_2SnS_3 .

Во многих других случаях описаны способы и методики перевода нерастворимых образцов в растворимые продукты реакций сплавлением твердых фаз с различными реагентами.

19.5. ОТКРЫТИЕ КАТИОНОВ

После растворения исходного анализируемого образца получают один или несколько растворов, в которых открывают катионы, проводя дробный или систематический анализ катионов методами, описанными в гл. 13. При этом учитывают данные предварительных наблюдений и испытаний.

19.6. ОТКРЫТИЕ АНИОНОВ

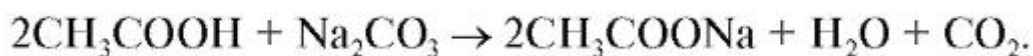
Анионы открывают в растворах, полученных при растворении исходного анализируемого объекта, методами, охарактеризованными выше в гл. 18. Обычно систематический анализ анионов не проводят, а используют дробный метод их обнаружения с учетом сведений предварительных наблюдений и испытаний, а также данных, полученных при открытии катионов.

Если растворы содержат, наряду с ионами водорода H_3O^+ , только катионы натрия и калия (остальные катионы отсутствуют), то их непосредственно анализируют на присутствие анионов. Если же в растворах присутствуют катионы II-VI аналитических групп, то их обычно предварительно отделяют, так как они могут помешать открытию некоторых анионов. Удаление катионов II-VI аналитических групп можно осуществить либо обработкой раствором соды или поташа, переводя эти катионы (а также катион лития Li^+) в малорастворимые карбонаты, либо методом ионообменной хроматографии.

Перевод катионов II-VI аналитических групп в малорастворимые карбонаты. Предварительно в отдельных порциях анализируемого раствора открывают карбонат-ион и ацетат-ион, как описано в гл. 18.

Затем к пробе анализируемого раствора (~30 капель) осторожно, по каплям прибавляют разбавленный раствор соды для нейтрализации раствора до слабощелочной реакции, после чего добавляют еще ~30 капель раствора соды. Смесь нагревают до кипения и кипятят около 5 мин, периодически добавляя по каплям дистиллированную воду по мере упаривания раствора, поддерживая объем жидкой фазы приблизительно постоянным. Полученную смесь центрифугируют, центрифугат отделяют от осадка (который сохраняют для дальнейшего анализа - в случае необходимости). К большей части центрифугата осторожно, при перемешивании, по каплям прибавляют

разбавленную уксусную кислоту до $\text{pH} \sim 7$ для удаления избытка карбонат-ионов:



Полученный раствор анализируют далее на присутствие анионов.

Меньшую часть центрифугата *также осторожно* нейтрализуют разбавленной HNO_3 , или H_2SO_4 и дополнительно анализируют полученный раствор на присутствие ацетат-ионов, как было описано в гл. 18 (если эти анионы не были открыты ранее).

Перевод в карбонаты катионов II-VI аналитических групп и лития можно осуществить, обрабатывая содой не только раствор, но и исходный твердый анализируемый образец. Для этого отбирают ~0,2-0,3 г, твердого образца, помещают в тигель или стакан из тугоплавкого стекла, прибавляют к нему ~1 г соды Na_2CO_3 и ~5 мл дистиллированной воды. Смесь нагревают при перемешивании (стеклянной палочкой) до кипения и кипятят около 5 мин, добавляя по каплям дистиллированную воду по мере упаривания жидкой фазы (поддерживая объем ее приблизительно постоянным). Затем раствор отделяют от осадка центрифугированием и обрабатывают уксусной кислотой, как описано выше.

Отделение катионов методом ионообменной хроматографии.

Сущность метода заключается в следующем.

Анализируемый раствор доводят до $\text{pH} \sim 1,5-2$, прибавляя, в зависимости от его кислотности, либо разбавленную HCl , либо разбавленный раствор NaOH . Затем этот раствор пропускают через хроматографическую колонку (стеклянную трубку с носиком и затвором в нижней части), заполненную катионообменником - катионитом в кислой форме (H^+ -форме). При прохождении раствора через хроматографическую колонку с катионитом катионы, содержащиеся в растворе, обмениваются с H^+ -ионами и остаются (удерживаются) в фазе катионита, тогда как H^+ -ионы переходят в раствор - элюат - и уносятся вместе с ним. По выходе из хроматографической колонки элюат, таким образом, уже не содержит никаких катионов, кроме катионов водорода, т.е. представляет собой раствор смеси кислот анионов, присутствовавших в первоначальном растворе. Другими словами, происходит полное отделение всех катионов, оставшихся в фазе катионита.

Колонку промывают дистиллированной водой для полного вымывания оставшихся кислот, чтобы не потерять часть анионов, имевшихся в исходном растворе. Промывание проводят до тех пор, пока

отобранные порции водного элюата, выходящего из колонки, будут принимать устойчивую желтую окраску при прибавлении к ним 2-3 капель индикатора - метилового оранжевого.

Элюат и промывные воды объединяют, осторожно упаривают до требуемого объема (поскольку при хроматографировании произошло разбавление раствора) и анализируют полученный кислый раствор на присутствие анионов.

При описанном способе из раствора могут быть удалены все катионы, кроме ионов водорода. Раствор получается кислым. Следовательно, он уже не может содержать анионы кислот, неустойчивых в кислой среде и разрушающихся при подкислении исходного раствора. Эти анионы должны быть открыты в отдельных пробах исходного анализируемого раствора, как было описано в гл. 18.

После проведения хроматографирования катионит регенирируют, переводя его снова в кислую форму. Для этого через колонку пропускают (со скоростью выхода элюата примерно 1-2 капли в минуту) около 20 мл раствора 6 моль/л HCl , а затем промывают колонку дистиллированной водой до устойчивой желтой окраски отбираемой водной порции при прибавлении к ней 1-2 капель индикатора метилового оранжевого.

Элюат и промывные воды, полученные после регенерации катионита, объединяют и при необходимости дополнительно анализируют на содержание катионов.

ГЛАВА 20. ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Быть может, эти электроны -
Миры, где пять материков,
Искусства, знания, войны, троны
И память сорока веков.
Еще, быть может, каждый атом -
Вселенная, где сто планет;

Там все, что здесь, в объеме сжатом,
Но также то, чего здесь нет.
В. Брюсов (1873-1924) - российский поэт

20.1. ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих главах описаны методы качественного *химического* анализа катионов и анионов, основанные на использовании химических аналитических реакций. Помимо этих методов в качественном анализе, в том числе и в фармакопейном анализе, применяются различные физико-химические и физические методы, обычно называемые не совсем точно «инструментальными» методами анализа. Наиболее широкое распространение получили три группы таких методов - оптические, хроматографические и электрохимические; реже привлекаются и некоторые другие.

Основы теории и практика аналитического применения физикохимических и физических методов излагаются в разделе курса аналитической химии, специально посвященном этим методам и включающем преимущественно их приложение в количественном анализе. Здесь же ограничимся лишь *краткой характеристикой* применения некоторых из обсуждаемых методов в качественном анализе, дающей более или менее общее представление об их принципиаль-

ных возможностях. Исключение составляет рассмотрение методов ИК-спектроскопии, широко применяемых в качественном фармакопейном анализе, - эти методы излагаются более подробно (хотя, конечно, далеко не исчерпывающе).

20.2. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Оптические методы анализа основаны на измерении характеристик оптических свойств вещества (испускание, поглощение, рассеивание, отражение, преломление, дифракция, интерференция, поляризация света), проявляющихся при его взаимодействии с электромагнитным излучением. По характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом оптические методы анализа обычно подразделяют на эмиссионный спектральный, атомно-абсорбционный, молекулярный абсорбционный спектральный (спектрофотометрия, фотоэлектроколориметрия), люминесцентный, нефелометрический, турбидиметрический, рефрактометрический, интерферометрический, поляриметрический анализ, а также спектральный анализ на основе спектров комбинационного рассеяния (раман-эффект) и некоторые другие методы, также использующие взаимодействие электромагнитного поля с веществом - ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерная гамма-резонансная спектроскопия (эффект Мессбауэра) и т.д.

Не все перечисленные методы получили широкое распространение в качественном анализе. Так, в фармакопейном анализе применяют эмиссионный спектральный (сравнительно редко), атомноабсорбционный, молекулярный абсорбционный спектральный, люминесцентный, рефрактометрический, поляриметрический анализ, спектроскопию ЯМР и ЭПР (относительно редко); другие оптические методы используются значительно реже.

Некоторые понятия, используемые в оптических методах анализа. Спектр - это распределение энергии электромагнитного излучения (или интенсивности) по длинам волн или частотам.

Атомная и молекулярная спектроскопия изучают спектральный состав излучения при поглощении (абсорбции), испускании (эмиссии) или рассеянии света.

Абсорбционная спектроскопия основана на использовании способности вещества к селективному (избирательному) поглощению световой энергии.

Эмиссионная спектроскопия основана на использовании способности вещества, находящегося в энергетически возбужденном состоянии, отдавать энергию возбуждения в виде электромагнитного излучения.

Некоторые единицы измерения, применяемые в оптических методах анализа. Согласно квантовой теории изменение энергии ΔE системы (молекулы, атома, иона) при поглощении или испускании определяется формулой

$$\Delta E = E' - E'' = h\nu,$$

где h - постоянная Планка; ν - частота в с^{-1} ; E' и E'' - энергия системы в верхнем и нижнем квантовых состояниях соответственно.

Монохроматическое излучение (длина волны $\lambda = \text{const}$ постоянна) характеризуется энергией E кванта $h\nu$, частотой ν , длиной волны λ , волновым числом $\tilde{\nu}$:

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}; \tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c,$$

где c - скорость распространения электромагнитного излучения в вакууме (скорость света).

Для полихроматического излучения ($\lambda \neq \text{const}$) указывают диапазон изменения вышеприведенных величин.

Длина волны λ измеряется, в зависимости от используемой области спектра, в единицах, являющихся десятичными (кратными десяти) от основной единицы длины системы интернациональной (СИ) - метра. В ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях - это нанометр ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), в ближней и средней инфракрасной (ИК) областях - микрометр (микрон; $1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$), в дальней ИК и микроволновой областях - мм и см.

Частоту электромагнитных колебаний измеряют в «обратных секундах» (с^{-1}), или герцах (Гц). Волновое число $\tilde{\nu}$ измеряют в «обратных сантиметрах» (см^{-1}) или в «обратных метрах» (м^{-1}).

Волновое число характеризует число длин волн, укладывающихся на отрезке единичной длины (1 см или 1 м).

В эмиссионном спектральном анализе длину волны раньше измеряли в ангстремах $\text{\AA}$ ($1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-4} \text{ мкм} = 10^{-1} \text{ нм}$).

Весь спектр электромагнитного излучения охватывает широкий диапазон частот от длинных радиоволн до жесткого X-излучения. Оптические методы анализа используют лишь небольшую его часть - от микроволновой до дальней УФ-области. В табл. 20.1 охарактеризованы эти участки спектра.

Таблица 20.1. Области электромагнитного спектра

Область спектра	Длина волны λ , см	Волновое число, см ⁻¹
Радиоволны		
Микроволновая	$10\text{-}10^{-1}$	$10^{-1}\text{-}10$
ИК дальняя	$10^{-1}\text{-}5 \cdot 10^{-3}$	10-200
ИК средняя	$5 \cdot 10^{-3}\text{-}2 \cdot 10^{-4}$	200-5000
ИК ближняя	$2 \cdot 10^{-4}\text{-}0,76 \cdot 10^{-4}$	5000-13000
Видимая	$0,76 \cdot 10^{-4}\text{-}0,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^4\text{-}2,5 \cdot 10^4$
УФ ближняя	$0,4 \cdot 10^{-4}\text{-}0,2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^4\text{-}5 \cdot 10^4$
УФ дальняя	$0,2 \cdot 10^{-4}\text{-}10^{-6}$	$5 \cdot 10^4\text{-}10^6$
Рентгеновское и γ -излучение		

В зависимости от того, в какой области изучается спектр, его называют *ультрафиолетовым*, *видимым*, *инфракрасным*, *микроволновым*. Первые три области объединяют общим термином *оптические спектры*. УФ и видимую область иногда обозначают сокращенно «УВИобласть».

Для получения микроволновых спектров используют методы радиоспектроскопии, которые обычно не относят к оптическим методам.

20.2.1. Эмиссионный спектральный анализ

В основе метода лежит исследование света, излучаемого веществом (чаще всего - атомами) при его энергетическом возбуждении (например, в плазме электрического разряда). Разновидностью эмиссионного спектрального анализа является пламенная фотометрия, основанная на использовании газового пламени в качестве источника возбуждения излучения.

С помощью данного метода определяют наличие химических элементов, простых ионов, радикалов (например, CN), простейших молекул (чаще всего - двухили трехатомных), регистрируя их спектры испускания (эмиссию). Свечение (испускание света) вещества возбуждают в пламени горелки, в электрической дуге или искре, в газоразрядной трубке (электрический разряд) и т.д. При этом получают *линейчатые*, т.е. состоящие из линий (атомы), или (реже) *полосатые*, т.е. состоящие из полос, образующихся при наложении многих

линий (молекулы, ионы и радикалы, состоящие из нескольких атомов), спектры испускания, которые идентифицируют (отождествляют) с помощью таблиц, атласов спектральных линий или эталонов.

Внесение вещества в электрический разряд или в пламя горелки чаще всего приводит к его термическому распаду на атомы - *атомизации*.

При энергетическом возбуждении атома в электрической дуге, в искре, в пламени его электронная энергия возрастает и он переходит из основного (невозбужденного) состояния в другие (возбужденные) состояния. Время жизни возбужденного состояния невелико ($\sim 10^{-8}$ с). Атом, теряя энергию возбуждения в виде излучения (эмиссии), возвращается либо в исходное основное состояние (*резонансное* излучение), либо в какое-то другое состояние, лежащее по энергии выше основного состояния. Каждой такой потере энергии возбуждения атома соответствует линия (резонансная или нерезонансная) в спектре его излучения при определенной длине волны. Так как возбужденных состояний у атома может быть очень много, то в спектрах испускания атомов может наблюдаться много линий (до нескольких сотен и даже тысяч). Каждый атом имеет специфический набор возбужденных энергетических состояний, отличающийся от набора возбужденных энергетических состояний атома другого химического элемента, поэтому линейчатый спектр испускания атома каждого химического элемента также специфичен как по числу, положению линий в спектре, так и по их *относительной* интенсивности. Эту специфику атомных спектров излучения и используют в качественном эмиссионном анализе для открытия того или иного элемента в анализируемом образце, регистрируя спектры испускания с помощью различных спектральных приборов - спектрографов, спектрометров, спектрофотометров и др.

Линейчатые эмиссионные спектры атомов всех химических элементов хорошо изучены. Изданы многочисленные справочники, атласы, таблицы, фотографии таких спектров.

Интенсивность каждой спектральной линии зависит от концентрации излучаемых атомов: чем больше концентрация этих атомов, тем выше интенсивность спектральной линии. Существует предел чувствительности метода - минимальная концентрация излучаемых атомов, ниже которой излучаемая линия не регистрируется спектральным прибором.

Эмиссионный атомный спектральный анализ обладает высокой чувствительностью и позволяет открывать элементы даже при очень

небольшом их содержании в анализируемом образце (до $\sim 10^{-6}\%$ и еще меньше). В табл. 20.2 охарактеризованы положение (длина волны в нанометрах - нм) некоторых линий в атомных спектрах ряда химических элементов и приближенная количественная оценка предела чувствительности (массовая доля открываемого элемента w в процентах) идентификации этих элементов по приведенным линиям. Чувствительность метода может быть повышена по сравнению с оценкой в табл. 20.2 путем введения различных методических усовершенствований.

С помощью эмиссионного атомного спектрального анализа можно открывать химические элементы и визуально, используя простейшие спектральные приборы - спектроскопы, стилоскопы, которые позволяют установить положение линии в видимой области спектра и ее цвет.

В табл. 20.3 приведены примеры линий в эмиссионных спектрах некоторых химических элементов, по которым проводят подобные визуальные определения.

Атомный эмиссионный спектральный анализ особенно широко применяется для открытия и определения металлов в растворах или в твердых образцах. В фармацевтическом анализе он редко используется в обычном варианте (возбуждение в электрическом разряде). Чаще применяется пламенная фотометрия (возбуждение в пламени).

Таблица 20.2. Положение некоторых линий (длина волны λ , нм) в атомных спектрах ряда химических элементов и оценка предела чувствительности (w , %) их открытия по этим спектральным линиям

Элемент	λ , нм	w , %	Элемент	λ , нм	w , %
Li	670,8	10^{-4}	Sb	259,8	$3 \cdot 10^{-4}$
Na	589,0	10^{-5}	Bi	306,8	$3 \cdot 10^{-5}$
K	766,5	10^{-4}	Cu	324,8	10^{-4}
Mg	285,2	10^{-4}	Ag	328,1	$3 \cdot 10^{-5}$
Ca	422,7	10^{-4}	Zn	334,5	10^{-3}
Sr	421,6	$3 \cdot 10^{-4}$	Cd	228,8	10^{-3}
Ba	455,4	10^{-4}	Hg	253,7	$3 \cdot 10^{-2}$
B	249,7	10^{-5}	Cr	425,4	10^{-4}
Al	394,4	$3 \cdot 10^{-4}$	Mn	403,1	$3 \cdot 10^{-4}$
Sn	284,0	10^{-3}	Fe	372,0	$3 \cdot 10^{-4}$
Pb	405,8	$3 \cdot 10^{-4}$	Co	345,4	10^{-4}
P	214,9	10^{-3}	Ni	341,5	$3 \cdot 10^{-4}$
As	228,8	$3 \cdot 10^{-3}$			

20.2.2. Пламенная фотометрия (фотометрия пламени)

Метод пламенной фотометрии применяется (для открытия и определения химических элементов) в двух вариантах: эмиссионная пламенная фотометрия (пламенно-эмиссионный анализ) и абсорбционная пламенная фотометрия (пламенно-абсорбционный, атомноабсорбционный анализ). Чувствительность метода довольно высока - до 0,001 мкг в 1 мл анализируемого раствора.

Эмиссионная пламенная фотометрия (спектрометрия). Как уже упоминалось, метод представляет собой разновидность эмиссионного спектрального анализа. Анализируемый раствор, содержащий открываемый или определяемый химический элемент в виде его соединения, вносят в пламя горелки, распыляя его в форме аэрозоля с помощью простого устройства. При температуре пламени анализируемое вещество разлагается и атомизируется. Образующиеся атомы термически возбуждаются, а затем (по истечении очень короткого времени жизни возбужденного состояния) излучают энергию возбуждения в виде фотона, что регистрируется в форме соответствующей спектральной линии пламенным фотометром.

Число возбужденных атомов возрастает с увеличением температуры пламени.

Таблица 20.3. Положение (длина волны λ , нм) и цвет линий в эмиссионных атомных спектрах (видимая область) некоторых химических элементов

Элемент	λ , нм	Цвет линии
Li	670,8	Красная (интенсивная)

	610,4	Оранжевая
	433,4	
Na	589,6; 589,0	Желтые
K	625,0	Желтая (интенсивная)
	404,4	Фиолетовая (интенсивная)
	404,7	Фиолетовая
Mg	518,4; 517,3; 516,7	Сине-зеленые
Ca	527,0; 526,6; 526,4; 526,2 (двойная: 526,22 и 526,17); 526,0	Зеленые
Sr	460,7	Синий

Окончание табл. 20.3

Элемент	λ , нм	Цвет линии
Ba	553,6	Желто-зеленая
	493,4	Синяя (интенсивная)
	455,4	Сине-фиолетовая
Sn	452,5	Синяя
Pb	405,8	Фиолетовая
Zn	481,1; 472,2; 468,0	Голубые
Cd	508,6	Зеленая
Hg	574,1; 577,0	Желтые
	546,1	Зеленая
	435,8; 434,8	Синие
	404,7	Фиолетовая
Cu	521,8; 515,3; 510,6	Зеленые
Ag	546,6; 520,9	Зеленые
Cr	520,8; 520,6; 520,5	Зеленые
Fe	537,2; 532,8; 527,0	Зеленые
Mn	482,4; 478,3; 476,6; 476,2; 475,4	Синие

Co	486,8; 484,0; 481,4	Зеленые
Ni	547,7	Зеленая (интенсивная)
	508,1; 503,5	Желто-зеленые
	498,0	Синяя (интенсивная)

Температура большинства пламен используемых на практике газовых смесей не очень высока (от ~1900 °С до ~2250 °С при сжигании газов в атмосфере воздуха и от ~2700 °С до ~4580 °С при сжигании газов в атмосфере кислорода (табл. 20.4)), поэтому число реализующихся возбужденных состояний атомов обычно бывает небольшим, так что в спектре испускания проявляется ограниченное число спектральных линий. Это облегчает проведение расшифровки спектров, так как при большом числе спектральных линий, наблюдаемых, например, при использовании электрической дуги в качестве источника возбуждения спектра, спектральные линии атомов различных химических элементов, налагаясь друг на друга, затрудняют проведение анализа.

Таблица 20.4. Примерная температура пламени газовой горелки при сгорании различных газов в атмосфере воздуха или кислорода

Сжигаемый газ	Температура пламени, °С	
	Воздух	Кислород
Этилен	1895	-
Пропан	1925	2775
Метан	1950	2730
Водород	2100	2680-2750
Ацетилен	2150-2250	3050-3100
Циан	-	4580

Чаще всего в пламенной фотометрии используется пламя, образующееся при сжигании смесей воздуха со светильным газом (~1840 °С) или с ацетиленом, кислорода с ацетиленом или водородом, ацетилена с закисью азота (~2955 °С).

Идентификация (отождествление) атомных спектральных линий в спектре излучения пламени проводится в принципе так же, как и при других способах возбуждения эмиссионных спектров.

Атомно-абсорбционная пламенная фотометрия (атомно-абсорбционная пламенная спектрометрия). Принцип метода состоит в следующем.

В пламя горелки вносится анализируемый раствор (например, распыляется в форме аэрозоля), содержащий соединение открываемого или определяемого химического элемента (натрия, калия, кальция и т.д.). В пламени горелки при высокой температуре частицы анализируемого образца разлагаются и атомизируются. Через это пламя пропускают луч света от источника возбуждения, содержащий резонансное излучение открываемого или определяемого элемента. В качестве источника возбуждения применяют лампы с полым катодом, в состав светящейся плазмы которых входят возбужденные (находящиеся в возбужденном электронном состоянии) атомы данного элемента, способные излучать свет с длиной волны резонансного перехода. Атомы

открываемого или определяемого элемента, образовавшиеся в пламени горелки при термическом разложении анализируемого образца, могут поглощать (если они находятся в невозбужденном электронном состоянии) только фотоны с длиной волны резонансного излучения этого же элемента.

Например, невозбужденные атомы натрия могут поглощать только резонансное излучение атомов натрия, но не атомов другого химического элемента.

Вследствие частичного поглощения невозбужденными атомами в зоне пламени интенсивность резонансного излучения (источника возбуждения) уменьшается при прохождении через пламя тем сильнее, чем больше поглощающих атомов присутствуют в зоне пламени, т.е. чем выше концентрация анализируемого раствора по определяемому элементу.

Интенсивность резонансного излучения (источника возбуждения), прошедшего через пламя, регистрируется и измеряется спектральным прибором - атомно-абсорбционным пламенным фотометром или спектрофотометром.

Если интенсивность резонансного излучения не уменьшается после прохождения его через пламя с анализируемым образцом, то это означает, что анализируемый образец не содержит данный элемент, резонансное излучение которого регистрируется пламенным фотометром.

Если же интенсивность резонансного излучения уменьшается после прохождения через пламя с анализируемым образцом, то это указывает на присутствие данного химического элемента в анализируемом образце.

В некотором интервале изменения концентраций определяемого элемента в анализируемом растворе уменьшение интенсивности резонансного излучения пропорционально при определенных условиях числу поглощающих атомов в зоне пламени и, следовательно, пропорционально концентрации раствора. На этом основано количественное определение содержания данного элемента в анализируемом образце.

Атомно-абсорбционная спектрометрия - фармакопейный метод и применяется для открытия (сравнительно редко) или определения (гораздо чаще) тех или иных химических элементов в лечебных средствах, например, примесей щелочных, щелочно-земельных металлов, меди, серебра, свинца в основном нитрате висмута состава $4\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{BiONO}_3 \cdot \text{BiOOH}$.

В табл. 20.5 приведены в качестве примера длины волн атомных спектральных линий в видимой области спектра, рекомендуемых при анализе некоторых элементов пламенно-фотометрическим методом.

Таблица 20.5. Длины волн λ атомных спектральных линий в видимой области спектра, рекомендуемые при открытии или определении некоторых элементов методом пламенной фотометрии (с использованием спектрофотометров со стеклянной оптикой и пламени ацетон + воздух).

Элемент	λ , нм	Элемент	λ , нм	Элемент	λ , нм
Li	670,8	Ca	422,7; 622,0	P	548,0
Na	589,0-589,6	Sr	460,7	Cr	425,4
K	766,5-769,9	Ba	870,0	Mn	403,1-413,4
Mg	384,0	B	545,0-548,0	Fe	386,0

20.2.3. Молекулярный абсорбционный спектральный анализ (спектрофотометрия) в ультрафиолетовой и видимой области спектра (~185-760 нм)

Основы метода подробно излагаются в курсе инструментальных методов количественного анализа. Здесь мы ограничимся иллюстрацией только общих принципиальных возможностей данного метода в качественном анализе. Метод основан на использовании способности веществ селективно (т.е. при строго определенных длинах волн) поглощать электромагнитную энергию в видимой и УФ-области спектра (т.е. в УВИ области) - от 185 до 750 нм.

Использование в качественном анализе более длинноволнового - инфракрасного диапазона оптического спектра, простирающегося от ~760 до ~10⁶ нм, рассматривается в следующем разделе данной главы.

Принцип метода заключается в следующем.

Луч света от источника возбуждения (например, от лампы накаливания для видимой области спектра, газоразрядной водородной или дейтериевой лампы для УФ-области) проходит через стеклянную или кварцевую кювету фиксированной толщины, заполненную анализируемым раствором. При этом часть световой энергии, соответствующая длине волны собственного (характеристического) электронного возбуждения анализируемого вещества, селективно поглощается этим веществом, тогда как электромагнитная энергия при других длинах волн не поглощается анализируемым раствором. Свет, прошедший через кювету с раствором, направляется на входную щель спектрофотометра, в котором он разлагается в спектр. Обычно применяемые в аналитической практике спектрофотометры обеспечивают достаточно высокую степень монохроматизации света (~0,2-5 нм) за счет применения специальных диспергирующих элементов - призм и дифракционных решеток. После разложения в спектр электромагнитная энергия света регистрируется автоматически или по точкам в форме спектральной кривой, записываемой в виде графика функции интенсивности прошедшего света, выраженной через пропускание T или оптическую плотность A , от длины волны λ

либо волнового числа $\tilde{\nu}$.
Минимумы на кривой $T = f(\lambda)$ или максимумы на кривой

$$A = \varphi(\tilde{\nu})$$

соответствуют длинам волн или волновым числам собственного (характеристического) поглощения анализируемого вещества. Обычно используемые спектрофотометры позволяют измерять положение максимума или минимума с точностью ± 2 нм, что удовлетворяет требованиям фармакопейного анализа.

Собственное характеристическое светопоглощение анализируемого вещества возникает вследствие его электронного возбуждения - перехода из основного (невозбужденного) электронного состояния в одно из возбужденных электронных состояний. При комнатной температуре вещество находится обычно в основном электронном состоянии. Поглощая энергию падающего света (т.е. светового луча, проходящего через кювету с анализируемым раствором) при определенной длине волны, вещество энергетически возбуждается и переходит в более высоко лежащее (по энергии) электронное состояние, время жизни которого очень мало. Энергия таких электронных переходов соответствует энергии электромагнитного излучения УВИ-области, поэтому электронные спектры поглощения большинства веществ наблюдают в этом спектральном участке.

Природа основных и возбужденных электронных состояний различных химических соединений различна и специфична для этих соединений (здесь она не рассматривается), поэтому разные химические соединения в общем случае поглощают свет при разных длинах волн, характерных для каждого соединения. Если родственные соединения содержат одинаковые структурные фрагменты - хромофоры (например, одинаковые ароматические или гетероциклы, функциональные группы, ионы и т.д.), то в их электронных спектрах поглощения наблюдаются полосы, обусловленные поглощением хромофоров и расположенные *приблизительно* в одной и той же области. Положение этих характеристических полос несколько изменяется при варьировании растворителей. Химическое соединение, в зависимости

от его природы, может иметь не одну, а несколько полос в электронном спектре поглощения.

Каждая полоса в электронном спектре поглощения характеризуется не только ее положением (длиной волны максимума или минимума), но и ее интенсивностью. Интенсивность светопоглощения при избранной длине волны часто характеризуют оптической плотностью A (погашение, экстинкция) или коэффициентом погашения (экстинкции) ε .

Можно показать, что при некоторых условиях светопоглощение монохроматического излучения подчиняется соотношению (20.1):

$$I = I_0 e^{-kcl}, \quad (20.1)$$

где I_0 - интенсивность монохроматического излучения, падающего на кювету с анализируемым раствором; I - интенсивность излучения той же длины волны, прошедшего через кювету с анализируемым раствором ($I < I_0$); k - коэффициент поглощения (светопоглощения); c - концентрация определяемого вещества в анализируемом растворе; l - толщина поглощающего слоя (толщина слоя раствора в кювете); e - основание натуральных логарифмов.

Уравнение (20.1) отражает основной («объединенный») закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бееера-Бернара в экспоненциальной форме. Как уже отмечалось в гл. 2, этот закон был открыт П. Бугером (1729) и затем изучался И.Г. Ламбертом (1760), Ф. Беером (1852) и Ф. Бернаром (1852).

Однако в практике спектрохимических и фармакопейных аналитических измерений этот закон чаще применяют не в экспоненциальной форме (20.1), а в логарифмической форме (20.2), которую легко получить, логарифмируя уравнение (20.1):

$$A = \varepsilon cl, \quad (20.2)$$

где $A = \lg(I_0/I)$ - оптическая плотность (погашение, экстинкция)

раствора при данной длине волны (раньше оптическую плотность обычно обозначали

латинской буквой D); $\varepsilon = k/2,3$ - коэффициент экстинкции (коэффициент погашения).

Если концентрацию c выразить в единицах моль/л, а толщину поглощающего слоя l - в см, то ϵ будет выражаться в единицах моль⁻¹ • л • см⁻¹. В таком случае величину ϵ называют молярным коэффициентом погашения или молярным коэффициентом экстинкции. В спектрофотометрическом анализе используют для измерений полосы

поглощения, у которых молярный коэффициент экстинкции лежит в пределах

$$\epsilon = 10^2 - 10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$$

Нередко коэффициент экстинкции ϵ называют коэффициентом поглощения или коэффициентом светопоглощения. Это не совсем точно, так как коэффициент экстинкции

$$(\epsilon = k/2,3)$$

ϵ и коэффициент поглощения k - разные величины. На практике такая некорректность в терминологии обычно не приводит к недоразумениям, если ясно, о чем идет речь.

В табл. 20.6 и 20.7 приведены характеристики собственных полос поглощения в электронных спектрах некоторых неорганических ионов и хромофоров. Положение и интенсивность этих полос могут несколько изменяться, в зависимости от природы растворителя и окружения - катионов в случае неорганических анионов, атомных групп, связанных с хромофорами в молекулах органических соединений.

В фармакопейном анализе основной закон светопоглощения используют также в виде (20.3):

$$A = E_{1\text{ см}}^{1\%} w l, \quad (20.3)$$

где $E_{1\text{ см}}^{1\%}$ - «удельный коэффициент поглощения» (правильнее его следовало бы называть «удельным коэффициентом погашения» или «удельным коэффициентом экстинкции»); w - концентрация раствора, выраженная в граммах растворенного вещества, содержащихся в 100 мл раствора; l - толщина поглощающего слоя, см.

Таблица 20.6. Собственное (характеристическое) поглощение некоторых неорганических ионов (указаны не все полосы поглощения каждого иона)

Ион	λ_{max} , нм	ϵ_{max} моль ⁻¹ • л • см ⁻¹	Ион	λ_{max} , нм	ϵ_{max} моль ⁻¹ • л • см ⁻¹
Cl ⁻	181	10 000	NO ₂ ⁻	210	5380
Br ⁻	199,5 190	11 000 12 000	NO ₃ ⁻	193,6	8800
I ⁻	226	12 600	N ₂ O ₂ ²⁻	248	4000
O ²⁻	194 187	12 600 5000	Cr ₂ O ₇ ²⁻	440	~3000
S ²⁻	230	8000	MnO ₄ (pH < 1)	528 310 225	~2000 ~1500 >3000

S_2 O_3^{2-}	220	4000			

Таблица 20.7. Собственное (характеристическое) поглощение некоторых хромофоров

Хромофор	$\lambda_{\max}$, нм	$\epsilon_{\max}$ моль ⁻¹ • л • см ⁻¹
C=C	180	10 000
C=C-C=C	220	20 000
C=C-C=O	240	15 000
C=S	240	10 000
C ₆ H ₆ (бензол)	200	7000
C ₁₀ H ₈ (нафталин)	275	5000

Оптическая плотность, коэффициенты поглощения и погашения зависят от природы поглощающего вещества и растворителя, длины волны поглощаемого света, температуры.

В качественном анализе при характеристике данного вещества определяют длину волны максимума (или минимума) в спектре поглощения.

Для этого записывают на спектрофотометре УВИ спектр поглощения анализируемого раствора и сравнивают полученный спектр с известным спектром соединения, которое предположительно может присутствовать в анализируемом растворе. Обычно этот способ используют для подтверждения присутствия открываемого компонента, например, для подтверждения подлинности фармакологически активного вещества, входящего в состав лекарственного препарата, подлежащего аналитическому контролю. Как правило, в таких случаях требуется дополнительная идентификация открываемого компонента другими независимыми методами, например, характерными аналитическими реакциями.

Кроме оптической плотности используют также величину *пропускания* (*светопропускания*) T , которую измеряют либо в процентах от интенсивности падающего излучения I_0 :

$$T = (I/I_0) \cdot 100\%,$$

либо в долях I_0 :

$$T' = I/I_0.$$

Нетрудно показать, что оптическая плотность A и пропускание T (или T') связаны соотношениями

$$A = 2 - \lg T \text{ и } A = -\lg T'.$$

Обычно спектрофотометрические измерения проводят в таких условиях, когда оптическая плотность исследуемого раствора лежит в пределах $A = 0,2-0,8$, так как именно при таких значениях оптической плотности достигается минимальная ошибка спектрофотометрических измерений.

Молекулярный абсорбционный спектральный анализ - фармакопейный метод и используется очень часто в качественном и количественном анализе многих лечебных препаратов - как субстанций, так и лекарственных форм.

Опубликованы различные справочники, каталоги, атласы, содержащие характеристики собственных полос поглощения в УВИ спектрах поглощения неорганических и органических соединений.

20.2.4. Инфракрасная спектроскопия

Методы колебательной спектроскопии - инфракрасной (ИК) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света широко применяются в качественном и количественном анализе жидких, твердых и газообразных фаз. Каждое соединение имеет свой собственный, индивидуальный, специфичный ИК-спектр поглощения, отличающийся от ИК-спектра поглощения любого другого соединения. Нет двух таких различных веществ, которые имели бы одинаковые ИК-спектры поглощения во всем спектральном ИК-диапазоне. Если ИК-спектры поглощения двух или нескольких изучаемых объектов полностью совпадают, то это означает, что данные объекты представляют собой одно и то же вещество (одну и ту же форму соединения). Если же ИК-спектры поглощения двух изучаемых образцов различны, то можно сделать однозначный вывод о том, что эти образцы - различные вещества (разные соединения и/или неодинаковые фазовые состояния одного соединения).

Одно и то же соединение в разных фазовых состояниях (неодинаковые кристаллические модификации, кристаллическая и аморфная формы, жидкая или газовая фазы), различные изомеры соединения (кроме оптических изомеров) имеют неодинаковые, хотя и сходные, ИК-спектры поглощения. Только оптические изомеры одного и того же соединения обладают тождественными ИК-спектрами поглощения.

Иногда ИК-спектры поглощения называют «отпечатками пальцев» данного вещества, усматривая аналогию в том, что как нет разных людей, имеющих одинаковые отпечатки пальцев, так нет и разных веществ, имеющих одинаковые ИК-спектры поглощения. Раньше областью «отпечатков пальцев» иногда считали только спектральный интервал от ~ 700 до $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$; в настоящее время такой подход устарел в связи с прогрессом ИК-спектроскопии. К области «отпечатков пальцев» относят уже более широкий ИК-спектральный диапазон от ~ 200 до $\sim 4000 \text{ см}^{-1}$ или от 400 до 4000 см^{-1} .

Учитывая, что ИК-спектроскопия получила большое распространение при идентификации различных соединений, для подтверждения подлинности фармакологически активных веществ и других компонентов лекарственных средств (ИК-спектроскопия - фармакопейный метод), в данном разделе этот оптический метод рассматривается несколько более подробно (хотя в целом и очень кратко) по сравнению с другими физическими и физико-химическими методами, используемыми в качественном анализе.

Колебательная спектроскопия применяется в современной физике, химии, фармации, в технике. Во второй половине XX столетия сложился целый раздел науки -

спектроскопия, включающий разнообразные аспекты использования спектральных методов исследования и анализа для решения химических задач. В химии особенно широко распространены методы ИК-спектроскопии, что обусловлено двумя причинами. Во-первых, применение методов ИК-спектроскопии (часто - в сочетании с методами спектроскопии КР) помогает решать многочисленные задачи структурного или аналитического характера. Во-вторых, в последние десятилетия стали доступными ИК-спектрофотометры, выпускаемые промышленностью различных стран, относительно несложные в обращении и удобные для проведения спектральных измерений. С начала 70-х годов XX столетия увеличивается и число промышленных спектрометров для получения спектров КР с использованием лазерных источников возбуждения спектров.

Наиболее полную информацию качественного и количественного характера дает одновременное использование методов ИК и КР-спектроскопии при изучении одного и того же объекта.

Понятие о теоретических основах метода. В ИК-спектроскопии традиционно принято измерять длину волны ИК-излучения в микронах (мкм, μ), а волновое число - в обратных сантиметрах (см^{-1}). На практике обычно волновые числа называют «частотами» (например, «частота 1600 см^{-1} » вместо правильного «волновое число 1600 см^{-1} »).

Эта распространенная неточность терминологии обычно не приводит к недоразумениям, поскольку ясно, о чем идет речь.

Как уже отмечалось в начале раздела 20.2, в настоящее время под ИК-лучами подразумевают электромагнитное излучение с длиной волны от $0,76$ до ~ 1000 микрон, причем длинноволновая граница ИК-области указывается довольно условно (в одних случаях - это 1500ц , в других - 1000ц или даже еще меньше). Обычно участок ИК-спектра принято делить (см. выше табл. 20.1) на три области: ближнюю (от $0,76$ до 2ц , или, что то же самое, от $\sim 13\,000$ до 5000 см^{-1}), среднюю (от 2 до 25ц , или от $5\,000$ до 400 см^{-1}) и дальнюю (от 25 до 1000ц , или от 400 до 10 см^{-1}), причем граница между средней и дальней областями ИК-спектра также несколько условна: нередко под средней областью ИК-спектра подразумевается область от 2 до 15ц , а не от 2 до 25ц .

Для получения ИК-спектров поглощения (пропускания - *синоним*) ИК-лучи пропускают через исследуемую поглощающую среду (образец), которая может представлять собой жидкость, газ, пленку, кристалл, суспензию и т.д., и затем сравнивают интенсивность падающего и прошедшего через образец излучения, используя основной закон светопоглощения.

Рассмотрим кратко природу (происхождение) ИК-спектров поглощения. Вначале разберем этот вопрос применительно к простейшему случаю - частицам, состоящим только из двух атомов - двухатомным молекулам (атомы и одноатомные ионы не дают ИК-спектров поглощения), а затем по аналогии со спектрами двухатомных молекул охарактеризуем ИК-спектры поглощения многоатомных молекул и ионов, состоящих из трех или большего числа атомов.

Молекулы и ионы в общем случае обладают поступательной, электронной, колебательной и вращательной энергией (внутренняя энергия ядер здесь не рассматривается). Поступательная энергия - это энергия поступательного движения молекулы в пространстве как единого целого. Электронная энергия - это энергия электронов в атомах, составляющих молекулу или ион. Колебательная энергия - это энергия колебательных движений ядер атомов, составляющих молекулу или ион, около положений равновесия. Вращательная энергия - это энергия вращательных движений молекулы или иона в пространстве как единого целого. Электронная, колебательная и вращательная энергии изменяются не непрерывно, а дискретно, квантами, как говорят, «квантуется».

Так, колебательная энергия $E_{\text{кол}}$ двухатомной молекулы АВ, состоящей из двух атомов А и В, в фиксированном электронном состоянии в большинстве случаев с удовлетворительной точностью описывается выражением (20.4):

$$E_{\text{кол}} = hc\omega_e(v + 1/2) - hc\omega_e x_e(v + 1/2)^2 + hc\omega_e y_e(v + 1/2)^3 + \dots, \quad (20.4)$$

где h - универсальная постоянная Планка; c - скорость света; ω_e - колебательная постоянная; $\omega_e x_e, \omega_e y_e, \omega_e z_e$ и т.д. - коэффициенты

ангармоничности; v - колебательное квантовое число, которое может принимать значения $0, 1, 2, \dots, v_{\text{max}}$ (v_{max} - максимальное значение колебательного квантового числа, возможное для молекулы АВ в данном электронном состоянии). Обычно

$$\omega_e \gg \omega_e x_e \gg \omega_e y_e \gg \omega_e z_e \text{ и т.д.}$$

Если принять $\omega_e x_e = 0, \omega_e y_e = 0, \omega_e z_e = 0$ и т.д., то выражение (20.4)

переходит в уравнение (20.5):

$$E_{\text{кол}} = hc\omega_e(v + 1/2). \quad (20.5)$$

Формула (20.5) соответствует так называемому *гармоническому приближению* при рассмотрении колебаний и колебательных спектров двухатомных молекул.

Чисто колебательные спектры поглощения возникают при изменении только колебательной энергии, т.е. при энергетическом переходе молекулы из квантового состояния с меньшим значением v в квантовое состояние с более высоким значением v за счет поглощения, например, энергии кванта $h\nu$ падающего излучения, где ν - частота колебаний поглощаемого света.

Возникновение чисто колебательных спектров КР также обусловлено изменением только колебательной энергии молекул в результате их взаимодействия с падающим излучением, хотя механизм такого взаимодействия иной. Следовательно, изучая колебательные спектры поглощения или колебательные спектры КР, можно определить расстояния между уровнями колебательной энергии с различными колебательными квантовыми числами, а также колебательную постоянную и коэффициенты ангармоничности молекулы или иона. Согласно так называемым *правилам отбора* чисто колебательные переходы *разрешены* (могут наблюдаться) в ИК-спектрах поглощения только для двухатомных *гетероядерных* молекул (т.е. состоящих из разных атомов А и В), имеющих отличный от нуля постоянный дипольный момент. В спектрах КР разрешены (могут наблюдаться) чисто колебательные переходы как для гетероядерных, так и для *гомоядерных* (состоящих из одинаковых атомов) двухатомных молекул.

Энергетические переходы с нулевого колебательного квантового уровня ($v = 0$) на первый уровень ($v = 1$) называют *основными*, а соответствующие частоты - *основными*

колебательными частотами. Переходы с нулевого уровня ($v = 0$) на уровни с $v = 2, 3, 4$ и т.д. называют *обертонами*. В чисто колебательных спектрах поглощения интенсивность основного перехода обычно во много раз больше интенсивности обертонов.

При *классическом* рассмотрении (т.е. при рассмотрении в рамках классической, а не квантовой теории) в гармоническом приближении основной частоте колебательного перехода соответствует частота *гармонических колебаний* атомов А и В молекулы АВ, т.е. их периодических смещений из положения равновесия (периодическое растяжение и сжатие связи А-В). Эта частота равна

$$\nu = (1/2\pi)(k/\mu)^{1/2}, \quad (20.6)$$

где k - *силовая постоянная (силовая константа)* данной молекулы

$\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ - ее приведенная масса; m_A и m_B - массы атомов А и В соответственно.

Силовая постоянная характеризует упругость связи АВ (ее способность противодействовать растяжению или сжатию при малых отклонениях атомов от положений равновесия) и, как можно показать, численно равна силе, деформирующей (растягивающей или сжимающей) связь на единицу длины.

Для двухатомной молекулы имеется, как следует из формулы (20.6), только одна частота ν основного колебания, т.е. имеется, как говорят, только одна *колебательная степень свободы* $n = 1$. *Многоатомная* молекула, состоящая из N атомов, имеет уже не одну, а $n = 3N - 6$ (нелинейная молекула) или $n = 3N - 5$ (линейная молекула) колебательных степеней свободы. В соответствии с этим колебательная энергия любой многоатомной молекулы может быть описана многочленом (по аналогии с выражением (20.5) для двухатомной молекулы) в виде (20.7):

$$E_{\text{кол}} = hc \sum_i \omega_i (v_i + 1/2) + hc \sum_{i,j} x_{ij} (v_i + 1/2)(v_j + 1/2), \quad (20.7)$$

если не учитывать члены более высоких степеней относительно $(v_i + 1/2)$ и $(v_j + 1/2)$. В формуле (20.7) $v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}$ (v_{3N-5} для

линейной молекулы) - колебательные квантовые числа; ω_i - собственные частоты, выраженные в единицах волновых чисел и имеющие смысл, аналогичный

смыслу колебательной постоянной ω_e двухатомной молекулы; x_{ij} - коэффициенты ангармоничности; i и j изменяются от 1 до $3N - 6$ (нелинейная молекула) или до $3N - 5$ (линейная молекула). Каждому колебательному квантовому числу соответствует набор различных энергетических колебательных квантовых уровней с

$v_i = 1, 2, \dots, v_{i\text{max}}$, где $v_{i\text{max}}$ - максимально возможное значение v_i для данной молекулы. Колебательная энергия, как следует из

формулы (20.7), отлична от нуля даже при абсолютном нуле, когда все колебательные квантовые числа равны нулю.

При возникновении чисто колебательных спектров поглощения каждому переходу с

уровня $v_i = 0$ на уровень $v_i = 1$ отвечают *основные переходы*, а соответствующие частоты являются *основными* колебательными частотами. Возможны и *обертоны* (переходы с уровня $v = 0$ на уровни $v_i = 2, 3, 4$ и т.д.), а также *составные переходы*, когда одновременно меняются несколько колебательных квантовых чисел. Таким образом, чисто колебательный спектр поглощения многоатомной молекулы сложнее чисто колебательного спектра двухатомной молекулы. Наиболее интенсивные полосы поглощения соответствуют основным переходам. Частоты, относящиеся к основным переходам, могут при определенных условиях наблюдаться и в спектрах КР.

Энергия *основных* колебательных переходов и первых обертонов соответствует энергии ИК-области спектра, поэтому частоты основных переходов и первых обертонов могут наблюдаться в ИК-спектрах поглощения.

В *гармоническом приближении* принимают, что в выражении (20.7) все $x_{ij} = 0$. Тогда колебательная энергия будет описываться уравнением (20.8):

$$E_{\text{кол}} = hc \sum_i \omega_i (v_i + 1/2). \quad (20.8)$$

В этом приближении частоте ω_i каждого основного перехода соответствует частота ν_i *гармонических колебаний* молекулы, при которых все атомы гармонически колеблются около положений равновесия. Всего имеется $3N - 6$ (нелинейные молекулы) или $3N - 5$ (линейные молекулы) *гармонических колебаний* и различных *основных колебательных частот* (собственных частот) молекулы.

Для двухатомной молекулы, обладающей только одной связью, имеется только одна силовая константа, определяемая соотношением (20.6). Для многоатомной молекулы, обладающей несколькими связями и различными межсвязевыми углами, имеется значительно большее число силовых констант, которые в совокупности описывают силовое поле молекулы.

Можно показать, что сложные колебательные движения атомов в многоатомных молекулах и ионах распадаются на $3N - 6$ или $3N - 5$ независимых гармонических осцилляторов - на *нормальные колебания*, каждому из которых соответствует

своя *основная колебательная частота* $\nu_i/c = \omega_i$ (или *частота нормальных колебаний*). При каждом нормальном колебании все атомы в колеблющейся молекуле (а неколеблющихся молекул не бывает) *одновременно* проходят через положения равновесия, так что центр масс колеблющейся молекулы не изменяет своего положения в пространстве.

В соответствии с *правилами отбора* в колебательных спектрах поглощения активны (могут наблюдаться) частоты только тех колебаний, при которых меняется дипольный момент молекулы, тогда как в чисто колебательных спектрах КР активны частоты только таких колебаний, при которых меняется поляризуемость молекулы (упрощенно говоря - способность к деформации ее электронного облака под действием внешнего электрического поля). Таким образом, колебательные ИК- и КР-спектры взаимно дополняют друг друга.

Каждое нормальное колебание характеризуется *частотой* и *формой*. Как уже отмечалось, многоатомная молекула имеет $3N - 6$ (или $3N - 5$) основных колебательных частот, из которых не обязательно все могут оказаться активными в спектрах ИК или КР.

Форма колебания определяется амплитудами колебаний всех атомов с данной частотой, т.е. в конечном счете изменением длины связей и межсвязевых углов при нормальном колебании. Если при колебании молекулы изменяется (растягивается или сжимается) какая-либо связь (или связи), то такое колебание называется *валентным*. Число валентных колебаний равно числу связей в молекуле. Если при колебании меняется межсвязевой угол (или углы), то такое колебание называется *деформационным*. Однако чисто валентные или чисто деформационные колебания встречаются только у линейных или же у высокосимметричных (октаэдр, тетраэдр, квадрат и т.п.) нелинейных молекул и ионов. В большинстве случаев колебания многоатомных молекул, ионов являются *смешанными валентно-деформационными*

колебаниями, когда одновременно меняются и длины связей, и межсвязевые углы.

Если частоты основных колебаний можно измерить экспериментально в спектрах ИК и КР, то формы колебаний обычно получают в результате довольно сложных расчетов.

Проиллюстрируем сказанное несколькими простыми примерами, характеризующими формы колебаний. В этих примерах знак плюс или минус означает соответственно увеличение или уменьшение связи либо угла.

а) *Тиоцианат-ион* SCN^- имеет линейное строение, две связи CN и CS и два линейных валентных колебания, частоты которых можно условно обозначить $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{CS})$ соответственно.

В табл. 20.8 даны рассчитанные формы колебаний (относительные изменения длин связей при каждом колебании). Это чисто валентные колебания, при которых ион остается линейным.

Таблица 20.8. Формы нормальных валентных колебаний иона SCN^-

Частота, см^{-1}	Формы колебаний	
	ΔCS	ΔCN
$\nu(\text{CN}) = 2046$	-0,60	1
$\nu(\text{CS}) = 748$	1	0,14

В первом колебании с частотой $\nu(\text{CN})$ связь CS периодически сжимается и растягивается на 0,60 относительных единиц, а связь CN - одновременно растягивается и сжимается на одну относительную единицу. В колебании с частотой $\nu(\text{CS})$ обе связи периодически растягиваются и сжимаются, но в разной степени. Колебание с частотой 2046 см^{-1} не является валентным колебанием только связи CN, так как при этом существенно изменяется и связь CS. Второе колебание - это преимущественно валентное колебание связи CS, так как связь CN изменяется значительно меньше, чем связь CS.

б) *Борогидрид-ион* BH_4^- . Имеет тетраэдрическое строение. Характеристики только двух колебаний этого иона представлены в табл. 20.9.

Таблица 20.9. Формы нормальных колебаний (только двух) иона BH_4^-

Частота, см^{-1}	ΔBH	ΔHBN
$\nu(\text{BH}) = 2244$	1,10	-0,26
$\sigma(\text{BH}_4) = 1080$	0,04	1,41

В табл. 20.9 колебание с частотой 2244 см^{-1} - преимущественно валентное; в нем в основном изменяются связи BH , однако и вклад изменений углов HBN все же заметен. Колебание с частотой 1080 см^{-1} - практически деформационное; в нем изменяются углы HBN , тогда как связи BH практически не меняются.

Частоты валентных и деформационных колебаний нередко обозначают греческими

буквами ν и δ соответственно с различными индексами,

например: $\nu_s(\text{NH})$ - частота симметричных валент-

ных колебаний связей NH ; $\nu_{as}(\text{SO})$ - частота антисимметричных

валентных колебаний связей SO ; $\delta(\text{H}_2\text{O})$ - частота деформационных

колебаний молекул воды и т.д. Существуют почти общепринятые символы для обозначения частот специфичных по форме деформационных колебаний молекул,

например: $\omega(\text{CH}_2)$, $\rho(\text{CH}_2)$, $\tau(\text{CH}_2)$ - частоты соответственно веерных, маятниковых, крутильных деформационных колебаний метиленовой группы CH_2 .

Два разных по форме колебания, совершающиеся со строго одинаковой частотой, называются *дважды вырожденными* колебаниями (соответствующие частоты - *дважды вырожденными частотами*) и обозначаются символами e или E (от немецкого *entarten* - вырождаться). Три разных по форме колебания, совершающиеся со строго одинаковой частотой, называются *трижды вырожденными* колебаниями (соответствующие частоты - *трижды вырожденными частотами*) и обозначаются символами f или F . Четырежды, пятикратно и т.д. вырожденных колебаний и колебательных частот у молекул не бывает.

При применении ИК-спектроскопии в качественном анализе часто используют *концепцию характеристических частот*. В соответствии с уравнением (20.6) единственная основная колебательная частота двухатомной молекулы есть функция силовой постоянной k и масс обоих атомов. Можно показать, что каждая собственная частота многоатомной молекулы есть также некоторая функция

(20.9)

$$\omega_i = f(M, K, R, \varphi) \quad (20.9)$$

совокупности масс атомов M , образующих молекулу, силовых констант K , межъядерных расстояний R , межсвязевых (и некоторых других) углов φ .

Таким образом, при изменении любого геометрического параметра в молекуле или ее силовых констант основные частоты также

должны меняться. Однако существуют многие устойчивые группировки атомов (например, CH_3 , CH_2 , CN , NH_2 , NO_2 , ионы NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} и т.д.), строение которых меняется сравнительно мало в разных молекулах, содержащих эти группировки.

Оказывается, что имеются такие частоты ω_i , которые зависят в основном от

$$M, K, R, \varphi,$$

совокупностей параметров, присущих только данной группировке, причем и вид функций (20.9) также мало меняется при переходе от одной молекулы к другой, содержащей ту же группировку атомов. Ясно, что при этом значение частоты

$$\omega_i$$

также мало меняется. В таком случае говорят о

$$\omega_i$$

существовании *характеристической* частоты ω_i , т.е. частоты, характерной для нормального колебания определенной формы данной группировки атомов. Понятно, что

$$\omega_i$$

частота ω_i только случайно может *точно* совпасть для двух или нескольких различных молекул, поскольку параметры, определяющие строение данной группировки атомов в разных молекулах, будут также различными (хотя, может быть, и не сильно), как несколько различен и вид функции (20.9). Поэтому характеристические частоты образуют некоторый *интервал*, более или менее узкий в каждом конкретном случае. Так, например, в спектрах всех солей аммония, включающих ион NH_4^+ , всегда присутствует интенсивная полоса деформационных колебаний углов H-N-H в сравнительно узком интервале около 1400 см^{-1} ; в спектрах неорганических сульфатов - полосы поглощения валентных колебаний сульфат-иона около 1100 см^{-1} и т.д.

Концепция характеристических частот получила широкое распространение, принесла и продолжает приносить большую пользу в анализе.

В табл. 20.10 приведены в качестве примера интервалы для некоторых групповых характеристических частот.

Представлениями теории малых колебаний можно пользоваться и при изучении спектров кристаллов, имеющих «островное» строение. Однако при более строгих количественных исследованиях спектров кристаллов необходимо учитывать особенности их строения, что приводит к *качественно* иному подходу в описании колебаний и силовых полей кристаллов, который здесь не рассматривается.

В интервале $\sim 400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ изучены ИК-спектры поглощения практически всех известных неорганических и органических соединений.

Таблица 20.10. Интервалы характеристических частот (см^{-1}) некоторых групп атомов, связей, ионов (вал. кол. и деф. кол. - валентные и деформационные колебания соответственно)

Группа атомов или связь	Частота, см^{-1}	Отнесение
H_2O кристаллизационная, внутрисферная	$\sim 3000-3600$ $\sim 1580-1640$	$\nu(\text{OH})$, вал. кол. связей OH $\delta(\text{H}_2\text{O})$, деф. кол. НОН
OH^- в неорганических соединениях	$\sim 3000-3600$ $\sim 700-1000$	$\nu(\text{OH})$, вал. кол. $\delta(\text{MOH})$, деф. кол. металл-гидроксогруппа
H_3O^+	$\sim 2100-2120$ $\sim 2470-3380$ $\sim 950-1200$ $\sim 1670-1750$	$\nu(\text{OH})$, вал. кол. связей OH $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$, деф. кол. НОН
—OH спирты, фенолы	$\sim 3590-3650$ $\sim 3450-3670$	$\nu(\text{OH})$, вал. кол. $\nu(\text{OH})$, вал. кол. групп, участвующих в водородных связях
ОН (группа COOH)	$\sim 2500-2700$	$\nu(\text{OH})$, вал. кол.
C—H Алканы Алкины Ароматические Альдегиды	$\sim 2850-2960$ ~ 3300 ~ 3030 $\sim 2820-2900$	$\nu(\text{CH})$, вал. кол.
NH Амины Амиды Соли аминов	$\sim 3300-3500$ $\sim 3140-3320$ $\sim 3030-3130$	$\nu(\text{NH})$, вал. кол.
NH_4^+	$\sim 3000-3300$ $\sim 1400-1450$	$\nu(\text{NH})$, вал. кол. $\delta(\text{NH}_4^+)$, деф. кол.
SH в органических соединениях	$\sim 2550-2600$	$\nu(\text{SH})$, вал. кол.
C=C	$\sim 1620-1680$	$\nu(\text{C}=\text{C})$, вал. кол.
C $\equiv$ C	$\sim 2190-2260$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, вал. кол.
C—N, амины	$\sim 1250-1350$	$\nu(\text{C}-\text{N})$, вал. кол.
C=N, органические соединения	$\sim 1630-1680$	$\nu(\text{C}=\text{N})$, вал. кол.

Окончание табл. 20.10

Группа атомов или связь	Частота, см ⁻¹	Отнесение
C≡N, органические соединения	~2220–2270	ν(C≡N), вал. кол.
C—O	~1060–1150	ν(C—O), вал. кол.
C=O	~1690–1780	ν(C=O), вал. кол.
C=S	~1050–1200	ν(C=S), вал. кол.
M—O (M — атом переходного металла)	~800–1050	ν(MO), вал. кол. двойных связей металл-кислород
O—O, пероксиды	~790–900	ν(OO), вал. кол. связей O—O
SCN ⁻	~2050–2070 ~750	ν(CN), вал. кол. ν(CS), вал. кол.
M—NCS (M — атом металла-комплексообразователя)	~800	ν(CS), вал. кол.
M—SCN	~700	ν(CS), вал. кол.
SeCN ⁻	~2050–2070 ~550–560	ν(CN), вал. кол. ν(CSe), вал. кол.
M—NCSe	~600–620	ν(CSe), вал. кол.
M—SeCN	~520–540	ν(CSe), вал. кол.
CN ⁻	~2080	ν(CN), вал. кол.
M—CN, цианидные комплексы	~2120–2190	ν(CN), вал. кол.
[Fe(CN) ₆] ⁴⁺ , ферроцианид-ион	~2030–2080 ~580–590	ν(CN), вал. кол. ν(FeC), вал. кол.
[Fe(CN) ₆] ³⁻ , феррицианид-ион	~2110–2130 ~510	ν(CN), вал. кол. ν(FeC), вал. кол.

На основании этих исследований установлены интервалы групповых характеристических частот для большинства групп атомов и связей. Изданы многочисленные таблицы характеристических частот, опубликованы обзоры, монографии, атласы, справочники, каталоги по ИК-спектрам поглощения. Очень хорошая подборка рисунков ИК-спектров поглощения (Infrared Reference Spectra) субстанций лекарственных препаратов имеется в Британской Фармакопее (British Pharmacopoeia 1993. Volume I. London: HMSO), а также в дополне-

ниях к ней. ИК-спектры поглощения около 900 неорганических соединений в широкой области (45–3800 см⁻¹) приведены и охарактеризованы в атласе Р.А. Никвиста и Р.О. Кагела (Richard A. Nyquist, Ronald O. Kagel. Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800–45 см⁻¹). Academic Press. New York and London, 1971).

Идентификация некоторых молекул, катионов и анионов по ИК-спектрам поглощения. Двухатомные и многоатомные молекулы, катионы и анионы имеют собственные внутренние основные колебательные частоты, число которых, как уже отмечалось, равно $3N - 6$ (нелинейные молекулы и ионы) или $3N - 5$ (линейные молекулы и ионы), где N - число атомов в молекуле или в ионе. Эти частоты не остаются строго неизменными при переходе от одного соединения, содержащего данный ион, к другому соединению, содержащему тот же самый ион. Изменения внутренних колебательных частот иона под влиянием других ионов или нейтральных частиц (например, молекул

кристаллизационной воды) в целом невелики (до нескольких десятков обратных сантиметров), так что они (частоты) образуют некоторые интервалы характеристических частот, проявляющихся в ИК-спектрах поглощения в виде интервалов характеристических полос, присущих каждому иону. Эти полосы могут несколько смещаться, расщепляться, изменять свою форму (контур) под влиянием различных, в целом достаточно хорошо изученных, причин, которые здесь подробно не рассматриваются.

Идентификацию соответствующих молекул, катионов и анионов можно проводить по их характеристическим полосам в ИК-спектрах поглощения. Поскольку спектр каждого соединения специфичен, то *предпочтительно идентифицировать соединение не только по некоторым характеристическим полосам* (хотя это возможно и широко практикуется), но и *по всему ИК-спектру поглощения данного соединения в области 400-4000 см⁻¹ или (что еще лучше для неорганических веществ) 200-4000 см⁻¹*. Для этого необходимо располагать ИК-спектром эталонного (стандартного) образца данного соединения. Сравнивая спектры эталонного образца и анализируемого объекта, можно сделать вывод о том, содержится или не содержится данное соединение в анализируемом объекте.

ИК-спектры поглощения неорганических солей и комплексных соединений с неорганическими лигандами обычно проще спектров органических соединений (содержат меньшее число полос), поэтому неорганические и координационные соединения значительно легче идентифицируются методами ИК-спектроскопии, чем органические.

Особенно перспективно применение ИК-спектроскопии для определения подлинности не только лекарственных субстанций, но и компонентов в различных лекарственных формах. При этом *не требуется* выделять отдельные составляющие лекарственной формы.

Если, например, в качестве лекарственной формы анализируются таблетки, то можно, растерев таблетку в порошок и записав ИК-спектр поглощения растертой массы, идентифицировать по ИК-спектру не только фармакологически активное вещество, но и большинство других компонентов таблетки (вспомогательных веществ и наполнителей), поскольку все они, за редкими исключениями, имеют свои характеристические полосы в обычной рабочей области ИК-спектра поглощения (400-4000 см⁻¹).

Некоторые общие особенности ИК-спектров поглощения соединений.

1. В большинстве случаев анионы (например: CN⁻, SCN⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻ и др.) в водных растворах их солей с катионами щелочных металлов имеют наиболее простой спектр (по сравнению со спектрами кристаллических солей с тем же анионом), который часто условно принимают за спектр «изолированного» иона.

Сложные катионы (например: H₃O⁺, NH₄⁺, [N(CH₃)₄]⁺, [P(C₆H₅)₄]⁺, UO₂²⁺ и др.) имеют наиболее простой спектр в растворах их перхлоратных или нитратных солей, поскольку анионы ClO₄⁻ и NO₃⁻ не склонны образовывать комплексы с катионами в растворах и, следовательно, не искажают геометрию и колебательные частоты этих катионов. Экспериментально спектры анионов и сложных катионов получают обычно двумя методами - ИК и КР, которые взаимно дополняют друг друга.

2. Спектры кристаллических солей, содержащих данный анион, как правило, сложнее спектра аниона в водном растворе: наблюдается расщепление полос вырожденных колебаний, проявление частот, теоретически неактивных в ИК-поглощении для «изолированного» аниона, смещение полос в ту или иную сторону ИК-спектра. Усложнение спектров анионов объясняется в каждом конкретном случае спецификой строения кристаллических решеток разных солей, искажением геометрии анионов вследствие несимметричных взаимодействий в кристалле и некоторыми другими причинами, которые хорошо изучены и описаны в оригинальной и монографической научной литературе.

В подобных случаях говорят, что усложнение спектра обусловлено «влиянием кристаллического состояния».

Точно так же катионы имеют в кристаллическом состоянии (в кристаллах солей, оснований) более сложные спектры, чем в растворах.

3. Спектры анионов в кристаллических солях с катионами щелочных металлов и аммония наименее сложны (приближаются к спектрам «изолированных» ионов) по сравнению со спектрами кристаллических солей тех же анионов с катионами других металлов. Во многих случаях такими же простыми спектрами обладают и соли катионов редкоземельных металлов, индия(III), часто образующих ионные соединения с анионами.

Спектры солей щелочно-земельных металлов несколько сложнее спектров солей щелочных металлов с теми же анионами.

Анионы, находящиеся *во внешней сфере* координационных соединений металлов, имеют спектры, близкие к спектрам «изолированных» анионов.

4. Наиболее сложны спектры анионов, входящих в качестве лигандов во внутреннюю координационную сферу комплексов металлов, особенно - для кристаллического состояния веществ. Объясняется это следующими основными причинами. Во-первых, геометрия (геометрическая конфигурация) таких анионов-лигандов сильно искажена по сравнению с геометрией «изолированного» аниона, что проявляется в усложнении спектра аниона (даже и для раствора комплекса). Во-вторых, комплекс может содержать не один, а несколько анионов-лигандов, что также усложняет колебательный спектр. В-третьих, сказывается и влияние кристаллического состояния на колебания комплексов.

По характеру усложнения спектра данного аниона по сравнению со спектрами солей щелочных металлов того же аниона можно делать вывод о том, находится ли рассматриваемый анион во внутренней или во внешней сфере комплекса.

5. Одноатомные катионы и анионы не имеют собственных внутренних колебательных частот. Частоты «внешних» колебаний катиона-анион и координационных связей металл-галоген (за исключением частот колебаний связей металл-фтор) лежат в длинноволновой области ИК-спектра ($-50-400\text{ см}^{-1}$). Они достаточно хорошо изучены, охарактеризованы в оригинальной и монографической научной литературе и используются для идентификации тех или иных химических связей.

Рассмотрим идентификацию некоторых конкретных молекул, катионов и анионов по их колебательным спектрам.

Молекулы воды и гидроксильные группы. Как известно, в неорганических и координационных соединениях могут присутствовать молекулы воды H_2O (например, кристаллизационная вода) и гидроксильные группы OH^- . Присутствие или отсутствие этих частиц можно установить на основании изучения ИК-спектров поглощения.

Молекулы воды и гидроксильные группы могут быть либо внешнесферными (в этом случае они не связаны непосредственно прочными связями через атом кислорода с катионом металла), либо внутрисферными (находиться во внутренней координационной сфере комплексов), т.е. непосредственно связанными через атом кислорода с атомом М металла (для простоты ниже заряды не указаны):



Характеристические частоты валентных колебаний связей ОН молекул воды и



гидроксильных групп лежат в интервале $\sim 3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, хотя может наблюдаться некоторое смещение этих частот в более длинноволновую область спектра, в зависимости от прочности часто образующихся водородных связей. Частоты внутренних деформационных колебаний молекул воды лежат обычно в интервале



$\sim 1580\text{--}1640\text{ см}^{-1}$. Гидроксильная



группа, естественно, не имеет частоты, поскольку уже нет



угла НОН. Частоты же деформационных колебаний лежат

в более длинноволновой области $\sim 700\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. В зависимости от природы атома металла М и прочности связи М-ОН эти частоты могут изменяться, оставаясь



приблизительно в указанном интервале. Частоты валентных колебаний гидроксильных групп (как внутрисферных, так и внешнесферных) часто выше частот



молекул воды, а соответствующие полосы поглощения нередко более узкие и резкие, чем полосы поглощения воды. Так, например, в ИК-спектрах поглощения твердых гидроксидов некоторых металлов проявляются интенсивные резкие полосы



, положение которых приводится в табл. 20.11.

Таблица 20.11. Частоты $\nu(\text{OH})$ некоторых гидроксидов металлов

Соединение	$\nu(\text{OH})$, см^{-1}	Соединение	$\nu(\text{OH})$, см^{-1}
LiOH	3678	Ca(OH) ₂	3644
LiOH • H ₂ O	3574	La(OH) ₃	3645
NaOH	3635	Y(OH) ₃	3610
LiOH • NaOH	3680; 3582	Pr(OH) ₃	3625
KOH	3600	Nd(OH) ₃	3625
2UOH • KOH	3678; 3648	Sm(OH) ₃	3628
Mg(OH) ₂	3698	Cd(OH) ₂	3630

Следовательно, спектроскопически однозначно можно различить группы и ОН⁻ по полосам деформационных колебаний лишь в тех случаях, когда соединение содержит

только молекулы воды или только гидроксильные группы: в первом случае в спектрах



должны иметься полосы

, во втором - эти полосы должны отсутство-

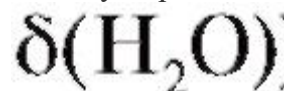


вать, однако наблюдаются полосы

малой или средней интен-

сивности.

При совместном присутствии молекул воды и гидроксильных групп можно обычно на основании изучения ИК-спектров поглощения с определенностью утверждать лишь о



присутствии воды в молекулярной форме (по полосам $\delta(\text{H}_2\text{O})$), но затруднительно делать

заклучения о том, присутствуют или же отсутствуют в соединении одновременно и гидроксильные группы, поскольку часто (но не всегда) невозможно различить полосы



молекул воды и гидро-



ксильных групп, а полосы

не всегда идентифицируются

однозначно.

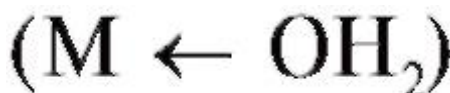
Обычно трудно также различить чисто спектроскопически внутрисферные и



внешнесферные молекулы воды, так как частоты



обоих типов воды четко не разделяются, полосы валентных



колебаний связей металл-кислород
идентифици-

редко

руются однозначно, а полосы внешних деформационных колебаний воды («либрационных колебаний») не настолько характеристичны, чтобы служить аналитическим признаком присутствия той или иной формы молекулярной воды. И хотя соответствующие утверждения нередки в оригинальной научной литературе, они на самом деле носят характер скорее более или менее обоснованных предположений, чем однозначных доказательств.

Катион гидроксония H_3C^+ . Наиболее интенсивные полосы поглощения этого катиона, имеющего пирамидальное строение, лежат в области ~ 1070 - 1175 , ~ 1600 - 1700 , ~ 2780 - 3560 см^{-1} . Например, четыре основные колебательные частоты катиона гидроксония, найденные в ИК-спектре поглощения кристаллической кислоты $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{PtCl}_6]$ (платинахлористоводородной кислоты, или гексахлороплатината(IV) гидроксония) равны:



частота симметричных валентных колебаний

= 3226, частота

антисимметричных дважды вырожденных валентных колебаний

$$\nu_{as}(\text{OH}) = 2825$$

, частота симметричных дефор-

мационных колебаний $\delta_s(\text{H}_3\text{O}^+) = 1070$ и частота дважды вырожден-

ных деформационных колебаний $\delta_e(\text{H}_3\text{O}^+) = 1695 \text{ см}^{-1}$ (табл. 20.12).

Таблица 20.12. Колебательные частоты катиона гидроксония некоторых кислот в твердом состоянии, см^{-1}

Кислота	$\nu_s(\text{OH})$	$\delta_s(\text{H}_3\text{O}^+)$	$\nu_{as}(\text{OH})$	$\delta_e(\text{H}_3\text{O}^+)$
$(\text{H}_3\text{O})\text{NO}_3$	2780	1135	2780	1680
$(\text{H}_3\text{O})\text{ClO}_4$	3280	1175	3100	1577
$(\text{H}_3\text{O})\text{SbCl}_6$	3560	1095	3510	1600
$(\text{H}_3\text{O})_2\text{PtCl}_6$	3226	1070	2885	1695
$(\text{H}_3\text{O})\text{F} (-195^\circ\text{C})$	3150	1150	2468	1705
$(\text{H}_3\text{O})\text{Cl} (-195^\circ\text{C})$	3235	1150	2590	1700
$(\text{H}_3\text{O})\text{Br} (-195^\circ\text{C})$	3250	1150	2610	1705
$(\text{H}_3\text{O})\text{I} (-195^\circ\text{C})$	3350	1160	2635	1705; 1640

Иногда наблюдаются также полосы поглощения умеренной интенсивности около $2100\text{-}2120 \text{ см}^{-1}$.

Все полосы, за исключением полос в области $1600\text{-}1700 \text{ см}^{-1}$, довольно широкие и не всегда обладают достаточно высокой интенсивностью. Полосы в области $\sim 1600\text{-}1700 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к дважды вырожденным деформационным колебаниям катиона



гидроксония, наиболее узкие и сравнительно интенсивны, хотя они почти всегда несколько шире и менее интенсивны, чем полосы



деформационных колебаний молекул воды, лежащие примерно в той же области ($\sim 1580\text{-}1640 \text{ см}^{-1}$). Это обстоятельство используют для идентификации ионов гидроксония и молекул кристаллизационной воды, когда соединение содержит одновременно и молекулы воды, и ионы гидроксония. В этих случаях в ИК-спектрах поглощения

В табл. 20.14 приведены в качестве примера значения этих частот для некоторых хорошо изученных комплексов циркония(IV) и гафния(IV).

Таблица 20.14. Частоты $\nu(\text{OO})$ некоторых пероксофторидов циркония и гафния (о.сл., ел., ср., и., о.и. - соответственно полосы (ИК) или линии (КР) очень слабой, слабой, средней интенсивности, интенсивные и очень интенсивные)

Соединение	$\nu(\text{OO}), \text{см}^{-1}$	
	Найдено в ИК-спектрах	Найдено в спектрах КР
$\text{ZrO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	870 о.сл.	867 о.и., 846 и.
$(\text{NH}_4)_3\text{Zr}_2\text{F}_7(\text{O}_2)_2$	862 о.сл., 840 о.сл.	
$\text{K}_3\text{Zr}_2\text{F}_7(\text{O}_2)_2$	845 о.сл.	861 ср., 840 о.и.
$(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_6(\text{OOH})$	844 ср.	837 о.и.
$(\text{ND}_4)_3\text{ZrF}_6(\text{OOD})$	845 ср.	
$\text{K}_2\text{ZrF}_5(\text{OOH})$	835 ср.	838 о.и.
$\text{K}_2\text{HfF}_5(\text{OOH})$	840 ср.	
$\text{K}_3\text{Zr}_3\text{F}_6(\text{H}_2\text{O}_2)_4\text{O}_4(\text{OH})$	860 ср.	849 о.и.
$(\text{NH}_4)_3\text{Zr}_3\text{F}_6(\text{H}_2\text{O}_2)_4\text{O}_4(\text{OH})$	860 ср.	850 о.и.
$(\text{NH}_4)_3\text{Hf}_3\text{F}_6(\text{H}_2\text{O}_2)_4\text{O}_4(\text{OH})$	860 ср.	850 о.и.

Частоты деформационных колебаний $\delta(\text{OOH})$ проявляются около 1100-1420 см^{-1} . Соответствующие полосы в спектрах обладают умеренной интенсивностью. В качестве примера можно указать частоты следующих соединений:

Соединение	$\nu(\text{OO}), \text{см}^{-1}$	$\delta(\text{OOH}), \text{см}^{-1}$
NH_4OOH	836	?
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{OOH})(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	820	1264
$\text{K}_4[\text{Co}_2(\text{OOH})(\text{CN})_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	787	1025

Катион аммония NH_4^+ . Этот тетраэдрический ион идентифицируется в ИК-спектрах поглощения по наличию интенсивной характеристической полосы деформационных колебаний $\delta(\text{NH}^+)$ около $\sim 1400\text{--}1450 \text{ см}^{-1}$ и интенсивной характеристической широкой сложной полосы валентных колебаний $\nu(\text{NH})$ в области $\sim 3000\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$ (табл. 20.15). Полоса $\nu(\text{NH})$ может частично перекрываться полосами поглощения молекул воды и гидроксильных групп, если они одновременно присутствуют в соединении. При отсутствии в аммонийной соли молекул воды и гидроксильных групп полоса $\nu(\text{NH})$ также определяется четко.

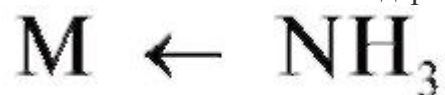
Таблица 20.15. Частоты валентных $\nu(\text{NH})$ и деформационных $\delta(\text{NH}_4^+)$ колебаний катиона аммония NH_4 , активные в ИК-спектрах некоторых аммонийных солей, см^{-1}

Соединение	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH}_4^+)$
NH_4Cl	3043, 3135	1403
NH_4Br	~3025, ~3120	1398
NH_4I	~3050	1385
NH_4NO_3	~3070, ~3260	
NH_4N_3	~2960, ~3125	1408
NH_4NaSO_4	~3030, ~3225	~1415
NH_4IO_3	~3045, ~3155	~1428
NH_4BF_4	~3340	~1435
NH_4PF_6	~3325	1430
$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$	~3100, ~3290	~1430
NH_4SnF_3	~3025, ~3190	1447
NH_4SnCl_3	~3200	1400
NH_4GaCl_4	~3030, ~3130	1402
NH_4AlF_4	~3120, ~3235	1430
NH_4VO_4	~2950, ~3190	~1420
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	~3030, ~3220	1409
$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$	~3010, ~3200	~1400, ~1420, ~1445
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	~3000, ~3190	1406

Окончание табл. 20.15

Соединение	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH}_4^+)$
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	3314	1427
$(\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6$	~3300	1425
$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$	~3275	1420
$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$	~3070, ~3200	~1447
$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$	3245	1403
$(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$	~3040, 3180	1410
$(\text{NH}_4)_2\text{CdBr}_4$	~3190	1395
$(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3215	1405
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	~3085, ~3240	~1425
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	~3250	
$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$	~3075, ~3230	1430
$(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$	~3050, ~3225	1430
$(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$	~3050, ~3225	1430
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	~3210	1415

Аммиак в комплексных соединениях. Комплексные аммиакаты содержат



координированные через атом азота молекулы аммиака (где М - катион металла-комплексобразователя). В ИК-спектрах поглощения аммиачных комплексов металлов молекулам аммиака соответствуют характеристические полосы в следующих областях.

Частоты симметричных валент- $\nu_s(NH)$ и антисимметричных $\nu_{as}(NH)$

ных колебаний лежат в довольно широком интервале ($\sim 3100-3300\text{ см}^{-1}$). Значения этих частот заметно смещаются с изменением природы металла-комплексобразователя. Три частоты деформационных колебаний координированного аммиака - симметричных

$\delta_s(NH_3)$, $\delta_e(NH_3)$ дважды вырожденных и так называемых

маятниковых $\rho(NH_3)$ - приблизительно равны:

$$\delta_e(NH_3) \approx 1525 - 1650, \delta_s(NH_3) \approx 1200 - 1400 \text{ и } \rho(NH_3) \approx 650 - 980\text{ см}^{-1}.$$

Частоты $\rho(NH_3)$ закономерно изменяются с изменением природы металла-комплексобразователя. Чем прочнее координационная связь металл-аммиак, тем больше эти частоты. Так,

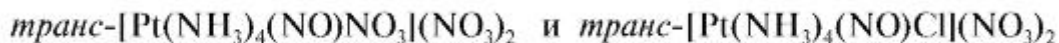
например, для аммиачных комплексов платины(II) эти частоты равны

$\rho(NH_3) \sim 750-890\text{ см}^{-1}$, тогда как для более прочных аммиач-

ных комплексов платины(IV) они имеют повышенные

значения: $\rho(NH_3) \sim 890-980\text{ см}^{-1}$. Эти значения частот маятниковых колебаний координированного аммиака иногда используют для определения степени окисления металла-комплексобразователя.

Так, например, в нитрозильных соединениях платины (т.е. в комплексах, содержащих нитрозогруппу NO) состава



имеется по одной нитрозогруппе NO, но было неизвестно, каков формальный заряд этой группы; возможны два случая: NO^+ и NO^- . В первом случае, очевидно, положительная степень окисления платины равна двум, во втором случае - четырем. Оба комплекса содержат координированный аммиак. На основании изучения ИК-спектров

поглощения комплексов было показано, что частоты $\rho(NH_3)$ для них

равны 912 и 910 см^{-1} соответственно, из чего следует, что платина в этих соединениях находится в состоянии окисления +4, а не +2, и что нитрозогруппа является формально отрицательно заряженной ацидогруппой NO^- . Частота валентных колебаний самой нитрозогруппы найдена равной 1765 и 1719 см^{-1} для первого и второго комплексов соответственно, т.е. связь азот-кислород здесь двойная: $\text{N}=\text{O}^-$.

Частоты $\delta_e(\text{NH}_3)$ и $\delta_s(\text{NH}_3)$ координированного аммиака меньше за-

висят от природы металла-комплексобразователя, чем частоты $\nu(\text{NH}_3)$.

Полосы валентных колебаний $\nu(\text{MN})$ связей металл-азот в спек-

трах аммиачных комплексов лежат обычно ниже $\sim 500 \text{ см}^{-1}$. Они сильно зависят от природы металла-комплексобразователя и обычно не относятся к аналитическим полосам.

Уранил-ион UO_2^{2+} , нептунильная NpO_2^{2+} , нептуноильная NpO_2^+ , осмильная OsO_2^{2+} группы. Уранил-катион UO_2^{2+} , который правильнее называть *уранильная группа*, а не уранил-ион (поскольку он практически никогда не образует чисто ионных связей), имеет линейное симметричное строение $[\text{O}=\text{U}=\text{O}]^{2+}$. Он играет роль металла-комплексобразователя во внутренней координационной сфере комплексов, образуя многочисленные *уранильные* соединения, например, цинкуранилацетат $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$, применяемый для открытия катионов натрия, как было описано ранее.

Уранильная группа имеет два валентных колебания - симметричное и антисимметричное. Частота $\nu_s(\text{UO}_2) \sim 790\text{-}900 \text{ см}^{-1}$ симметричных

валентных колебаний теоретически неактивна в ИК-спектрах поглощения (она активна в спектрах КР), хотя часто проявляется с очень малой интенсивностью вследствие влияния различных возмущающих факторов. Частота $\nu_{as}(\text{UO}_2)$ антисимметричных валентных колебаний активна в ИК-поглощении. Ей соответствует интенсивная, узкая, четкая полоса поглощения, обычно легко идентифицируемая в ИК-спектре в области $\sim 860\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$. По этой полосе и открывают уранильную группу.

В табл. 20.16 представлены в качестве примера частоты валентных колебаний уранильной группы некоторых уранильных соединений (в ряде случаев для одних и тех же соединений разные исследователи приводят в оригинальной литературе неодинаковые, хотя и не сильно различающиеся числовые значения частот).

Таблица 20.16. Частоты симметричных $\nu_s(\text{UO}_2)$ и антисимметричных $\nu_{as}(\text{UO}_2)$ валентных колебаний уранильной группы в некоторых уранильных соединениях, см^{-1}

Соединение	$\nu_s(\text{UO}_2)$	$\nu_{as}(\text{UO}_2)$	Соединение	$\nu_s(\text{UO}_2)$	$\nu_{as}(\text{UO}_2)$
$\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	870	940	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	830	918
UO_2Cl_2	860	930	$\text{K}_3\text{UO}_2\text{F}_5$	799	861
$\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$	875	943	$\text{Li}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$	860	940
$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	867	945	$\text{Li}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	865	940
$\text{UO}_2\text{Br}_2\text{H}_2\text{O}$	890	946	$\text{Na}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$	860	935
UO_2SO_4	835	930	$\text{Na}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	860	930
$\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	855	937	$\text{K}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$	835	925
$\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	836	913	$\text{K}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	835	925
$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$	900	996	$\text{Rb}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$	840	920
$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	896	967	$\text{Rb}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	835	920
$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	892	958	$\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$	836	920
$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	890	958	$\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	836	916
$\text{UO}_2(\text{NCS})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		937	$\text{K}_2\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$		916
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	845	975	$\text{K}_2\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		905
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	876	953	$(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		911
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	884	960	$\text{Na}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		913

Окончание табл. 20.16

Соединение	$\nu_s(\text{UO}_2)$	$\nu_{as}(\text{UO}_2)$	Соединение	$\nu_s(\text{UO}_2)$	$\nu_{as}(\text{UO}_2)$
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	865	941	$\text{K}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2$	808	856
$\text{UO}_2(\text{HPO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	828	921	$(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$	818	888
$\text{UO}_2(\text{HPO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	828	909	$\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$	797	876
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	846	939	$\text{K}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$	810	880
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	867	942	$\text{Rb}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$	792	875
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	849	947	$\text{Cs}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$	790	869

Так же идентифицируют ИК-спектроскопически имеющие аналогичное строение нептунильную NpO_2^{2+} , нептуноильную NpO^+ , осмильную OsO_2^{2+} группы в соединениях нептуния(VI), нептуния(V) и осмия(VI) по полосам антисимметричных валентных

колебаний: $\nu_{as}(\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2)$ - 900-970 cm^{-1} , $\nu_{as}(\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2)$ - 720-820 cm^{-1} и $\nu_{as}(\text{OsO}_2)$ - 800-880 cm^{-1} соответственно. Значения этих частот для некоторых соединений нептуния и осмия приведены в качестве примеров в табл. 20.17 и 20.18.

Таблица 20.17. Частоты $\nu_{as}(\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2)$ и $\nu_{as}(\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2)$ нептуноильной NpO_2^+ и нептунильной NpO_2^{2+} групп соединений нептуния, cm^{-1}

Соединения Np(V)	$\nu_{as}(\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2)$	Соединения Np(VI)	$\nu_{as}(\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2)$
NpO_2ClO_4 (разбавленный водный раствор)	824	$\text{NpO}_2(\text{ClO}_4)_2$ (разбавленный водный раствор)	969
$\text{Cs}_3\text{NpO}_2\text{Cl}_4$	800	$\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$	919
$\text{NpO}_2\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}$	759	$\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	952
$\text{Cs}_2\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3$	748	$\text{CsNpO}_2(\text{NO}_3)_3$	960
$\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	775	$\text{NaNpO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$	934
$\text{K}_5\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$	780	$\text{K}_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$	873
$\text{Cs}_5\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$	775	$\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	928
$\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	720	$(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$	896
$\text{KNpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	740	$\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	825?
$\text{CsNpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	742		

Таблица 20.18. Частоты симметричных и антисимметричных валентных колебаний осмильной группы OsO_2^{2+} , см^{-1}

Соединение	$\nu_s(\text{OsO}_2)$	$\nu_{as}(\text{OsO}_2)$
$\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$	~822	857
$\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$	~775	800
$\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$	~805	830
$\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$	~801	824
$\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OCH}_3)_4]$	~817	840
$[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	~722	883
$\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$	~792	871
$\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2]$	~859	840; 883
$\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_2\text{C}_2\text{O}_4]$	~774	796

Цианид-ион CN^- . Этот двухатомный ион имеет только одну частоту $\nu(\text{CN})$ - 2080 см^{-1} валентного колебания связи CN . Соответствующая ей довольно интенсивная характеристическая полоса обычно легко идентифицируется в ИК-спектре поглощения.

Для цианидных комплексов металлов, содержащих уже не свободные цианид-ионы, а фрагменты M-CN , в которых цианогруппы связаны с катионом металла-комплексобразователя M через атом углерода, характерно наличие трех систем полос в ИК-спектрах поглощения: одной - в области $\sim 2100\text{--}2250 \text{ см}^{-1}$ и двух - в области от ~ 400 до $\sim 600 \text{ см}^{-1}$.

Полосы в области $\sim 2100\text{--}2250 \text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям $\nu(\text{CN})$ связей CN , а низкочастотные полосы - к валентным колебаниям $\nu(\text{MC})$ связей металл-углерод и к деформационным колебаниям $\delta(\text{MCN})$ углов MCN . Отнесение двух низкочастотных полос не всегда бывает однозначным. Более высокочастотные полосы в этой области чаще всего относят к валентным колебаниям металл-углерод $\nu(\text{MC})$, а низкочастотные - к деформационным колебаниям $\delta(\text{MCN})$, хотя иногда предлагается и противоположное отнесение.

Значения частот $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{MC})$, $\delta(\text{MCN})$ для комплексов d-металлов существенно зависят от отношения координационного числа центрального атома металла к степени его окисления и от числа

d-электронов центрального атома (d^3 , d^4 , d^5 , d^6). С увеличением числа d-электронов у центрального атома комплекса частота $\nu(\text{CN})$ закономерно уменьшается, а частоты $\nu(\text{MC})$ и $\delta(\text{MCN})$ имеют тенденцию к увеличению. С ростом n наблюдается отчетливая тенденция к понижению $\nu(\text{CN})$.

В табл. 20.19 в качестве примера приведены колебательные частоты цианогрупп в некоторых гексацианокомплексах октаэдрического строения, а в табл. 20.20 - колебательные частоты цианогрупп для ряда других цианидных комплексов металлов.

В принципе все три системы полос можно использовать в качестве аналитических. Однако обычно идентификацию цианогрупп проводят по интенсивным и легко определяемым полосам $\nu(\text{CN})$. Низкочастотные полосы служат в качестве дополнительного подтверждения присутствия цианогрупп в анализируемом комплексном соединении.

Таблица 20.19. Колебательные частоты (см^{-1}) некоторых октаэдрических гексацианокомплексов металлов

Комплекс	$n^{(1)}$	Число d-электронов	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{MC})$	$\delta(\text{MCN})$
$^{(2)}[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	2	d^3	2128	458	339
$^{(3)}[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$	3	d^4	2028		
$^{(2)}[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$	2	d^4	2112	483	361
$^{(3)}[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	3	d^5	2060		
$^{(2)}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	2	d^5	2118	506	389
$^{(3)}[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$	1,5	d^6	2190	484	416
$^{(2)}[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	2	d^6	2129	564	416
$^{(2)}[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$	2	d^6	2133	522	387
$^{(2)}[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$	2	d^6	2130	521	401
$^{(2)}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	3	d^6	2044	583	416
$^{(3)}[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$	3	d^6	2048	546	374
$^{(3)}[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$	3	d^6	2036	550	390

⁽¹⁾ n - отношение координационного числа центрального атома к степени его окисления.

⁽²⁾ Для водных растворов калиевых солей.

⁽³⁾ Найдено в ИК-спектре поглощения кристаллической калиевой соли.

Таблица 20.20. Колебательные частоты (см^{-1}) цианогрупп в некоторых цианидных соединениях (в твердом состоянии)

Соединение	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{MC})$	$\delta(\text{MCN})$
CuCN	2172		
K[Cu(CN) ₂]	2125		
AgCN	2164		
K[Ag(CN) ₂]	2140		
AuCN	2239		
K[Au(CN) ₂]	2141		
K[Au(CN) ₂ Cl ₂]	2181	456	430
K[Au(CN) ₂ I ₂]	2166	448	430
Hg(CN) ₂	2193		
K ₂ [Hg(CN) ₄]	2145		
K ₃ [V(CN) ₆]	2105; 2087; 2062	478	367; 340
K ₄ [V(CN) ₆]	2083; 2066	448	349
K ₃ [Cr(CN) ₆]	2135		
K ₃ [W(CN) ₈]	2128; 2105		
K ₄ [W(CN) ₆]	2130; 2125; 2097	486; 405	
K ₃ [Mo(CN) ₈]	2128, 2105		
K ₃ [Mo(CN) ₈] · 2H ₂ O	2119; 2096; 2045		
K ₂ [Mn(CN) ₆]	2125		
K ₃ [Mn(CN) ₆]	2112	483	361
K ₄ [Mn(CN) ₆]	2060	526	386
K ₅ [Mn(CN) ₆]	2048		452; 380
K ₂ [Fe(CN) ₅ NO]	2156; 2144	424; 417	
K ₃ [Co(CN) ₆]	2143; 2129; 2126		
K ₄ [Ni(CN) ₄]	1985		
Ni(CN) ₂	2176		
K ₂ [Ni(CN) ₄]	2135		

Окончание табл. 20.20

Соединение	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{MC})$	$\delta(\text{MCN})$
$\text{K}_3[\text{Ni}(\text{CN})_4]\text{H}_2\text{O}$	2128		
$\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$	2027; 2042	546	374
$\text{K}_2[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]$	2215; 2165	415	
$\text{K}_3[\text{Rh}(\text{CN})_5\text{NO}]$	2123		
$\text{Pd}(\text{CN})_2$	2220		
$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2148		
$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$	2185	488	402; 393
$\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$	2032		
$\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]$	2200; 2160	449	
$\text{Pt}(\text{CN})_2$	2218		
$\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$	~2135	507; 474	427
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$	2130	506	411
$\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$	2129	494	408
$(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$	2132	505; ~457	420
$\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$	2195	488	424
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$	2190	484	418
$\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$	2179	485	415

Ферро- и феррицианид-ионы. Октаэдрические ферроцианидион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (гексацианоферрат(II)-ион) и феррицианид-ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (гексацианоферрат(III)-ион) имеют существенно различающиеся ИК-спектры поглощения, что позволяет идентифицировать эти комплексные ионы в ферри- и ферроцианидах различных металлов. Частоты валентных колебаний связей CN у феррицианидов $\nu(\text{CN})$ - 2110-2130 см^{-1} всегда выше частот аналогичных колебаний ферроцианидов, у которых $\nu(\text{CN})$ - 2030-2080 см^{-1} . Частоты валентных колебаний $\nu(\text{FeC})$ связей FeC у феррицианидов, напротив, меньше, чем у ферроцианидов: $\nu(\text{Fe}^{\text{III}}-\text{C})$ - 510-560 см^{-1} , $\nu(\text{Fe}^{\text{II}}-\text{C})$ - 580-600 см^{-1} . Такое различие частот объясняется особенностями электронного строения обоих ионов.

В табл. 20.21 сопоставлены в качестве примера, частоты валентных колебаний кристаллических ферро- и феррицианидов разных металлов. Природа внешнесферного катиона заметно влияет на колебательные частоты рассматриваемых анионов - в случае катионов переходных металлов.

Таблица 20.21. Некоторые характеристические колебательные частоты (см^{-1}) ферро- и феррицианидов ($\text{R} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Степень гидратности комплексов не указана*

Ферроцианид	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{Fe}^{\text{II}}\text{C})$	$\delta(\text{Fe}^{\text{II}}\text{CN})$
Li_4R	2047; 2077	585; 597?	?
Na_4R	(2025); 2050; 2067	590	?
K_4R	(2024; 2028); 2042	587	416
Rb_4R	2041	584	417
Cs_4R	2039	577	408
Ag_4R	2028; ~2055	584	~455
Cu_2R	2103	597	448
Hg_2R	2083	593	478
Ca_2R	2060	595	447
Sr_2R	~2050	587	?
Ba_2R	2037	596	~455
Zn_2R	2097; 2105	602	?
Cd_2R	2064	609	449; 458
Sc_4R_3	2078	605	513
La_4R_3	2054	?	?
Al_4R_3	2078; 2128	?	?
In_4R_3	2101	600	492
Pb_2R	2056	9	7
Mn_2R	2068; ~2078	593	455
Co_2R	2095	597	?
Ni_2R	2063; 2100	?	?
Феррицианид	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{Fe}^{\text{III}}\text{C})$	$\delta(\text{Fe}^{\text{III}}\text{CN})$
Li_3R	2120; 2133	?	?
Na_3R	2125	?	406?

Окончание табл. 20.21

Феррицианид	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{Fe}^{\text{III}}\text{C})$	$\delta(\text{Fe}^{\text{III}}\text{CN})$
K_3R	2115; 2118	510	<400
Rb_3R	2111; 2119	511	<400
Cs_3R	2109; 2115	507	<400
Ag_3R	2170	559	445; 461?
Cu_3R_2	2100; 2184	550?	445?
Mg_3R_2	2159	540?	444?
Ca_3R_2	~2134	506	410
Sr_3R_2	2113; 2127; 2138	?	?
Ba_3R_2	2122	?	407
Zn_3R_2	2187	548?	446?
Cd_3R_2	2154	530	423?
ScR	2144; 2154	?	?
LaR	2140	525?	411?
AlR	2116; 2195	508?	?
InR	2188	?	?
Pb_3R_2	2115; 2125	?	405
Mn_3R_2	2149	534?	422?
Co_3R_2	2157	542?	432?
Ni_3R_2	2166	540?	446?

* В скобках и со знаком вопроса обозначены частоты, отнесение которых недостоверно.

В качестве характеристических аналитических полос при идентификации ферро- и феррицианид-ионов предпочтительно использовать интенсивные полосы $\nu(\text{CN})$.

Тиоцианат-ион SCN^- , селеноцианат-ион SeCN^- . Ионы XCN^- ($\text{X} = \text{S}$ или Se) линейного строения имеют две частоты валентных колебаний $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{CX})$ и одну частоту дважды вырожденных деформационных колебаний $\delta(\text{XCN})$. Характеристические полосы $\nu(\text{CN})$ в ИК-спектрах тио- и селеноцианатов обладают высокой интенсивностью, легко идентифицируются и обычно используются в качестве аналитических полос при открытии ионов XCN^- . Полосы $\nu(\text{CX})$ и $\delta(\text{XCN})$ имеют меньшую интенсивность; по их положению в спектре судят о том,

каким образом связаны анионы XCN^- с катионами. При этом исходят из следующего рассмотрения.

Анионы XCN^- могут быть связаны с катионами M (здесь заряд катиона для простоты не указан) различными способами, что схематически показано в табл. 20.22. Различным структурам представленным в табл. 20.22, соответствуют разные колебательные частоты.

Таблица 20.22. Характеристические частотные интервалы (см^{-1}) групп XCN ($\text{X} = \text{S}$ или Se)

Группа	$\text{X} = \text{S}$	$\text{X} = \text{Se}$

	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CS})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CSe})$
XCN^-	~2050-2060	~750	~2070	~560
XCN-M (I)	>2050	~800	~2020-2105	~605-615
NCX-M (II)	>2050	~700	~2080-2125	~520-545
M-NCX-M' (III)	~2130-2180	700-800	~2130-2160	~530-640

Две частоты валентных колебаний линейного тиоцианат-иона SCN^- равны: $\nu(\text{CN})$ - 2050-2060 и $\nu(\text{CS})$ - 750 см^{-1} . Для структуры I частота $\nu(\text{CS})$ повышается (по сравнению с ионом) до ~800 см^{-1} , для структуры II - понижается до ~700 см^{-1} , а для структуры III иногда повышается, а иногда понижается. Частота $\nu(\text{CN})$ для всех трех структур, как правило, повышена по сравнению с ионом; максимальное возрастание (на ~70-120 см^{-1}) найдено для структуры III.

Частоты валентных колебаний селеноцианат-иона SeCN^- (в спектре селеноцианата калия при 77 К) равны: $\nu(\text{CN})$ - 2072 и $\nu(\text{CSe})$ ~ 559 см^{-1} . Характер изменения колебательных частот при координировании селеноцианат-иона такой же, как и в случае тиоцианат-иона (см. табл. 20.22).

Следует отметить, что частоты $\nu(\text{CN})$ тио- и селеноцианатных групп легко идентифицируются как в ИК-спектрах поглощения, так и в спектрах КР, поскольку полосы $\nu(\text{CN})$ обычно интенсивны. Интенсивность полос $\nu(\text{CX})$ в ИК-спектрах поглощения незначительна, тогда как интенсивность линий $\nu(\text{CX})$ в спектрах КР довольно высока. Поэтому частоты $\nu(\text{CX})$ предпочтительнее определять не из ИК-спектров поглощения, а из лазерных спектров КР.

В табл. 20.23 приведены колебательные частоты групп XCN^- для некоторых соединений.

Таблица 20.23. Колебательные частоты групп XCN ($\text{X} = \text{S}$ или Se), см^{-1}

Соединение	$\text{X} = \text{Se}$			$\text{X} = \text{S}$		
	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CSe})$	$\delta(\text{SeCN})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CS})$	$\delta(\text{SCN})$
$\text{NaXCN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2079	559	414			
KXCN	2071; 2083	559	417	2049	474	474; 484
TiXCN	2050; (2086)	548	408	2040	731	
Pb(OH)XCN	2100	563	<400			
AgXCN	2147	578	<400	2144	744	427; 452
Pb(XCN)_2	2100; 2142	542; 582	<400	2042; 2095	753	

$\text{Cd}(\text{XCN})_2$	2109; 2150	588	<400	2148	759	
$\text{Hg}(\text{XCN})_2$	2145	537	<400	2118	716	421; 457
$\text{Hg}(\text{XCN})\text{Cl}$	(2125); 2144	537	<400	2118	716	
$\text{ZnHg}(\text{XCN})_4$	~2100; 2155	627	~407; 417	2146; 2157	786	895; 942
$\text{CdHg}(\text{XCN})_4$	2109; 2126; 2141	606	407	2127; 2141	772	
$\text{CuHg}(\text{XCN})_4$	2148	563; 597	405	2154; 2170	795	437; 459
$\text{CoHg}(\text{XCN})_4$	2146	637	403; 417	2130; 2142	790	
$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{XCN})_4]$	2098	543	389; 407			
$\text{KAg}(\text{XCN})_2$	2097; ~2105	540	398; 419	2184; 2104	718	
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{XCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2062; 2105; 2132	560	418?			
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{XCN})_6]$	2080; 2124	520		~2100	693	439

Нитрит-ион NO_2^- . Этот нелинейный симметричный ион имеет три колебательные частоты: $\nu_s(\text{NO})$ - 1325-1330 cm^{-1} - симметричные валентные колебания связей NO, $\nu_{as}(\text{NO})$ - 1220-1270 cm^{-1} - антисимметричные валентные колебания связей NO и $\delta(\text{NO}_2)$ - 815-835 cm^{-1} - деформационные колебания угла ONO. Для идентификации нитритиона по ИК-спектру поглощения можно использовать характеристические полосы всех трех колебаний.

В ИК-спектрах поглощения нитрокомплексов, содержащих координированные через атом азота нитрогруппы, указанные частоты несколько изменяются: $\nu_s(\text{NO})$ - 1270-1370, $\nu_{as}(\text{NO})$ - 1360-1515, $\delta(\text{NO}_2)$ ~820-850 cm^{-1} . Кроме того в спектрах нитрокомплексов появляются, в отличие от спектров ионных нитритов, полосы внешних деформационных колебаний координированных нитрогрупп - $\rho(\text{NO}_2)$ - 550-650 cm^{-1} и полосы валентных колебаний связей металл-азот. Последние лежат обычно ниже 400 cm^{-1} и не всегда идентифицируются однозначно.

Положение и форма всех полос поглощения нитрогрупп существенно зависят от природы катиона металла, с которым связаны нитрогруппы.

В табл. 20.24 приведены в качестве примера значения колебательных частот нитрит-иона и нитрогрупп для некоторых соединений.

Таблица 20.24. Колебательные частоты нитрит-иона и нитрогрупп в некоторых соединениях, cm^{-1}

Соединение	$\nu_s(\text{NO})$	$\nu_{as}(\text{NO})$	$\delta(\text{NO}_2)$
NaNO_2	1325	1270	829
KNO_2	1329	1260	806
$\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1325; 1367	1240	820; 830; 835
$\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	~1320	?	812
AgNO_2	1332	1264	847
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	1337	1427; 1450	848
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	1332	1381; 1396	834
$\text{K}_2\text{Ca}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$	1325	1355	833
$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$	1340	1374; 1400; 1434	827; 832
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$	1346	1386; 1410; 1436	829; 833; 840
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_6]$	1335; 1373	1456; 1486	836
$(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$	1339	~1387	835

В качестве аналитических полос поглощения, по которым определяют наличие нитрогруппы в соединении, используют преимущественно полосы $\nu_s(\text{NO})$, $\nu_{as}(\text{NO})$ и $\delta(\text{NO}_2)$ обладающие довольно высокой интенсивностью и определяемые вполне надежно.

Если нитрит-ион связывается с катионом металла не через атом азота, а через атом кислорода по типу M-ONO (связанная таким способом группа NO_2^- называется *нитрито-группа*), то в ИК-спектре поглощения появляется интенсивная полоса в области $\sim 1040\text{--}1080\text{ см}^{-1}$, но отсутствуют полосы $\nu(\text{NO}_2)$.

Нитрат-ион NO_3^- . Этот плоский ион, обладающий структурой правильного треугольника с атомом азота в его центре, имеет четыре различные основные колебательные частоты: частоту симметричных валентных колебаний $\nu_s(\text{NO})$ - $1050\text{--}1060\text{ см}^{-1}$, частоту несимметричных дважды вырожденных валентных колебаний $\nu_e(\text{NO})$ - $1350\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ и две частоты деформационных колебаний $\delta(\text{NO}_3^-)$ - $810\text{--}840$ и $\sim 710\text{--}730\text{ см}^{-1}$. В ИК-поглощении активны только три частоты: $\nu_e(\text{NO})$ и две $\delta(\text{NO}_3^-)$.

Частота $\nu_s(\text{NO})$ неактивна в ИК-спектре поглощения, но проявляется с достаточно высокой интенсивностью в спектре КР.

В кристаллическом состоянии под влиянием катионов эти характеристические частоты несколько изменяются, но порядок их величин сохраняется (табл. 20.25).

Таблица 20.25. Колебательные частоты $\nu_e(\text{NO})$ и $\delta(\text{NO}_3^-)$ нитрат-иона NO_3^- , активные в ИК-поглощении

Соединение	$\nu_e(\text{NO})$	$\delta(\text{NO}_3^-)$	$\delta(\text{NO}_3^-)$
NO^- в водном растворе	1390	830	720
LiNO_3	1374	840	736
NaNO_3	1405	831	725
KNO_3	1400	828	716
RbNO_3	1375	835	718
CsNO_3	~1350	833	

NH_4NO_3	1350	830	715
TiNO_3	1410	822	713
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1380	812	762
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	~1400	820	720
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1360	815	741

Окончание табл. 20.25

Соединение	$\nu_e(\text{NO})$	$\delta(\text{NO}_3^-)$	$\delta(\text{NO}_3^-)$
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	1365	815	738
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	1345; 1415	818	730
AgNO_3	1380	822	731
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	1370	834	
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	~1310; 1400	807	725
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	~1320; 1380	820	

В качестве аналитических полос поглощения удобно использовать интенсивную полосу $\nu_e(\text{NO})$ и две полосы умеренной $\delta(\text{NO}_3^-)$ интенсивности, особенно - полосу $\nu_e(\text{NO})$, которая легко определяется в ИК-спектре поглощения.

Частоты координированной нитратогруппы (в комплексных соединениях металлов) значительно отличаются от колебательных частот нитрат-иона. Для монодентатных нитратогрупп (т.е. связанных с одним атомом М через один атом кислорода по схеме $\text{M}-\text{ONO}_2$) характерны приблизительно следующие интервалы основных колебательных частот: ~780-800, ~970-1045, ~1250-1370 и ~1460-1590 см^{-1} (табл. 20.26).

Таблица 20.26. Частоты (см^{-1}) валентных и деформационных колебаний координированных нитратогрупп, активные в ИК-спектрах поглощения, некоторых комплексов

Нитратный комплекс	$\nu(\text{NO})$			$\delta(\text{NO}_3^-)$		
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1568	1277	1027	792	770	
$\text{Be}(\text{NO}_3)_2$	1577; 1555	1362; 1295; 1265	1057	797		
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	1524	1330	1045	795	754	
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	1495	1376	1027	788	750	
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1490	1300	1030	813	752	

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	~1460	~1335	1044	820	743	
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	1518; 1495; 1428	1357; 1318; 1292	1042; 1021	802; 788	738; 731	
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1470	1342	1034	804	735	
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	1506; 1459; 1436	1332; 1325; 1301	1032; 1021	800; 792	742; 733	705; 690

Окончание табл. 20.26

Нитратный комплекс	$\nu(\text{NO})$			$\delta(\text{NO}_3^-)$		
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1480	1333	1046	819	744	722
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	1510; 1462; 1437	1350; 1329; 1311; 1280	1027; 1016	804; 794	746; 733	705
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	1515; 1486; 1441	1335; 1308; 1275	1032; 1025	801; 791	746; 736	702
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1470	1330	1043	818	740	
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$	1496; 1474; 1456	1344; 1308; 1271; 1259	1029; 1020	804; 798	745	709; 699
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	1525; 1505; 1475; 1434	1351; 1310; 1307	1032; 1019	801; 794	744; 735	699
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	~1470	~1325	1043	817	748	
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	1505; 1480; 1450	1359; 1337; 1312; 1265	1045; 1034; 1024	805; 797	752; 747	718; 711
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$	1543; 1525; 1485; 1444	1370; 1344; 1310; 1260	1033; 1044; 1002	809; 802	757	719; 705
$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$	1560; 1510; 1471; 1450	1365; 1337; 1313; 1266	1035; 1013; 992	802; 792	759; 747	696
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$	1515; 1495; 1465; 1442	1366; 1327; 1292	1057; 1021	800; 794	762; 753	705
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3$	1518; 1462	1362; 1321; 1299; 1269	1048; 1014	814; 801; 791	766; 749	701
$\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$	1515; 1468	1360; 1324; 1298; 1272	1024; 1017; 995	800; 790	763; 748	702; 690

$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$	1522; 1452	1367; 1318; 1271	1055; 1022; 994	800; 789	762; 749	699
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$	1588; 1562; 1526; 1455	1340; 1277; 1242	1019; 987	818; 794; 781	760; 749	709; 687
$\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$	1596	1221	978	792		696
$\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$	1602	1232	996	770	740	678
$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1590; 1530	1360; 1270	1020			
$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$	1611; 1576	1284; 1253; 1224	1015; 1002; 983			

Окончание табл. 20.26

Нитратный комплекс	$\nu(\text{NO})$			$\delta(\text{NO}_3^-)$		
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~1560; 1515; 1486	1302; 1278; ~1243	~1050; ~1015	803	780; 778	
$\text{Zr}_2\text{O}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1560	~1310-1350	~1030	825; 805	~745	~715
$\text{Hf}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1580; 1520	1370; 1305	1026			
$\text{HfO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1570-1585; 1520	1313; 1280; ~1240	1070; ~1020	~850	785; 775	720
$\text{Hf}_2\text{O}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1550	~1300-1400	~1030	825; 809	750	700
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1490	1300	1030	813	752	
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1516	1315	1042	801	745	706
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$	1540	1263	980	794	755	
$\text{Co}(\text{NO}_3)_3$	1603	1154	968	770	764	681
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1495	1320	1040	815	760	
$\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$	1570	1286	920			
$\text{Cs}_2[\text{U}(\text{NO}_3)_6]$	1531	1274	1030		743	702
$\text{K}_3[\text{Rh}(\text{NO}_3)_6]$	1510	1280	980	785	735	720
$\text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_3)_5]$	1571	1265	921	793	741	717

Первая полоса относится к деформационным колебаниям, остальные три - к валентным. Наиболее интенсивны полосы в области ~ 1250 - 1290 и ~ 1480 - 1530 см^{-1} . Остальные полосы обладают умеренной интенсивностью.

В качестве аналитических можно использовать все четыре полосы поглощения.

Колебательные частоты бидентатных и мостиковых нитратогрупп несколько отличаются от частот монодентатных нитратогрупп. Тем не менее, порядок величин частот и относительные интенсивности полос приблизительно сохраняются.

Карбонат-ион CO_3^{2-} . Этот плоский анион, аналогичный по структуре нитрат-иону, имеет, как и нитрат-ион, четыре основные колебательные частоты, а именно (в водном растворе): частоту симметричных валентных колебаний $\nu_s(\text{CO}) = 1063$ см^{-1} , частоту несимметричных дважды вырожденных валентных колебаний $\nu_e(\text{CO}) = 1415$ см^{-1} , две

частоты деформационных колебаний $\delta(\text{CO}^{2-})$, равные 880 и 680 см^{-1} . В ИК-поглощении проявляются только три частоты: $\nu_e(\text{CO})$ и обе частоты деформационных колебаний. Частота $\nu_s(\text{CO})$ неактивна в ИК-поглощении (иногда проявляется в ИК-спектрах поглощения твердых солей с малой интенсивностью), но активна в спектре КР.

Под влиянием катионов в кристаллическом состоянии указанные основные характеристические колебательные частоты карбонат-иона несколько изменяют свои значения, однако порядок их величин остается тем же.

В качестве аналитических полос для идентификации карбоната можно, в принципе, использовать все три полосы, наблюдаемые в ИК-спектре. Из этих трех полос наиболее интенсивна полоса $\nu_e(\text{CO})$ дважды вырожденных валентных колебаний, которая обычно легко определяется в спектре. Узкая резкая полоса около 880 см^{-1} также идентифицируется четко. Полоса около 680 см^{-1} обладает малой интенсивностью, хотя обычно определяется без особого труда.

В табл. 20.27 приведены колебательные частоты карбонат-иона для некоторых карбонатов.

Таблица 20.27. Основные колебательные частоты (см^{-1}) карбонат-иона CO_3^{2-} для некоторых карбонатов (звездочкой * отмечены сложные полосы в ИК-спектрах поглощения)

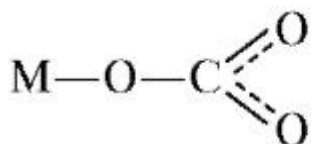
Соединение	$\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$	$\nu_e(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta_e(\text{CO}_3^{2-})$
CO_3^- в водном растворе	1063	1415	880	680
Li_2CO_3	1085	1443; 1510	865	722
Na_2CO_3		~ 1445	881	720
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		~ 1385	866	~ 720
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	~ 1060	$\sim 1400^*$	882	710
$\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot j\text{H}_2\text{O}$	1038; 1050	~ 1340 ; 1425*	880; 885	~ 720
MgCO_3	1096	1460		735
CaCO_3 (кальцит)	~ 1080	$\sim 1420^*$	875	715
CaCO_3 (ватерит)	1083	~ 1450	850; 870	710; 740?
SrCO_3	1070	~ 1470	845; 860	702; 710

BaCO ₃	1060	~1458	840; 860	695; 722?
PbCO ₃	1051	~1402; ~1440	825; 840	679
Ag ₂ CO ₃	1071	~1330; ~1425	785; 803	~715; 723

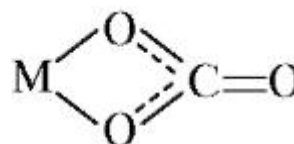
Окончание табл. 20.27

Соединение	$\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$	$\nu_e(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta_e(\text{CO}_3^{2-})$
CdCO ₃	~1077	~1440	835; 860	725
MnCO ₃	1070	~1450*	835; 856	727
CoCO ₃	1072	~1450*	840; 867	720; 745

В ИК-спектрах комплексов металлов, содержащих во внутренней сфере карбонато группы в качестве ацидолигандов, полосы поглощения карбонато групп несколько смещаются и расщепляются по сравнению со спектрами ионных карбонатов. Принципиально возможны несколько способов присоединения карбонато группы к катиону М, например, схематически показанные ниже (заряды для простоты не указаны):



структура I



структура II

В спектрах соединений, содержащих бидентатные карбонато группы (*структура II*), расщепление частот валентных колебаний больше, чем в спектрах соединений с монодентатными карбонато группами (*структура I*): в спектрах комплексов со структурой II имеются полосы около ~1560-1620, ~1280-1380 и ~1012-1060 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям, тогда как в спектрах комплексов со структурой I полосы валентных колебаний карбонато групп лежат в области ~1455-1495, 1360-1373, ~1050-1072 см⁻¹. Следовательно, изучение ИК-спектров поглощения позволяет сделать выбор между структурами I и II.

Полосы деформационных колебаний карбонато групп, лежащие в области ~840-860 и ~750-760 см⁻¹, в этом смысле малоинформативны, однако позволяют четко идентифицировать сами карбонато группы.

Гидрокарбонат-ион HCO⁻ отличается по ИК-спектру очень сильно от карбонат-иона. В ИК-спектрах поглощения бикарбонатов наблюдаются целых семь полос приблизительно в областях: 2000-3300 (широкие и сложные), 1840-1930 (широкие и слабые), 1600-1700 (интенсивные сложные), 940-1000 (широкие средней интенсивности), 830-840 (узкие, четкие средней интенсивности), 690-710 (узкие, четкие средней интенсивности) и 640-670 (узкие, слабые).

На основании сопоставления ИК-спектров поглощения можно различить карбонат- и гидрокарбонат-ионы.

Для идентификации соответствующих гидрокарбонатов предпочтительно использовать эталонные спектры соответствующих гидрокарбонатов во всем доступном спектральном диапазоне 400-4000 см⁻¹ или даже еще шире - от ~50 до ~4000 см⁻¹.

Сульфит-ион SO₃²⁻. В ИК-спектрах поглощения ионных сульфитов, содержащих пирамидальный сульфит-ион, наблюдаются три характеристические системы полос:

интенсивная полоса в области $\sim 930-990 \text{ см}^{-1}$, являющаяся следствием наложения полос симметричных $\nu_s(\text{SO}) \sim 950-990 \text{ см}^{-1}$ и несимметричных дважды вырожденных $\nu_e(\text{SO}) \sim 930-950 \text{ см}^{-1}$ валентных колебаний сульфит-иона; две полосы средней интенсивности, относящиеся к симметричным деформационным колебаниям $\delta_s(\text{SO}_3^{2-}) \sim 616-650 \text{ см}^{-1}$ и дважды вырожденным деформационным колебаниям $\delta_e(\text{SO}_3^{2-}) \sim 445-530 \text{ см}^{-1}$ (табл. 20.28).

Таблица 20.28. Основные колебательные частоты (см^{-1}) сульфит-иона в кристаллических сульфитах

Соединение	$\nu_s(\text{SO})$	$\nu_e(\text{SO})$	$\delta_s(\text{SO}_3^{2-})$	$\delta_e(\text{SO}_3^{2-})$
Na_2SO_3	983	947	632	494
K_2SO_3^*	965	965	619	478
NaKSO_3^*	972	972	616	485; 512
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	969	960	?	480
$\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	995	915	640; (700?)	480
$\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	970	945	655	495
CaSO_3	980	941	649	487
SrSO_3	958	930	640	508
BaSO_3	951	930	630	500
$\text{BaSO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	990	935	633	496; 509
Ag_2SO_3	975	915	631	485
CdSO_3	965	914	649	501
PbSO_3	969	897	625	477
UO_2SO_3	972	907	633	483
$\text{Th}(\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	~ 1000	922	633	~ 470
SO_3^{2-} в водном растворе	966	925	612	471

* $\nu_s(\text{SO}) = \nu_e(\text{SO})$, так как полосы в ИК-спектре совпадают.

Для идентификации сульфит-иона можно использовать в качестве аналитических все три полосы поглощения.

В комплексных соединениях металлов монодентатная сульфито-группа координируется, как правило, через атом серы по схеме $\text{M}-\text{SO}_3$, где М - катион металла-комплексообразователя (заряды не указаны). Колебательные частоты такой сульфитогруппы лежат в пределах: $\nu_s(\text{SO})$ - 930-1010; $\nu_e(\text{SO})$ - 1025-1170; $\delta_s(\text{SO}_3)$ - 612-682 и $\delta_e(\text{SO}_3)$ - 495-559 см^{-1} (табл. 20.29).

Таблица 20.29. Интервалы групповых характеристических частот (см^{-1}) сульфитогруппы в комплексах некоторых металлов

Комплекс	$\nu_s(\text{SO})$	$\nu_e(\text{SO})$	$\delta_s(\text{SO}_3^{2-})$	$\delta_e(\text{SO}_3^{2-})$

Co(3+)	948-1009	1044-1121	618-665	495-530
Rh(3+)	949-977	1042-1106	628-665	515-525
Ir (3+)	922-1012	1024-1175	612-682	501-530
Pt(2+)	967-993	1054-1112	631-654	508-559

Полосы валентных и симметричных деформационных колебаний, как правило, обладают высокой интенсивностью. Полосы дважды вырожденных деформационных колебаний имеют среднюю интенсивность.

Для идентификации сульфитогрупп могут быть использованы все полосы как валентных, так и деформационных колебаний.

Сульфат-ион SO_4^{2-} . Этот тетраэдрический анион имеет четыре основные колебательные частоты: частота валентных симметричных колебаний $\nu_s(\text{SO}) = 981 \text{ см}^{-1}$, частота трижды вырожденных валентных колебаний $\nu_f(\text{SO}_4^{2-}) = 1104 \text{ см}^{-1}$, частота дважды вырожденных деформационных колебаний $\delta_e(\text{SO}_4^{2-}) = 451 \text{ см}^{-1}$ и частота трижды вырожденных деформационных колебаний $\delta_f(\text{SO}_4^{2-}) = 613 \text{ см}^{-1}$. В ИК-поглощении активны только частоты трижды вырожденных колебаний, поэтому в ИК-спектрах ионных сульфатов наблюдают только две характеристические полосы поглощения: интенсивную полосу $\nu_f(\text{SO})$ и полосу средней интенсивности $\delta_f(\text{SO}_4^{2-})$, по которым и идентифицируют сульфат-ион. Под влиянием катионов в кристаллическом состоянии указанные частоты могут несколько изменяться, полосы поглощения - расщепляться на несколько компонентов, а неактивные в ИК-поглощении частоты $\nu_s(\text{SO})$ и $\delta_e(\text{SO}_4^{2-})$ могут становиться активными и проявляться с неболь-

шой интенсивностью. Типичные примеры - спектры сульфатов редкоземельных катионов.

В табл. 20.30 приведены частоты $\nu_f(\text{SO})$ и $\delta_f(\text{SO}_4^{2-})$ для некоторых сульфатов.

Таблица 20.30. Частоты трижды вырожденных колебаний сульфат-иона в некоторых сульфатах, см^{-1}

Соединение	$\nu_r(\text{SO})$	$\delta_r(\text{SO}_4^{2-})$
Ион SO_4^{2-} в водном растворе	1105–1109	609–613
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1114; 1125	645
Na_2SO_4	1125	617; 638
K_2SO_4	1117; (~1114)	618
Rb_2SO_4	1116	618
Cs_2SO_4	1120	617
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	~1100	615
Ti_2SO_4	1060	599
MgSO_4	1088	~610
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1088 (сложная полоса)	~610
BaSO_4	~1080; ~1180	609; 637
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	~1110	~610
$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1116; ~1178	604; 641; 656
$\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	~1115	~617
$\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$	1062; 1127; 1230	607; 623; 668
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	1071; 1110; 1184	597; 616; 651
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1080; 1104; 1140; 1160; 1200; 1240; 1280	607; 631 640; 665
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1085; 1106; 1142; 1160; 1212; 1246; 1310	600; 638; 665
$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1090; 1110; 1145; 1160; 1190; 1240; 1300	603; 635; 667
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1085; 1105; 1132; 1160; 1220; 1248; 1300	596; 630; 640; 664

ИК-спектры комплексных соединений, содержащих во внутренней сфере координированные к атому металла сульфатогруппы, отличаются от ИК-спектров ионных сульфатов значительным усложнением: полосы трижды вырожденных колебаний

$$\nu_e(\text{SO}) \text{ и } \delta_e(\text{SO}_4^{2-})$$

расщепляются, полосы проявляются в спектрах, а сами частоты несколько изменяются по сравнению с колебательными частотами сульфат-иона, хотя порядок их величин приблизительно сохраняется.

Координированные сульфатогруппы идентифицируют по всем четырем системам полос поглощения или же по нескольким из них.

Гидросульфат-ион HSO_4^- . ИК-спектры поглощения кристаллических гидросульфатов (например, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KHSO_4 , RbHSO_4 и др.) резко отличаются от спектров средних сульфатов тем, что они значительно сложнее последних: имеют большее число интенсивных полос поглощения в области $\sim 1000\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$. Природа катиона сильно влияет на характер спектра гидросульфат-иона (на число полос поглощения, их положение и относительную интенсивность). Все это позволяет ИК-

спектроскопически отличать кислые сульфаты от средних сульфатов и идентифицировать гидросульфат каждого катиона.

Селенат-ион (SeO_4^{2-}). Как и сульфат-ион, селенат-ион имеет тетраэдрическое строение. ИК-спектры селенатов характеризуются в интервале $400\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ наличием интенсивной, часто сложной (расщепленной на несколько компонентов) полосы

поглощения $\nu_f(\text{SeO})$ в области $\sim 850\text{--}950\text{ см}^{-1}$ и полосы $\delta_f(\text{SeO}_4^{2-})$ около $\sim 410\text{--}470\text{ см}^{-1}$

средней или высокой интенсивности (часто также расщепляющейся на два-три компонента). Частоты $\nu_s(\text{SeO})$, теоретически запрещенные

(SeO_4^{2-}) в ИК-поглощении для тетраэдрического аниона, в спектрах кристаллических селенатов иногда проявляются с небольшой интенсивностью около $\sim 820\text{--}880\text{ см}^{-1}$.

Для ИК-спектроскопической идентификации селенат-иона удобно использовать обе интенсивные полосы поглощения - $\nu_f(\text{SeO})$ и $\delta_f(\text{SeO}_4^{2-})$.

В табл. 20.31 приведены значения частот $\nu_s(\text{SeO})$, $\nu_f(\text{SeO})$ и $\delta_f(\text{SeO}_4^{2-})$ для селенатов некоторых катионов.

Таблица 20.31. Колебательные частоты селенат-иона SeO_4^{2-} некоторых селенатов, см^{-1}

Соединение	$\nu_s(\text{SeO})$	$\nu_f(\text{SeO})$	$\delta_f(\text{SeO}_4^{2-})$
Na_2SeO_4		908	435
$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot j\text{cH}_2\text{O}$		885	420

Окончание табл. 20.31

Соединение	$\nu_s(\text{SeO})$	$\nu_f(\text{SeO})$	$\delta_f(\text{SeO}_4^{2-})$
K_2SeO_4	840	~ 880	425
Rb_2SeO_4	841	890	418
Cs_2SeO_4		882	412

MgSeO ₄ • 6H ₂ O	~830	860	~410
CaSeO ₄ • 2H ₂ O	850	~875; 895	~400
CuSeO ₄ • 5H ₂ O	820	~860	430
Ag ₂ SeO ₄		833	395
FeSeO ₄ • xH ₂ O	~840	~865	~445
NiSeO ₄ • 6H ₂ O	818	~865	418; 463
Na ₃ Sc(SeO ₄) ₃ • 5H ₂ O	841	881; 900; 950	455; 465
K ₃ Sc(SeO ₄) ₃	837	881; 909; 960	390; 446
RbSc(SeO ₄) ₂	879	935; 955; 969	412; 507
CsSc(SeO ₄) ₂	879	910; 955; 970	468

Тиосульфат-ион S₂O₃²⁻. Этот ион S₂O₃²⁻ имеет шесть различных основных колебательных частот: симметричных $\nu_s(\text{SO}_3) = 1002 \text{ см}^{-1}$ и дважды вырожденных $\nu_s(\text{SO}_3) = 1125 \text{ см}^{-1}$ валентных колебаний связей SO группы SO₃, валентных колебаний связи SS - $\nu(\text{SS}) = 451 \text{ см}^{-1}$ и три частоты деформационных колебаний, равные 672, 541 и 339 см⁻¹. Под влиянием катионов в кристаллическом состоянии эти характеристические частоты могут несколько изменяться (табл. 20.32). Так, например, для кристаллического тиосульфата натрия Na₂S₂O₃ они равны: $\nu_s(\text{SO}_3) = 1003$, $\nu_e(\text{SO}_3) = 1130, 1165$, $\nu(\text{SS}) = 455 \text{ см}^{-1}$ и две из трех вышеуказанных частот деформационных колебаний, каждая из которых расщепляется на два компонента: 683 и 670; 560 и 534 см⁻¹.

В спектрах комплексных соединений, содержащих тиосульфатогруппу во внутренней координационной сфере, указанные частоты приблизительно сохраняют свои значения, хотя частота $\nu(\text{SS})$ понижается (до ~420 см⁻¹), а частоты $\nu_e(\text{SO}_3)$ - повышаются до ~1160-1190 см⁻¹.

Для идентификации тиосульфат-иона и координированных тиосульфатогрупп можно использовать все полосы, поскольку все частоты активны в ИК-поглощении.

Таблица 20.32. Некоторые основные колебательные частоты тиосульфат-иона S₂O₃²⁻ в кристаллических тиосульфатах, см⁻¹

Тиосульфат	$\nu_e(\text{SO}_3)$	$\nu_s(\text{SO}_3)$	$\nu(\text{SS})$	δ
Na ₂ S ₂ O ₃	1130; 1165	1003	455	683; 670; 560; 534
K ₂ S ₂ O ₃ xH ₂ O	1130; 1145	995; 1010	436?	670; 660; 556; 547; 536
MgS ₂ O ₃ • 6H ₂ O	~1100; 1130	1000	425; 450	~650; 550
BaS ₂ O ₃ • xH ₂ O	1080; 1109; 1124	991; 1008	466	692; 673; 556; 547
PbS ₂ O ₃	~1125; 1143	988	435?	649; 637; 627; 543; 517

Ортофосфат-ион PO₄³⁻. Тетраэдрический ортофосфат-ион имеет, как и все тетраэдрические молекулы и ионы, четыре различные основные колебательные частоты:

частоту $\nu_s(\text{PO}) = 937 \text{ см}^{-1}$ симметричных валентных колебаний связей PO,

$\nu_f(\text{PO})$
 частоту $\nu_f(\text{PO}) = 1022 \text{ см}^{-1}$ несимметричных трижды вырожденных валентных колебаний связей PO, две частоты деформационных колебаний - частоту $\nu_f(\text{PO}_4^{3-}) = 562 \text{ см}^{-1}$ трижды вырожденных и частоту $\delta_e(\text{PO}_4^{3-}) = 420 \text{ см}^{-1}$ дважды вырожденных колебаний. Эти значения основных колебательных частот получены для ортофосфат-иона в водном растворе.

В ИК-поглощении активны только две частоты трижды вырожденных колебаний - $\nu_f(\text{PO})$ и $\delta_f(\text{PO}_4^{3-})$, поэтому в ИК-спектрах ионных ортофосфатов (например, щелочных металлов) наблюдаются две характеристические

$\nu_f(\text{PO})$
 полосы - интенсивная полоса и $\delta_f(\text{PO}_4^{3-})$ средняя интенсивности. Под влиянием катионов в кристаллических ортофосфатах указанные основные колебательные частоты ортофосфат-

$\nu_f(\text{PO})$
 иона несколько изменяются, вследствие чего полосы и $\delta_f(\text{PO}_4^{3-})$ могут смещаться и расщепляться. Кроме того, в ИК-спектрах кристаллических ортофосфатов могут проявляться с невысокой интенсивностью полосы $\nu_s(\text{PO})$ и $\delta_s(\text{PO}_4^{3-})$ вследствие искажения фосфатных тетраэдров за счет взаимодействия с окружающими ионами.

В соответствии с изложенным в ИК-спектрах поглощения средних ортофосфатов наблюдаются интенсивная полоса (иногда сложная, расщепленная на отдельные полосы) валентных колебаний связей PO в области $\sim 940\text{-}1100 \text{ см}^{-1}$ и полоса деформационных колебаний средней интенсивности около $\sim 540\text{-}650 \text{ см}^{-1}$, которая также может расщепляться на отдельные компоненты.

Для идентификации ортофосфат-ионов в качестве аналитических используют обе полосы поглощения, которые определяются в спектре довольно легко, особенно - полоса валентных колебаний.

В табл. 20.33 приведены в качестве примера основные колебательные частоты некоторых средних ортофосфатов.

Таблица 20.33. Основные колебательные частоты (см^{-1}) некоторых средних ортофосфатов

Соединение	$\nu_s(\text{PO})$	$\nu_f(\text{PO})$	$\delta_f(\text{PO}_4^{3-})$	$\delta_e(\text{PO}_4^{3-})$
PO_4^- в водном растворе	937	1022	562	420
$\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	~950	~1040*	587	
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	~940	~1025*	545	
$\text{Li}_2\text{NaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	945	~1050	590	445
Ag_3PO_4		~970	555	
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	~945	~1020; ~1065*	600	475
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	~962	~1032; ~1090*	565; 603	
$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$		~1030; ~1065	~575*	
AlPO_4		~1085*	697?	~440; 475
LaPO_4		980; ~1040; 1070	545; ~572; 620	
YPO_4		~1031; 1070	526; 643	
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	~919	~965; 995; ~1055	550*	~388
$\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		~1050*	~570	
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		~1040	~550	~460
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		~1040	~555	~460
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		~1055	~590	
$\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		~1030	557; 580; 612	

* Максимумы сложных полос поглощения.

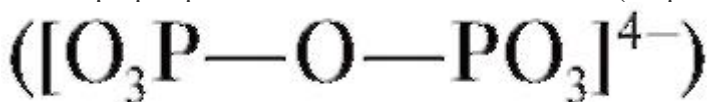
ИК-спектры поглощения кислых ортофосфатов, содержащих моногидрофосфат-анион HPO_4^{2-} или дигидрофосфат-анион H_2PO_4^- , отличаются от спектров средних ортофосфатов большей сложностью. Идентификацию моногидро- и дигидрофосфатов предпочтительно проводить по всем полосам, т.е. по всему ИК-спектру поглощения открываемого конкретного фосфата. При наличии спектров

эталонных образцов это обычно не вызывает принципиальных затруднений.

Пирофосфат-ион

(дифосфат-ион)

$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.



содер-

жит две группы PO_3 , связанные через атом кислорода. ИК-спектры поглощения пирофосфатов сложнее спектров ортофосфатов. Для ИК-спектров пирофосфатов характерно наличие, по крайней мере, четырех характеристических систем полос: валентных колебаний групп

$$\text{PO}_3 — \nu(\text{PO}_3) \approx 1100—1150 \text{ см}^{-1}$$

антисимметричных и симме-

$$\begin{array}{ccccccc} \text{тричных} & & \text{валентных} & & \text{колебаний} & & \text{группы} \\ \text{POR} - \nu_{as}(\text{POR}) \approx 900-950 \text{ см}^{-1}, & & & & & & \\ \nu_s(\text{POR}) \approx 710-740 \text{ см}^{-1} & & & & & & \end{array}$$

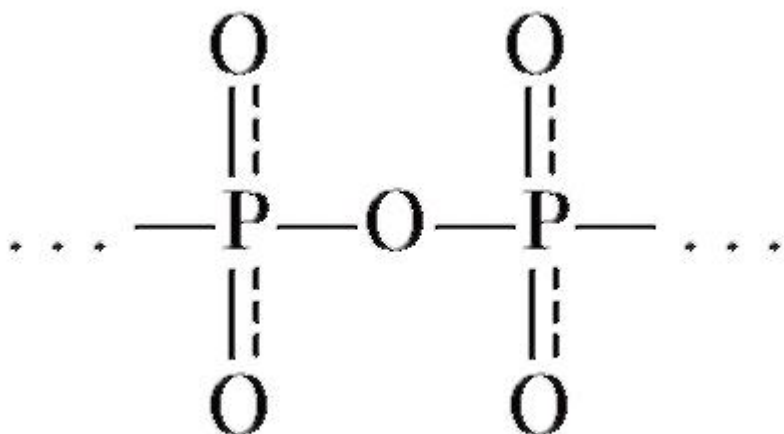
, и деформационных колебаний около 550 см^{-1} . Эти полосы довольно интенсивны, и их можно использовать в качестве аналитических для идентификации пирофосфат-иона.

В спектрах пирофосфатов разных катионов наблюдается целый ряд других полос поглощения. Под влиянием катионов в кристаллическом состоянии полосы поглощения пирофосфат-иона в ИК-спектрах пирофосфатов могут сильно усложняться и расщепляться на целый ряд компонентов, однако четыре основные системы полос, указанные выше, присутствуют всегда.

ИК-спектры фосфатов с большей степенью конденсации (трифосфаты, тетрафосфаты, метафосфаты и другие полифосфаты) обычно довольно сложны. В них всегда имеются системы полос валентных колебаний связей PO, групп POR и деформационных колебаний примерно в тех же областях, что и для дифосфат-иона (пирофосфат-иона). Так, например,



в ИК-спектрах метафосфатов, содержащих анионы $(\text{PO}_3)_n^{n-}$, которые включают фрагменты



присутствуют, по крайней мере, характеристические полосы поглощения около: $\nu_s(\text{POR})$ - $660-820 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{es}(\text{POR})$ - $960-1080 \text{ см}^{-1}$, $\nu_s(\text{PO}_2)$ - $1060-1180 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{PO}_2)$ - $1180-1320 \text{ см}^{-1}$. Эти характеристические полосы поглощения можно использовать в качестве аналитических при идентификации метафосфатов.

Спектры многих фосфатов хорошо изучены, описаны в литературе, поэтому при наличии спектров эталонных образцов возможна однозначная идентификация фосфатов.

Арсенат-ион AsO_4^{3-} . Тетраэдрический ортоарсенат-ион (или просто «арсенат-ион») имеет четыре различные основные колебательные частоты. Полосы симметричных

$\nu_s(\text{AsO})$ и несимметричных триж-



ды вырожденных

валентных колебаний связей AsO лежат

в спектрах в области $\sim 720\text{-}880\text{ см}^{-1}$, частота дважды вырожденных деформационных



колебаний

- около $350\text{-}390\text{ см}^{-1}$, частота



трижды вырожденных деформационных колебаний

около $410\text{-}500\text{ см}^{-1}$. В ИК-поглощении активны две частоты трижды вырожденных



колебаний:

Соответственно этому

в ИК-спектрах поглощения арсенатов наблюдаются две характеристические системы



полос поглощения: интенсивная сложная полоса

в области $\sim 720\text{-}$



880 см^{-1} и полоса

средней интенсивности около $400\text{-}500\text{ см}^{-1}$.

Обе полосы могут быть использованы в качестве аналитических для идентификации арсенатов.

В табл. 20.34 приведены колебательные частоты арсенат-иона, найденные в ИК-спектрах поглощения некоторых арсенатов.

Таблица 20.34. Колебательные частоты (см^{-1}) арсенат-иона AsO_4^{3-} для некоторых арсенатов

Соединение	$\nu_s(\text{AsO})$ и $\nu_f(\text{AsO})$	$\delta_e(\text{AsO}_4^{3-})$	$\delta_f(\text{AsO}_4^{3-})$
$\text{AsO}_4 \sim$ в водном растворе	$\nu_s(\text{AsO}) = 837$ $\nu_f(\text{AsO}) = 878$	349	463
$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\sim 725; \sim 833$	~ 350	$\sim 450; 485; 535$
$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\sim 740; \sim 820; \sim 860$	~ 415	~ 525
$\text{Hg}_3(\text{AsO}_4)_2$	$\sim 780; 825; 852; 868$	372	440; 486
SbAsO_4	$\sim 690; \sim 735; \sim 780; \sim 840$	385	455; 526
$\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\sim 740; \sim 835$	~ 375	~ 486
$\text{CoAsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\sim 723; \sim 784; \sim 815; \sim 885$	373	420; 460; 505
LaAsO_4	790; 842; 865; 875	365; 392	412; 430; 450
CeAsO_4	788; 845; 870	360; 390	415; 425; 450
PrAsO_4	785-880	365; 392	410; 450

NdAsO ₄	792; 810; 845; 865	365; 392	415; 420; 450
InAsO ₄	775; 830; 920		~440; 465; 540
InAsO ₄ • 2H ₂ O	~820		445; 467; 492
InAsO ₄ • 4H ₂ O	850		470

ИК-спектры поглощения гидроарсенатов, содержащих ионы HAsO₄²⁻ и H₂AsO₄⁻ (например: KH₂AsO₄, (NH₄)₂HAsO₄, Na₂HAsO₄ • 7H₂O и др.), сложнее спектров средних арсенатов, хотя основные полосы поглощения валентных и деформационных колебаний арсенат-иона сохраняются приблизительно в тех же областях ИК-спектра, что и для средних арсенатов. Гидроарсенаты целесообразно идентифицировать, сравнивая ИК-спектр поглощения анализируемого образца со спектром эталона в области ~200-4000 см⁻¹.

Метаарсениты и ортоарсениты. ИК-спектры поглощения метаарсенитов (например: NaAsO₂, Zn(AsO₂)₂, Pb(AsO₂)₂) характеризуются наличием сложных интенсивных полос поглощения $\nu(\text{AsO})$ валентных колебаний связей AsO в области ~600-850 см⁻¹ и деформационных колебаний - около 350-450 см⁻¹.

В ИК-спектрах поглощения ортоарсенитов (например: Cu(AsO₃)₂ • xH₂O, Ag₃AsO₃, Hg₃(AsO₃), SbAsO₃) имеются интенсивные сложные полосы валентных колебаний связей AsO в интервале ~700-840 см⁻¹ и менее интенсивные сложные полосы ниже ~600 см⁻¹.

Для идентификации метаарсенитов и ортоарсенитов можно использовать полосы валентных колебаний $\nu(\text{AsO})$ или же, что предпочтительнее, ИК-спектры эталонных образцов во всей области от ~200 до 4000 см⁻¹, сравнивая ИК-спектр анализируемого препарата со спектром эталона.

Хлорат-ион ClO₃⁻, бромат-ион BrO₃⁻, иодат-ион IO₃⁻. Эти три аниона, обладающие, как и сульфит-ион SO₃²⁻, структурой правильной треугольной пирамиды, имеют четыре различные основные колебательные частоты, причем все они активны в ИК-поглощении. Значения частот для водных растворов приведены в табл. 20.35. Это - частоты

симметричных $\nu_s(\text{XO})$ и дважды вырожденных - $\nu_e(\text{XO})$ валентных, $\delta_s(\text{XO}_3^-)$ и дважды вырожденных $\delta_e(\text{XO}_3^-)$ симметричных деформационных колебаний.

Таблица 20.35. Основные колебательные частоты (см⁻¹) пирамидальных анионов XO₃⁻ (X = Cl, Br, I) в водном растворе

Анион	$\nu_s(\text{XO})$	$\delta_s(\text{XO}_3^-)$	$\nu_e(\text{XO})$	$\delta_e(\text{XO}_3^-)$
ClO ₃ ⁻	932	613	982	479
BrO ₃ ⁻	805	418	830	356
IO ₃ ⁻	790	360	820	326

В ИК-спектрах хлоратов наблюдаются три системы характеристических полос поглощения в областях: ~900-1050 (интенсивная), ~610-630 (средней интенсивности) и

$\sim 475-525 \text{ см}^{-1}$ (средней интенсивности). Все три системы полос могут быть использованы в качестве аналитических при идентификации хлорат-иона ClO_3^- .

В ИК-спектрах броматов всегда проявляются также три системы характеристических полос поглощения около $740-850$ (интенсивная), $390-450$ (средней интенсивности) и $350-380 \text{ см}^{-1}$ (средней интенсивности). Все эти полосы можно использовать в качестве аналитических для открытия бромат-иона BrO_3^- .

Для ИК-спектров поглощения иодатов свойственно наличие двух характеристических систем полос поглощения в интервалах $\sim 690-830$ (интенсивная) и $\sim 300-420 \text{ см}^{-1}$ (средней интенсивности). Обе системы полос можно использовать в качестве аналитических при идентификации иодат-иона IO_3^- .

Перхлорат-ион ClO_4^- и периодат-ион IO_4^- . Эти тетраэдрические анионы имеют четыре различные основные колебательные частоты - симметричных и трижды вырожденных, дважды и трижды вырожденных деформационных колебаний. В табл. 20.36 представлены значения основных колебательных частот этих анионов в водных растворах. В ИК-поглощении активны только две частоты трижды вырожденных колебаний.

Таблица 20.36. Основные колебательные частоты (см^{-1}) тетраэдрических анионов XO_4^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) в водном растворе

Анион	$\nu_s(\text{XO})$	$\nu_f(\text{XO})$	$\delta_f(\text{XO}_4^-)$	$\delta_e(\text{XO}_4^-)$
ClO_4^-	935	1102	626	462
IO_4^-	791	853	325	256

ИК-спектры поглощения перхлоратов имеют характеристические полосы в областях (табл. 20.37): $\nu_f(\text{ClO}^-) \sim 1000-1140 \text{ см}^{-1}$ (интенсивные) и $\delta_f(\text{ClO}^-) \sim 610-630 \text{ см}^{-1}$ (средней интенсивности). Обе эти системы полос могут быть использованы в качестве аналитических для идентификации перхлоратов.

В ИК-спектрах поглощения периодатов наблюдаются характеристические полосы около: $\nu_f(\text{IO}) \sim 830-860 \text{ см}^{-1}$ (интенсивные), $\delta(\text{IO}^-) \sim 310-330 \text{ см}^{-1}$ (средней интенсивности) и $\sim 260-270 \text{ см}^{-1}$ (средней интенсивности). В качестве аналитических в принципе можно использовать все три системы полос.

Таблица 20.37. Положение полос $\nu_f(\text{ClO}_4^-)$ и $\delta_f(\text{ClO}_4^-)$ в ИК-спектрах поглощения некоторых кристаллических перхлоратов, см^{-1}

Перхлорат	$\nu_f(\text{ClO}_4^-)$	$\delta_f(\text{ClO}_4^-)$
NH_4ClO_4	$\sim 1075^*$	627; ~ 637
$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	~ 1070	627; 637
$\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	~ 1100	612; ~ 620 ; 650; ~ 657
KClO_4	1143*	627; 635
RbClO_4	$\sim 1085^*$	625; ~ 631
CsClO_4	$\sim 1070^*$	622; ~ 625
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\sim 1030^*$	~ 650
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	~ 1100	640

$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	~1065	~650
$\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	~1100	~623
$\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	~1100	625
ClO^- в водном растворе	1105	627

* Сложная полоса.

Перманганат-ион MnO_4^- , манганат-ион MnO_4^{2-} , перренат-ион ReO_4^- .

Тетраэдрический перманганат-ион в кристаллическом KMnO_4 имеет следующие основные колебательные частоты: частота симметричных валентных колебаний $\nu_s(\text{MnO})$ - 846 см^{-1} (иногда принимают $\nu_s(\text{MnO}) = 1020 \text{ см}^{-1}$), частота трижды вырожденных валентных колебаний $\nu_f(\text{MnO})$ - 900 см^{-1} , частота дважды вырожденных деформационных колебаний $\delta_e(\text{MnO}^-)$ - $340\text{-}350 \text{ см}^{-1}$ и частота трижды вырожденных деформационных колебаний $\delta_f(\text{MnO}^-)$ - $390\text{-}400 \text{ см}^{-1}$. Для перманганат-иона в водном растворе эти частоты несколько изменяются: $\nu_s(\text{MnO}) = 897$, $\nu_f(\text{MnO}) = 841$, $\delta_e(\text{MnO}^-) = 318$ и $\delta_f(\text{MnO}_4^-) = 318 \text{ см}^{-1}$. В ИК-поглощении активны две частоты трижды вырожденных колебаний. В соответствии с этим в ИК-спектрах поглощения перманганатов присутствуют характеристические полосы поглощения перманганат-иона в областях: $\nu_f(\text{MnO})$ - $870\text{-}950 \text{ см}^{-1}$ (интенсивные), $\delta_f(\text{MnO}^-)$ - $370\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ (малой или средней интенсивности), табл. 20.38. В качестве аналитических полос для идентификации перманганатов можно использовать обе полосы; предпочтительнее - полосу в области $870\text{-}950 \text{ см}^{-1}$, так как она обладает высокой интенсивностью и легко определяется в спектре.

Манганат-ион MnO_4^{2-} имеет более низкие значения $\nu_f(\text{MnO})$ (табл. 20.38), чем перманганат-ион.

Перренат-ион ReO_4^- характеризуется интенсивной полосой $\nu_f(\text{ReO})$ в ИК-спектре поглощения практически в той же области, что и перманганат-ион.

Таблица 20.38. Частоты (см^{-1}) $\nu_f(\text{MnO})$ кристаллических перманганатов и манганатов щелочных металлов

Перманганаты (ион MnO^-)	$\nu_f(\text{MnO})$	Манганаты (ион MnO_4^{2-})	$\nu_f(\text{MnO})$
$\text{Li}_3\text{MnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	885-905		
$\text{NaMnO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	900		
$\text{NaMnO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	887; 906; 924		
NaMnO_4	887; 900; 924	Na_2MnO_4	850
KMnO_4	904	K_2MnO_4	837
RbMnO_4	902	Rb_2MnO_4	832
CsMnO_4	900	Cs_2MnO_4	829

Хромат-ион CrO_4^{2-} . Тетраэдрический хромат-ион в водном растворе имеет следующие основные частоты: симметричные валентные колебания

$$\nu_s(\text{CrO}) \approx 847 \text{ см}^{-1}$$

, трижды вырожденные валентные

колебания $\nu_f(\text{CrO}) = 884 \text{ см}^{-1}$, дважды вырожденные
 деформационные колебания $\delta_e(\text{CrO}_4^{2-}) = 348 \text{ см}^{-1}$,
 трижды вырожденные деформационные колебания
 $\delta_f(\text{CrO}_4^{2-}) = 368 \text{ см}^{-1}$. В ИК-поглощении активны
 $\nu_f(\text{CrO})$
 только две частоты трижды вырожденных валентных и
 $\delta_f(\text{CrO}_4^{2-})$ деформационных колебаний.

В ИК-спектрах поглощения хроматов наблюдаются характеристические полосы в
 $\nu_f(\text{CrO}) \approx 850-930 \text{ см}^{-1}$
 областях:
 $\delta(\text{CrO}_4^{2-}) \approx 350-400 \text{ см}^{-1}$
 (интенсивные) и
 (малой или средней интенсивности).

$\nu_f(\text{CrO})$
 В табл. 20.39 представлены в качестве примера частоты хро-
 матов щелочных металлов и таллия(I).

Таблица 20.39. Частоты $\nu_f(\text{CrO})$ некоторых хроматов, см^{-1}

Хромат	$\nu_f(\text{CrO})$	Хромат	$\nu_f(\text{CrO})$
$\text{LiCrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	887	Cs_2CrO_4	882
Na_2CrO_4	898	Tl_2CrO_4	840
K_2CrO_4	890	CrO_4^{2-} в водном растворе	884
Rb_2CrO_4	~887		

В качестве аналитических полос для идентификации хроматов можно использовать обе характеристические полосы; предпочтительно - полосу в области $\sim 850-930 \text{ см}^{-1}$, поскольку она обладает высокой интенсивностью и легко определяется в спектре.

Дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В этом анионе две группы CrO_3 связаны между собой через атом кислорода: $[\text{O}_3\text{Cr}-\text{O}-\text{CrO}_3]^{2-}$, аналогично структуре пирофосфат-иона $[\text{O}_3\text{P}-\text{O}-\text{PO}_3]^{4-}$. Подобно последнему для дихромат-иона можно указать приблизительно частоты валентных колебаний группировки CrOCr и групп CrO_3 : частота симметричных валентных колебаний $\nu_s(\text{CrOCr}) \sim 560 \text{ см}^{-1}$, частота антисимметричных валентных колебаний $\nu_{as}(\text{CrOCr}) \sim 780 \text{ см}^{-1}$ и частоты валентных колебаний $\nu(\text{CrO}_3) \sim 930 \text{ см}^{-1}$. В соответствии с этим в ИК-спектрах поглощения дихроматов проявляются сложные характеристические

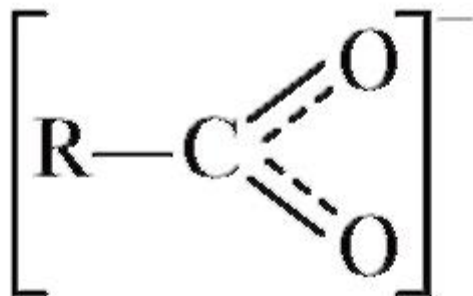
полосы дихромат-иона в областях: $\nu(\text{CrO}_3) \sim 880\text{--}990 \text{ см}^{-1}$ (интенсивные, сложные), $\nu_{\text{as}}(\text{CrOCr}) \sim 720\text{--}840 \text{ см}^{-1}$ (интенсивные, сложные), $\nu_{\text{s}}(\text{CrOCr}) \sim 555\text{--}580 \text{ см}^{-1}$ (средней или малой интенсивности, сложные). Наблюдаются также малоинтенсивные полосы деформационных колебаний в интервале $\sim 340\text{--}380 \text{ см}^{-1}$. Для идентификации дихроматов можно использовать в качестве аналитических полосы поглощения валентных колебаний.

В табл. 20.40 приведены в качестве примера частоты $\nu(\text{CrO}_3)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CrOCr})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{CrOCr})$ для некоторых дихроматов.

Таблица 20.40. Колебательные частоты $\nu(\text{CrO}_3)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CrOCr})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{CrOCr})$ некоторых дихроматов, см^{-1}

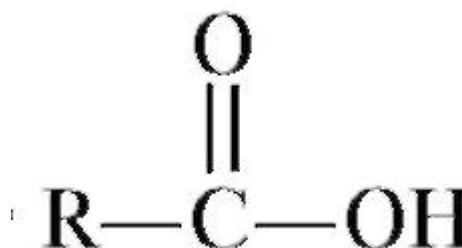
Дихромат	$\nu(\text{CrO}_3)$	$\nu_{\text{as}}(\text{CrOCr})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CrOCr})$
$\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	882; 902; 933; 953	759	570
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	887; 903; 925; 936; 948; 956; ~ 964	775; 800	~ 567
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	885; 890; 902; 908; 924; 934; 950; ~ 965	763; 796	555; 565
$\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	887; 907; 939; ~ 950	~ 763 ; 817	573
$\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	886; 908; 935; ~ 950	783	535
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	880; 901; 933; 954	~ 740	575
$\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	868; 887; 919	772	528

Карбоксилаты. Анионы карбоновых кислот - карбоксилат-ионы



включают органический радикал R и группу —COO^{-} , содержащую

две одинаковые «выравненные» связи $\text{C}=\text{O}$ полуторной кратности,



в отличие от исходных кислот, молекулы которых имеют

одну двойную связь C=O и одну одинарную связь C-O. В соответствии со структурой карбоксилат-ионов в ИК-спектрах поглощения солей карбоновых кислот проявляются характеристические полосы карбоксильных групп COO и органического радикала R.

Полосы поглощения, относящиеся к внутренним колебаниям карбоксильных групп, наблюдаются в областях:

$$\nu_{as}(\text{COO}) \approx 1550-1600 \text{ см}^{-1}$$

- частота антисимметричных валентных колебаний связей CO (интенсивные полосы),

$$\nu_s(\text{COO}) \approx 1360-1460 \text{ см}^{-1}$$

- частота симметричных валентных колебаний связей CO (обычно - интенсивные

$$\delta(\text{OCO}) \approx \text{и } 650-790 \text{ см}^{-1}$$

полосы). - частота деформационных колебаний карбоксильной группы (полосы средней интенсивности).

Органический радикал R может включать различные связи и функциональные группы, имеющие собственные полосы в широкой области ИК-спектра. В частности, характеристические полосы валентных колебаний связей CH метиленовых -CH₂- и метильных -CH₃ групп лежат приблизительно в интервале ~2800-3000 см⁻¹, характеристические полосы деформационных колебаний - около ~1360, ~1460 см⁻¹. В зависимости от природы радикала R может наблюдаться ряд других полос поглощения, например, полос валентных колебаний связей C-C - так называемых «скелетных колебаний» радикала R.

В качестве аналитических полос карбоксилатных групп обычно используют интенсивные полосы

$$\nu_{as}(\text{COO}), \nu_s(\text{COO}) \text{ и } \delta(\text{OCO})$$

, кото-

рые определяются в спектре сравнительно просто.

Если анализируемый объект содержит соли разных карбоновых кислот, то полосы разных карбоксилатов налагаются в ИК-спектре поглощения друг на друга, что мешает однозначной идентификации каждого карбоксилата. В этих случаях предпочтительно использовать спектры эталонных образцов открываемых карбоксилатов. Например, при идентификации ацетата натрия полезно сравнивать спектр

анализируемого образца с известным спектром ацетата натрия, при идентификации ацетата кобальта - с известным спектром ацетата кобальта и т.д.

К простейшим по составу карбоксилат-ионам относятся формиат-ион и ацетат-ион.

Формиат-ион HCOO⁻. Плоский формиат-ион в водном растворе имеет следующие основные колебательные частоты: частота валентных колебаний связи C-H $\nu(\text{CH}) = 2803 \text{ см}^{-1}$, частота антисимметричных валентных колебаний связей CO $\nu_{as}(\text{COO}) = 1585 \text{ см}^{-1}$, частота симметричных валентных колебаний связей CO $\nu_s(\text{COO}) = 1351 \text{ см}^{-1}$, частота деформационных колебаний $\delta(\text{OCO}) = 760 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, имеются еще две частоты деформационных колебаний, равные 1383 и 1069 см⁻¹. В ИК-спектрах поглощения кристаллических формиатов щелочных металлов и аммония эти характеристические частоты формиат-иона лежат в интервалах (табл. 20.41): $\nu(\text{CH}) = 2801-2857$, $\nu_{as}(\text{COO}) = 1587-1595$, $\nu_s(\text{COO}) = 1351-1387 \text{ см}^{-1}$; $\delta(\text{OCO}) = 774-791 \text{ см}^{-1}$; две другие частоты деформационных колебаний - 1379-1410 и 1064-1072 см⁻¹.

Таблица 20.41. Основные колебательные частоты (см^{-1}) формиат-иона HCOO^- в кристаллических формиатах некоторых металлов и аммония

Формиат	$\nu(\text{CH})$	$\nu_s(\text{COO})$	$\delta(\text{OCO})$	$\nu_{as}(\text{COO})$	$\delta(\text{CH})$ и $\delta(\text{OCO})$	
HCOOLi	2857	1387	791	1587	1410; 1399	1072
HCOONa	2833	1364	775	1592	1381	1071
HCOOK	2833	1350	775	1590	1385	1064
HCOORb	2801	1350	774	1592	1383	1066
HCOOCs	2801	1351	775	1595	1379	1099
HCOONH_4	2825	1364	775	1592	1406	1072
$(\text{HCOO})_2\text{Mn}$	2900; 2915	1340; 1370	765; 795	1590	1390; 1400	
HCOO^- в водном растворе	2803	1351	760	1585	1383	1069

Ацетат-ион CH_3COO^- . Этот анион имеет 15 различных основных колебательных частот. В водном растворе некоторые из этих частот, представляющие аналитический интерес, имеют следующие значения: три частоты $\nu(\text{CH})$ валентных колебаний связей CH - 2935, 2981 и 3010 см^{-1} , частота $\nu_{as}(\text{COO})$ антисимметричных валентных колебаний связей

CO - 1556 см^{-1} , частота $\nu_s(\text{COO})$ симметричных валентных колебаний связей CO - 1413 см^{-1} , частота $\delta(\text{OCO})$ деформационных колебаний группы COO^- - 650 см^{-1} , частоты $\delta(\text{CH}_3)$ деформационных колебаний метильной группы - 1344, 1429 и 1456 см^{-1} , частота $\nu(\text{CC})$ валентного колебания связи CC - 926 см^{-1} , частоты других деформационных колебаний - 621, 1020 и 1052 см^{-1} . В соответствии с этим в ИК-спектрах поглощения ацетатов различных катионов проявляются характеристические полосы в областях: $\nu_{as}(\text{COO}) = 1535\text{--}1590 \text{ см}^{-1}$ (интенсивные), $\nu_s(\text{COO}) = 1420\text{--}1460$ (интенсивные), $\delta(\text{OCO}) = 640\text{--}670 \text{ см}^{-1}$ (средней интенсивности), $\nu(\text{CC}) = 930\text{--}970 \text{ см}^{-1}$ (малой интенсивности). Полосы $\nu_s(\text{COO})$ частично налагаются на полосы деформационных колебаний метильной группы. Указанные полосы поглощения, за исключением малоинтенсивных полос $\nu(\text{CC})$, обычно используют в качестве аналитических.

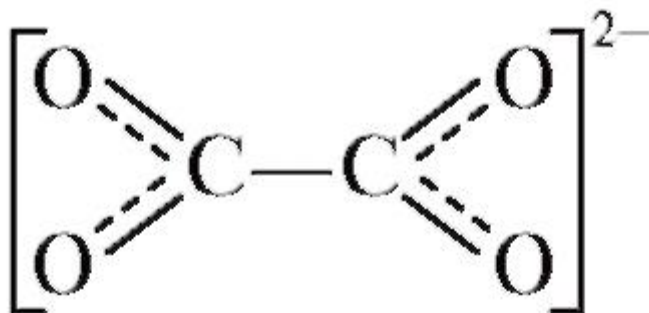
В табл. 20.42 приведены в качестве примера три колебательные частоты ацетат-иона для ацетатов некоторых металлов.

Таблица 20.42. Некоторые колебательные частоты (см^{-1}) ацетат-иона в ацетатах металлов

Ацетат	$\nu_{as}(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})$	$\nu(\text{CC})$
CH_3COOLi	1588; 1579	1441	935
CH_3COONa	1574	1434; 1420	923

CH ₃ COORb	1570	1405	920
(CH ₃ COO) ₂ Be	1624	1480	982
(CH ₃ COO) ₂ Mg	1580	1427	950
(CH ₃ COO) ₂ Ca	1559; 1538	1452; 1411	953; 942
(CH ₃ COO) ₂ Sr	1588	1426	946; 934
(CH ₃ COO) ₂ Zn	1545	1446; 1405	954
(CH ₃ COO) ₂ Cd	1543	1446; 1410	950
(CH ₃ COO) ₃ Al	1593	1472	950
(CH ₃ COO) ₃ La	1609; 1525	1465; 1499	965; 955
(CH ₃ COO) ₃ Sc	1535	1462; 1410	960
(CH ₃ COO) ₄ Rh ₂ • 2H ₂ O	1584	1450	700; 716
(CH ₃ COO) ₄ Cu • 2H ₂ O	1598	1430	
(CH ₃ COO) ₄ Cr • 2H ₂ O	1570	1425	
CH ₃ COO ⁻ в водном растворе	1556	1413	926

Оксалат-ион C₂O₄²⁻. В оксалат-ионе все четыре связи СО можно считать приблизительно одинаковыми и занимающими промежуточное положение между одинарными и двойными связями СО, что схематически представляют следующим образом:



В соответствии с таким строением оксалат-иона ИК-спектры поглощения ионных оксалатов (например, щелочных и редкоземельных катионов, индия(III) и др.) в области ~400-2000 см⁻¹ характеризуются наличием четырех областей поглощения: интенсивные полосы антисимметричных валентных колебаний карбоксильных групп



около ~1600-1650 см⁻¹, полосы средней интенсивности



симметричных валентных колебаний карбоксильных групп интервале

в

~1320-1400 см⁻¹, полосы средней интенсивности антисимметричных деформационных

колебаний $\delta_{as}(\text{COO})$ при ~780-815 см⁻¹ и малоинтен-
сивные полосы симметричных деформационных колебаний $\delta_s(\text{COO})$ около ~480-520 см⁻¹.

В табл. 20.43 приведены колебательные частоты некоторых ионных оксалатов.

Таблица 20.43. Положение основных полос поглощения (см⁻¹) в ИК-спектрах некоторых ионных оксалатов (Ох - сокращенное обозначение оксалат-иона C₂O₄²⁻)

Соединение	$\nu_{as}(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})^*$	$\delta_{as}(\text{COO})$	$\delta_s(\text{COO})$
Li ₂ Ox	1670	1338	778	515
Na ₂ Ox	1650	1330	778	520
K ₂ Ox • H ₂ O	1650	1328	780	528
Cs ₂ Ox • H ₂ O	1650	1318	783	528
(NH ₄) ₂ Ox • H ₂ O	1660	1315	785	~518
In ₂ Ox ₃ • nH ₂ O (n = 3; 6)	1633	1315 (1370)	788; 814	~460
NH ₄ InOx ₂ • 2H ₂ O	1626; ~1600	1321 (1362)	812	433; 481
KInOx ₂ • 3H ₂ O	1627; ~1660	1321 (1362)	812	479
CsInOx ₂ • H ₂ O	1620; 1661	1323 (1360)	811	433; 484
(NH ₄) ₃ InOx ₃	1623; ~1660	1319 (1360)	811	431; 479
Pr ₂ Ox ₃ • 10H ₂ O	1655	1335 (1380)	810	497
Nd ₂ Ox ₃ • 10H ₂ O	1650	1340 (1370)	812	497

Окончание табл. 20.43

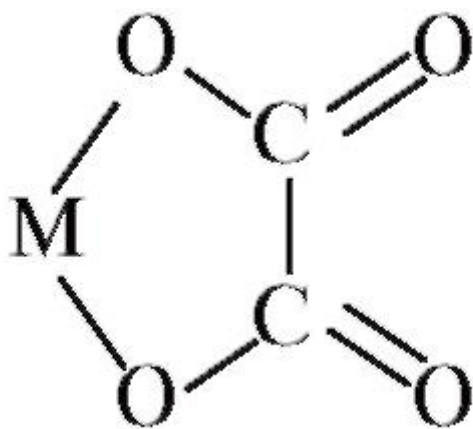
Соединение	$\nu_{as}(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})^*$	$\delta_{as}(\text{COO})$	$\delta_s(\text{COO})$
Sm ₂ Ox ₃ • 10H ₂ O	1640	1332 (1365)	810	495
Gd ₂ Ox ₃ • 10H ₂ O	~1665	1340 (1380)	815	497
LiPrOx ₂ • 4,5H ₂ O	1640	1325 (1391)	803	500
LiNdOx ₂ • 5H ₂ O	1640	1327	803	495
LiSmOx ₂ • 6H ₂ O	1640	1330	810	497
LiGdOx ₂ • 5,5H ₂ O	1640	1330; (1373)	807	497
NaPrOx ₂ • 5,5H ₂ O	1633	1325	798	494

$\text{NaNdOx}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1650	1325	801	497
$\text{NaSmOx}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	1620	1328	805	497
$\text{KPrOx}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1630	1328	808	475
$\text{KNdOx}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	1635	1328	810	480
$\text{KSmOx}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1600	1322	810	500
$\text{KGdOx}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	1630	1330	812	500
$\text{CsPrOx}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1620	1323	790; 801	500
$\text{CsNdOx}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	1620	1323	795; 798; 802	498
$\text{CsSmOx}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1623	1320	792; 798; 802	498
$\text{CsGdOx}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1640	1328; (1385)	792; 800; 808	498
$\text{NH}_4\text{PrOx}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1640	1327	807	500
$\text{NH}_4\text{NdOx}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1620	1327	809	503
$\text{NH}_4\text{SmOx}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	1620	1330	810	498
$\text{NH}_4\text{GdOx}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	1630	1328	810	495
$\text{ThOx}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	~1649	1320; 1359	800	484
$\text{ThOx}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~1648	1316; 1357	802	476
$\text{ThOx}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	~1640	1319; 1355	809	~480
ThOx_2	~1640	1317; 1350	781	497

* В скобках указаны малоинтенсивные компоненты полос поглощения.

По указанным полосам можно идентифицировать оксалаты, если анализируемый объект не содержит одновременно солей других карбоновых кислот, полосы которых, налагаясь на полосы оксалат-иона, затрудняют однозначное определение последних.

Оксалатогруппа часто входит в состав комплексных соединений. В комплексных оксалатах, в которых оксалатогруппа занимает два координационных места около катиона М (металла-комплексобразователя), связи СО уже неравноценны: две связи СО, кислородные атомы которых связаны непосредственно с катионом М, приближаются к одинарным связям, тогда как две другие связи СО, непосредственно не участвующие в комплексообразовании, приближаются к двойным связям. Предельный случай такой структуры можно схематически представить в виде:

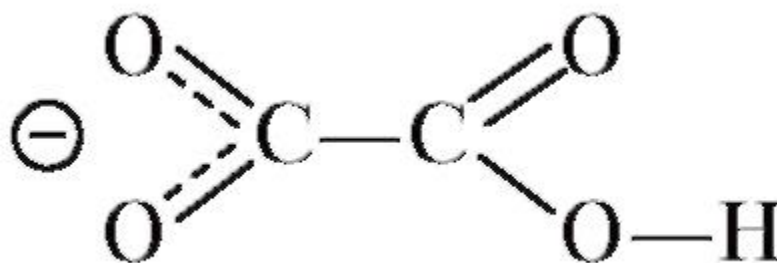


В ИК-спектрах поглощения комплексных оксалатов имеются полосы уже в области $\sim 1650-1730 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к преимущественно валентным колебаниям двойных связей $\text{C}=\text{O}$, т.е. в более высокочастотной области по сравнению со спектрами простых оксалатов. Полосы поглощения, частично или преимущественно относящиеся к валентным колебаниям одинарных связей $\text{C}-\text{O}$, обнаруживаются в спектрах комплексных оксалатов в области $\sim 1390-1430$, $\sim 1240-1300$ и $\sim 880-920 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, ИК-спектроскопически можно не только идентифицировать оксалатогруппу, но и сделать вывод о том, является ли эта группа оксалат-ионом или же она связана в комплексном соединении металла.

Более детальный анализ ИК-спектров оксалатных комплексов металлов часто позволяет выяснить и другие особенности их структуры.

Гидрооксалат-ион HC_2O_4^- . В этом ионе имеются двойная связь $\text{C}=\text{O}$, ординарная связь $\text{C}-\text{O}$ и ионизированная карбоксильная группа



COO^- :

Поэтому в ИК спектрах поглощения гидрооксалатов проявляются, помимо полос поглощения карбоксилатной группы, довольно интенсивная полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ около $\sim 1660-1720 \text{ см}^{-1}$, полосы средней интенсивности $\nu(\text{C}-\text{O})$ при $\sim 1235-1240 \text{ см}^{-1}$ и

$\delta_{as}(\text{COO})$ вблизи $\sim 720 \text{ см}^{-1}$.

Идентификацию гидрооксалат-иона можно проводить по всем трем указанным полосам, а также (одновременно) по полосам карбоксильной группы.

Практика метода. В аналитических целях ИК-спектры поглощения получают в рабочей области $400-4000 \text{ см}^{-1}$ (или $200-4000 \text{ см}^{-1}$) обычно на различных двухлучевых (двухканальных) или (очень редко в последние годы) на однолучевых инфракрасных спектрофотометрах (призмных, с дифракционными решетками и др.). Для записи спектров разных фаз (твердые, жидкие, газообразные) применяются следующие основные методики.

Твердые фазы. Наиболее распространены две методики - методика прессования анализируемого образца с инертным наполнителем и методика растирания с индифферентными жидкостями.

а) *Методика прессования с инертным наполнителем.* В качестве инертного наполнителя чаще всего используют безводные спектрально чистые (лучше - переплавленные) кристаллические бромид KBr (чаще) или хлорид KCl (реже) калия. Иногда применяют прессование с тефлоном или полиэтиленом. В большинстве случаев для прессования применяют бромид калия, который не имеет собственных полос поглощения в области 400-4000 см⁻¹, достаточно пластичен при прессовании, сравнительно легко обезвоживается и химически инертен ко многим соединениям (в твердом состоянии), особенно - органическим. Однако для получения ИК-спектров поглощения хлоргидратов, т.е. солянокислых солей типа хлоргидрата гидроксиламина $\text{HONH}_2 \cdot \text{HCl}$ (например, бромгексина гидрохлорида, гидразина гидрохлорида, пиридоксина гидрохлорида и т.д.), следует использовать прессование не с бромидом, а с хлоридом калия, так как при прессовании с бромидом калия может частично протекать при повышенном давлении твердофазная реакция обмена хлорид-ионов на бромид-ионы, в результате чего образуется смесь хлоргидрата и бромгидрата.

При проведении стандартных экспериментов навеску анализируемого образца (1-2 мг) тщательно растирают с кристаллическим бромидом калия (100-400 мг) в агатовой, яшмовой ступке или в вибромельнице. Смесь прессуют в специальной пресс-форме (обычно - промышленного производства) в вакууме (~2-5 мм рт.ст.) под давлением 8-10 т/см² и получают прессовку - таблетку или диск диаметром до ~13 мм. Часто прессовка бывает заключена в кольцевую металлическую оправу. Иногда, в зависимости от конструкции

пресс-формы, получают прямоугольную прессовку в оправе или без оправы. Записывают ИК-спектр поглощения полученной прессовки, помещая в канал сравнения двухлучевого ИК-спектрофотометра аналогичную прессовку из чистого бромида калия.

Иногда при прессовании с бромидом калия последний взаимодействует с исследуемым веществом, в результате чего получают спектр не изучаемого вещества, а либо продуктов его взаимодействия с бромидом калия, либо смеси исходного вещества и продуктов его взаимодействия с KBr. При высоких давлениях возможны также во время прессования переходы вещества из одной кристаллической модификации в другую. Подобные явления наблюдаются, как уже указывалось выше, при прессовании с бромидом калия различных хлоргидратов, а также соединений, содержащих перхлорато-, сульфато-, нитрато-, нитрозо-, гидроксогруппы, молекулы воды, при прессовании индометацина, метилникотината, теofilлина, иодипамида, тимоксифена цитрата и других веществ. В таких ситуациях методику прессования с бромидом калия применять нельзя. Возможны аналогичные явления и при прессовании с хлоридом калия.

В любом случае при использовании методики прессования веществ с бромидом или хлоридом калия необходимо контролировать истинность получаемых ИК-спектров поглощения параллельным применением другой независимой методики, например, методики растирания с индифферентными жидкостями.

Как было показано (в работе А. В. Бабаевой, Ю. Я. Харитоновой, З.М. Новоженюк, опубликованной в «Журнале неорганической химии», 1961 г., т. 6, вып. 10, с. 2263-2280), качество прессовок с KBr (их прозрачность к ИК-излучению) практически мало зависит от того, проводится ли прессование в вакууме или без вакуума, с оправками или без них, *если исходный KBr тщательно обезвоживается и переплавляется*. Если же обезвоживание KBr проводить не очень тщательно и соль не переплавлять, то при прессовании без вакуума из такой соли получают прессовки, прозрачность которых с течением времени (от нескольких минут до нескольких часов) ухудшается; при этом первоначально прозрачные

по внешнему виду пластинки становятся матовыми. Пластинки же из тщательно обезвоженного и переплавленного KBr, полученные прессованием в вакууме или без вакуума (и даже без специальных оправ), могут храниться в эксикаторе в течение нескольких месяцев, заметно не ухудшая светопропуска-

ние. Для получения KBr, пригодного при проведении прессования без вакуума, кристаллы KBr марки «ч.д.а.» («чистый для анализа») перекристаллизовывают из воды, тщательно отжимают на фильтре на воронке Бюхнера и сушат в сушильном шкафу при 80-100 °С в течение 1-2 сут, периодически растирая массу в ступке. Для окончания удаления следов воды высушенный порошок KBr *сразу же* переносят из сушильного шкафа в фарфоровом тигле в нагретую до красного каления электрическую печь и *быстро* плавят. Жидкий KBr *немедленно* после расплавления осторожно переливают в фарфоровую чашку и *быстро* переносят в вакуум-эксикатор с безводным хлоридом кальция, где и происходит охлаждение и кристаллизация расплава при непрерывном откачивании воздуха из вакуум-эксикатора (для деаэрирования соли, так как остаточные микропримеси воздуха, растворенного в расплавленной соли, после снятия давления прессования способствуют помутнению прессовки).

Полученные слитки KBr хранят в эксикаторе над осушителем, используя по мере надобности.

Таким способом можно готовить KBr для прессования в лабораторных условиях при отсутствии спектрально чистого KBr промышленного производства. Слитки могут храниться в эксикаторе в течение длительного времени (несколько лет) без ухудшения своих свойств в качестве инертного наполнителя.

б) *Методика растирания образца с индифферентными жидкостями (вазелиновое масло, фторированные углеводороды - «фторированное масло», гексахлорбутадиен и т.д.).* Навеску анализируемого образца (5-15 мг) смешивают с минимальным количеством (1-2 капли) индифферентной жидкости и тщательно растирают в агатовой или яшмовой ступке. Чаще всего в качестве индифферентной жидкости применяют обычное медицинское вазелиновое масло (аналог - «нужол», или «нуйол»), представляющее собой смесь жидких углеводородов. Полученную массу наносят стеклянной палочкой в виде полоски на пластинку из кристаллического KBr (или NaCl, если получают спектр в области не ниже $\sim 650\text{ см}^{-1}$) и прижимают другой такой же пластинкой.

Операции по нанесению пасты на солевые пластинки проводят в тонких резиновых перчатках (во избежание соприкосновения пальцев рук с легко повреждаемыми поверхностями солевых пластинок). При этом образуется слой пасты приблизительно капиллярной толщины. Записывают ИК-спектр поглощения приготовленной

таким путем пасты, помещая в канал сравнения двухлучевого спектрофотометра точно такие же пластинки с капиллярным слоем чистой индифферентной жидкости (для компенсации ее собственных полос поглощения).

Часто при использовании методики растирания образца с индифферентными жидкостями наблюдается некоторое уменьшение светопропускания, особенно - в высокочастотной области спектра, вследствие потерь ИК-излучения за счет его рассеивания частицами пасты. Кроме того, в области собственного поглощения индифферентной жидкости запись полос поглощения анализируемого образца становится ненадежной. Нередко обнаруживается также искажение контура полос поглощения вследствие различия коэффициентов светопреломления индифферентной жидкости и исследуемого вещества по отношению к ИК-лучам. Эти недостатки метода растирания с индифферентными жидкостями отсутствуют в методике прессования с бромидом или хлоридом калия.

Для получения высококачественного ИК-спектра поглощения вначале испытывают обе методики - прессования с KBr и растирания с вазелиновым маслом. Если в обоих случаях получают идентичные спектры (по положению и относительным интенсивностям полос поглощения), то в дальнейшем для анализа используют спектр, полученный методом прессования с KBr. Если же спектры, записанные с применением двух указанных методик, оказываются неодинаковыми (появляются или исчезают полосы поглощения, меняется их относительная интенсивность), то это, скорее всего, означает, что анализируемое вещество провзаимодействовало с KBr, от методики прессования следует отказаться и отдать предпочтение методике растирания с вазелиновым маслом.

Встречаются вещества, взаимодействующие и с поверхностями солевых пластинок, на которые наносится приготовленная паста. В подобных ситуациях разрабатывают специальные подходы: например, внутренние поверхности солевых пластинок покрывают очень тонкими пленками из подходящего инертного материала (иногда для этого используют пленки из тефлона толщиной несколько десятков мкм).

Жидкости. Для получения ИК-спектров поглощения чистых *неводных* жидкостей каплю исследуемой жидкости наносят на пластинку из KBr (или NaCl), прижимают такой же пластинкой и записывают спектр приготовленного таким путем образца с капиллярным слоем

исследуемой жидкости, помещая в канал сравнения спектрофотометра чистую солевую пластинку из того же материала (KBr или KCl). Можно применять жидкостные кюветы с окошками из солевых пластинок KBr, NaCl, LiF, CaF₂ и т.д. с подходящей толщиной поглощающего слоя (обычно от долей мм до ~1 мм).

Растворы. ИК-спектры поглощения *неводных* растворов получают так же, как и спектры чистых неводных жидкостей, однако обычно исследуют не капиллярный слой (прижатый между двумя солевыми пластинками), а применяют жидкостные кюветы с разной толщиной поглощающего слоя, помещая в канал сравнения спектрофотометра такую же кювету с чистым растворителем. Концентрацию раствора подбирают в зависимости от природы анализируемого вещества. Чаще всего записывают спектры растворов с несколькими различными концентрациями, с тем чтобы четко выявить в спектрах как малоинтенсивные, так и высокоинтенсивные полосы анализируемого вещества. Получение ИК-спектров поглощения *водных* растворов затруднено вследствие интенсивного собственного поглощения воды в ИК-области и невозможности использования солевых пластинок из KBr или NaCl, растворяющихся в воде. Вместо этих солевых пластинок иногда применяют пластинки из малорастворимых в воде материалов (иодид и бромид таллия, хлорид серебра, фториды лития и кальция и др.). Однако вследствие сильного собственного поглощения воды ИК-спектры поглощения водных растворов получаются недостаточно высокого качества, поэтому ИК-спектры поглощения водных растворов в аналитических целях используют сравнительно редко.

Газы. ИК-спектры поглощения газов записывают с применением *газовых кювет* (обычно с окошками из солевых пластинок KBr или NaCl) с толщиной поглощающего слоя ~10 см. Для этого из газовой кюветы, снабженной двумя газоотводными кранами, откачивают воздух, после чего кювету заполняют анализируемым газом (чистым или в смеси с аргоном, азотом, прозрачными по отношению к ИК-лучам) при желаемом давлении и записывают спектр, помещая в канал сравнения спектрофотометра такую же газовую кювету, которую либо откачивают для удаления воздуха, либо заполняют аргоном или азотом.

Конечная идентификация. Во всех случаях окончательную идентификацию проводят, сравнивая полученный ИК-спектр поглощения со спектром эталона, либо записанного в тех же условиях,

либо приведенного в том или ином источнике (атлас, Фармакопея, Фармакопейная статья, другая нормативная документация, научная литература и т.д.).

При записи ИК-спектров поглощения твердых, жидких и газовых фаз в области ниже 400 см^{-1} , где заметно собственное поглощение KBr, используют пластинки или кюветы с окошками из прозрачных в этой части ИК-спектра материалов, например, для области $45\text{--}600\text{ см}^{-1}$ из прессованного полиэтилена, гофрированного с одной стороны во избежание появления в спектре полос интерференции. Для получения спектров в области $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$ применяют солевые пластинки из бромида цезия.

При продолжительной работе ИК-спектрофотометров их первоначальная градуировка по волновым числам может несколько измениться. Поэтому ее периодически контролируют в обычной рабочей области, записывая ИК-спектры поглощения эталонных образцов, обычно - тонкой пленки полистирола (толщиной около $0,05\text{ мм}$), который имеет полосы с четко определяемым положением максимумов при следующих волновых числах, см^{-1} : 698,9; 906,7; 1028,0; 1069,1; 1154,3; 1181,4; 1583,1; 1601,4; 1801,6; 1871,0; 1944; 2850,7; 2924;

3027,1. В случае несовпадения положения максимумов полос в спектре полистирола с указанными выше либо корректируют положение максимумов полос в спектре анализируемого образца, либо (при значительных изменениях градуировки) исправляют градуировку ИК-спектрофотометра. При качественном анализе (определение подлинности) такая корректировка необязательна, если смещения полос в спектре полистирола невелики.

20.2.5. Другие оптические методы

Помимо оптических методов, охарактеризованных выше, в качественном анализе применяются и другие методы, хотя, как правило, значительно реже. Укажем на некоторые из них.

Рефрактометрия. Рефрактометрический метод основан на измерении показателя светопреломления (показателя преломления) жидкости или кристаллов.

Абсолютный показатель преломления N - это отношение скорости c_0 распространения света в вакууме к скорости c его распространения в данной среде:

$$N = c_0 / c.$$

Относительный показатель преломления n - это отношение скорости распространения света в воздухе $c_{\text{возд}}$ к скорости его распространения в данной среде:

$$n = c_{\text{возд}} / c.$$

Сравнивая выражения для N и n , получаем:

$$N = \frac{c_0}{c_{\text{возд}}} n = 1,00027n.$$

Показатель преломления зависит от природы преломляющей среды (т.е. испытуемого вещества), длины волны преломляемого света, температуры, концентрации раствора (если измеряют показатель преломления раствора), от направления падающего света на кристалл (если измеряют показатели преломления анизотропных кристаллов).

Обычно на практике показатель преломления определяют при длине волны

падающего света $\lambda_D = 589,3$ нм, соответствующей положению линии D в спектре излучения натрия (испускаемого, например, натриевой лампой) и при температуре $(20 \pm 0,3)^\circ\text{C}$. Измеренный в таких условиях показатель преломления обозначают символом

n_D^{20} .

n_D^{20}

При этом числовое значение n_D^{20} лежит в большинстве случаев в пределах 1,3-1,7. Абсолютная погрешность измерения не должна превышать значений от $\pm 0,0002$ до $\pm 0,0005$; для лекарственных препаратов она не должна превышать $\pm 0,0002$.

Каждое чистое, оптически прозрачное (для излучения с данной длиной волны) вещество (индивидуальная жидкость, раствор, кристалл) характеризуется определенным

n_D^{20} ,

числовым значением n_D^{20} , что и используется для идентификации испытуемого вещества.

В табл. 20.44 приведены в качестве примера относительные показатели преломления

n_D^{20}

для некоторых чистых жидкостей, а в табл. 20.45 - для некоторых водных растворов разных концентраций. Данные табл. 20.45 иллюстрируют масштаб изменений

n_D^{20}

при варьировании концентрации растворов.

Измерения показателей преломления чистых жидкостей и растворов проводят на специальных рефрактометрах типа рефрактометра Аббе (реже - на рефрактометрах типа рефрактометра Пульфриха). Показатели преломления кристаллов измеряют с

n_D^{20} .

использованием наборов иммерсионных жидкостей с известными значениями

Если для измерения показателя преломления используют излучение при длине волны,

λ_D ,

не совпадающей с

то прибор специально калибруют для λ_D .

Таблица 20.44. Относительные показатели преломления n_D^{20} некоторых чистых жидкостей

Жидкость	n_D^{20}	Жидкость	n_D^{20}
Ацетон	1,3591	Нитробензол	1,5524
Ацето нитрил	1,3442	Нитрометан	1,3819
Бензол	1,5011	Пиридин	1,5095
1-Бутанол	1,3993	1-Пропанол	1,3854
2-Бутанол	1,3958	2-Пропанол	1,3776
Вода	1,3330	Сероуглерод	1,6277
Гексан	1,3751	Тетрахлоруглерод	1,4603
Гептан	1,3876	Толуол	1,4969
Глицерин	1,4744	Хлороформ	1,4456
1,4-Диоксан	1,4224	Уксусная кислота	1,3718
Диэтиловый эфир	1,3526	Фенол	1,54
<i>m</i> -Ксилол	1,4972	Формамид	1,4472
<i>o</i> -Ксилол	1,5054	Хлорбензол	1,5248
<i>n</i> -Ксилол	1,4958	Этиленгликоль	1,4318
Метанол	1,3288	Этанол	1,3611
Муравьиная кислота	1,3714	Этилацетат	1,3726

Таблица 20.45. Относительные показатели преломления n_D^{20} водных растворов некоторых веществ

Растворенное вещество	Значение n_D^{20} при массовом содержании растворенного вещества, %									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Метанол	1,3353	1,3381	1,3404	1,3419	1,3424	1,3417	1,3401	1,3374	1,3335	1,3288
Этанол	1,3396	1,3470	1,3535	1,3580	1,3612	1,3633	1,3646	1,3649	1,3642	1,3611
1-Пропанол	1,3422	1,3515	1,3579	1,3639	1,3691	1,3740	1,3780	1,3814	1,4842	1,3854
2-Пропанол	1,3421	1,3512	1,3588	1,3640	1,3684	1,3719	1,3746	1,3766	1,3777	1,3776

Этиленгликоль	1,3424	1,3524	1,3625	1,3728	1,3831	1,3934	1,4034	1,4132	1,4226	1,4318
Глицерин	1,3448	1,3575	1,3707	1,3841	1,3981	1,4130	1,4279	1,4429	1,4584	1,4744
Ацетон	1,3403	1,3477	1,3537	1,3584	1,3624	1,3644	1,3654	1,3648	1,3625	1,3591
Уксусная кислота	1,3402	1,3473	1,3540	1,3599	1,3655	1,3702	1,3740	1,3769	1,3772	1,3718
Сахароза	1,3478	1,3638	1,3811	1,4016	1,4200	1,4418	1,4651	1,4901		

Рефрактометрический метод - *фармакопейный*. Его применяют для контроля подлинности ряда жидких лекарственных субстанций, растворителей и растворов, например: диэтиламида никотиновой кислоты ($n_D^{20} = 1,524-1,526$), токоферола ацетата - витамина Е (1,4960- 1,4985), метилсалицилата (1,535-1,538), фторотана (1,3695-1,3705), винилина (1,450-1,457), масла эвкалиптового (1,458-1,470), касторового (1,475-1,480), персикового (1,470-1,473), масла мяты перечной (1,459-1,470), терпентинового очищенного (1,467-1,472), сахарного сиропа (1,451-1,454) и др.

Поляриметрия. Метод основан на измерении угла оптического вращения плоскости поляризации монохроматического света при прохождении его через оптически активное вещество - индивидуальные жидкости или растворы (а также и через твердые вещества, что, однако, обычно не представляет аналитического интереса). Пропускание линейно поляризованного света через среду оптически активного вещества сопровождается отклонением плоскости его поляризации (вдоль линии распространения светового луча) от ее первоначального положения (т.е. до падения в оптически активную среду) на некоторый угол α , называемый *углом вращения* (или углом оптического вращения). Величина α , измеряемая в угловых градусах, может быть положительной (для правовращающих веществ) или отрицательной (для левовращающих веществ). Если линейно поляризованный луч света направлен к наблюдателю через оптически активное вещество, то правовращающие среды отклоняют плоскость поляризации по часовой стрелке по отношению к наблюдателю, а левовращающие - против часовой стрелки.

Угол вращения α зависит от длины волны λ поляризованного излучения, от толщины l слоя оптически активной среды, через которую проходит световой луч, от природы (состава) оптически активной среды, ее плотности, от природы растворителя, концентрации растворенного оптически активного вещества, температуры. Величина α прямо пропорциональна толщине l слоя среды, через которую прошел световой луч, и концентрации оптически активного вещества (в определенных пределах).

Различные оптически активные вещества характеризуются в данных условиях неодинаковыми и индивидуальными значениями α .

Для количественной характеристики способности оптически активных веществ вращать плоскость поляризации света вводят

удельное вращение $[\alpha]$, которое определяют как угол вращения плоскости поляризации монохроматического излучения при $l = 1$ дм и содержании оптически активного вещества 1 г/мл.

На практике $[\alpha]$ определяют чаще всего для длины волны $\lambda_D = 589,3$ нм желтой линии Д в спектре излучения натрия и при температуре $20 \pm 0,5$ °С. Измеренное в таких

условиях удельное вращение обозначают символом $[\alpha]_D^{20}$. В некоторых случаях $[\alpha]$ измеряют также при длине волны $\lambda = 546,1$ нм зеленой линии в спектре излучения ртути.

Удельное вращение $[\alpha]$ является характерной константой оптически активного вещества.

Для индивидуальных жидких оптически активных веществ величину $[\alpha]$ рассчитывают по формуле

$$[\alpha] = \alpha / \rho l,$$

а для растворов оптически активных веществ - по уравнению

$$[\alpha] = 100\alpha / cl,$$

где α - измеренный угол вращения, градусы; ρ - плотность жидкости, г/мл; l - толщина слоя оптически активного вещества, дм; c - концентрация оптически активного вещества, г/100 мл раствора.

Измерения α проводят на поляриметрах. Погрешность измерений а при анализе лекарственных препаратов не должна превышать $\pm 0,02^\circ$.

Поляриметрический метод - фармакопейный. Его применяют в качественном анализе для идентификации и контроля чистоты оптически активных веществ, в частности для подтверждения подлинности многих оптически активных лекарственных препаратов, например: аскорбиновой кислоты (витамина С), адреналина гидротартрата, атропина сульфата, калиевой и новокаиновой солей бензилпенициллина, камфоры, хинина гидрохлорида, дигидрохлорида и сульфата; гидрохлоридов тетрациклина, хлортетрациклина, окситетрациклина, кокаина, морфина, эфедрина; глюкозы, левомецитина, ментола, феноксиметилпенициллина, преднизалона, преднизона, прогестерона, рибофлавина (витамина В₂), тетрациклина и др.

В табл. 20.46 в качестве примера охарактеризовано удельное вращение ряда оптически активных веществ в растворах.

Таблица 20.46. Удельное вращение $[\alpha]$ некоторых оптически активных веществ в растворах (преимущественно)

Оптически активное вещество	Растворитель	t, °C	$[\alpha]_D^t$, град
d-Адреналин	0,3 моль/л HCl	19,8	+51,9
l-Адреналин	0,4 моль/л HCl	19,8	-51,4
L-Аскорбиновая кислота	Метанол	23	-48
D-Аскорбиновая кислота	Метанол	23	+48,3
D-Аскорбиновая кислота	Вода	20	+23,0
D-Винная кислота	Вода	20	+11,98
L-Винная кислота	Вода	20	-11,98
D-Глюкоза	Вода	20	+53,1
d-Никотин	Вода	20	+77
l-Никотин	Вода	20	-79,4
d-Никотин	Индивидуальное вещество	20	+163,17
l-Никотин	Индивидуальное вещество	20	-169,3
D-Сахароза	Вода	20	+66,5
Фруктоза	Вода	20	-92

Люминесцентный анализ (флуориметрия). Применение метода (см. также гл. 1, раздел 1.2) в качественном анализе основано на регистрации люминесцентного излучения (свечения), испускаемого веществом, энергетически возбужденным вследствие поглощения электромагнитного излучения, за счет энергии электрического разряда, химических реакций, при термическом возбуждении и т.д. Поглощая энергию (например, световую в видимой области или УФ-области спектра), вещество переходит из основного (невозбужденного) электронного состояния в некоторое возбужденное электронно-колебательное состояние. Затем очень быстро часть поглощенной энергии теряется (безызлучательные потери энергии), а оставшаяся - испускается в виде люминесцентного свечения. Длительность τ такого свечения весьма мала. При *спонтанной* люминесценции $\tau \sim 10^{-7}$ - 10^{-10} с. Это кратковременное люминесцентное свечение называют *флуоресценцией*, а сам метод, основанный на регистрации флуоресценции, *флуориметрией*. Флуоресценция при возбуждении света УФ-излучением используется чаще всего в анализе; она характерна и специфична для каждого вещества, способного люминесцировать.

Флуоресцировать могут многие органические вещества и комплексные соединения металлов. Собственной флуоресценцией обладают катионы редкоземельных металлов и уранила UO_2^{2+} . Во многих других случаях о присутствии того или иного соединения (катиона, аниона, нейтральных молекул), не обладающего собственной флуоресценцией,

судят по наличию характерной флуоресценции продуктов реакции этого соединения с люминесцентными реагентами, проводя соответствующую *люминесцентную реакцию*.

Метод во многих случаях селективен, обладает высокой чувствительностью - предел обнаружения составляет от нескольких микрограмм до $\sim 10^{-9}$ мкг. Часто применяется для обнаружения следовых количеств открываемых веществ.

Разработаны люминесцентные реакции на большинство катионов металлов и некоторые анионы.

На флуоресценцию веществ в растворе сильно влияют природа растворенного вещества и растворителя, концентрация и рН раствора, наличие примесей, температура. При анализе лекарственных препаратов метод используется гораздо чаще для определения, чем для открытия того или иного компонента препарата.

20.3. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Из хроматографических методов в качественном анализе чаще всего применяют тонкослойную, бумажную, осадительную, газовую адсорбционную, газожидкостную, высокоэффективную жидкостную хроматографию (жидкостную хроматографию высокого давления).

Основы методов тонкослойной, бумажной и осадительной хроматографии охарактеризованы в гл. 10.

Методы газовой адсорбционной (ГАХ), газожидкостной (ГЖХ) и высокоэффективной жидкостной (ВЭЖХ) хроматографии подробно рассматриваются при изложении инструментальных методов количественного анализа. Здесь мы кратко укажем лишь на принципиальные возможности использования этих методов в качественном анализе.

Применение ГАХ, ГЖХ и ВЭЖХ в качественном анализе основано на измерении времени удерживания (или расстояния удерживания) для данного компонента на хроматограмме анализируемой смеси. Смесь вводится в хроматограф вместе с подвижной фазой (газ или жидкость). После хроматографического разделения компонентов смеси каждому из них на хроматограмме, записанной самописцем-

регистратором на бумаге, соответствует свой пик. Время (или расстояние) от момента ввода анализируемой смеси в хроматограф до появления максимума пика данного компонента на хроматограмме называют *временем (или расстоянием) удерживания*. В данных условиях хроматографирования оно является характерной величиной, специфичной для каждого вещества. Сравнивая времена (расстояния) удерживания пиков на хроматограмме анализируемой смеси с аналогичными характеристиками пиков веществ-свидетелей (полученных в *тех же условиях*), наличие которых предполагается в анализируемой смеси, можно сделать вывод о присутствии или отсутствии соответствующих веществ в анализируемой смеси.

Методы ГАХ, ГЖХ, ВЭЖХ - *фармакопейные*. ГАХ и ГЖХ используют для открытия и определения остаточных растворителей в лекарственных препаратах, что является одним из необходимых требований, предъявляемых к субстанциям и лекарственным формам, если их технология предусматривает применение органических растворителей.

ГЖХ и ВЭЖХ очень широко применяются в качественном и количественном фармацевтическом анализе.

20.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Из электрохимических методов в качественном анализе применяют преимущественно электрофорез и полярографию. Другие методы используются реже.

Об электрофорезе кратко говорилось в гл. 9.

Полярнографический метод подробно рассматривается при характеристике инструментальных методов количественного анализа. Использование полярнографии в качественном анализе основано на определении *потенциала полуволны* $E_{1/2}$ на полярнограмме анализируемого раствора. Потенциал полуволны является специфической характеристикой каждого вещества (например, катиона) при проведении анализа в заданных условиях. Сравнивая полученные в одинаковых условиях потенциалы полуволны на полярнограммах анализируемого раствора и раствора-свидетеля, содержащего предполагаемый катион, можно сделать вывод о присутствии или отсутствии данного катиона в анализируемом растворе.

Практически для всех катионов металлов и для многих других веществ разработаны многочисленные методики полярнографического анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

Золотое Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии. В 2 кн. / Под ред. Ю.А. Золотова. - М.: Высшая школа, 1999.

Харитонов Ю.Я., Григорьева В.Ю. Аналитическая химия. Практикум. Качественный химический анализ. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009.

Харитонов Ю.Я., Григорьева В.Ю. Примеры и задачи по аналитической химии. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009.

Харитонов Ю.Я., Джабаров Д.Н., Григорьева В.Ю. Аналитическая химия. Количественный анализ, физико-химические методы анализа. Практикум. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012.

Новая литература

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1989.

Дополнительная

Общая

Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. - М.: Химия, 1973.

Блок Н.И. Качественный химический анализ. - М.-Л.: Госхимиздат, 1952. *Бончев П.Р.* Введение в аналитическую химию. - Л.: Химия, 1978. *Булатов М.И.* Расчеты равновесий в аналитической химии. - Л.: Химия, 1984.

Васильев В.В. Практическое руководство по химическому обнаружению анионов. - Л.: Изд-во ЛГУ, 1973.

Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. - М.: Высшая школа, 1989.

Воскресенский А.Г., Солодкин И.С., Семиколонов Г.Ф. Сборник задач и упражнений по аналитической химии. - М.: Просвещение, 1985.

Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. - М.: Изд-во МГУ, 1984.

Золотов Ю.А. Очерки аналитической химии. - М.: Химия, 1977.

Крешков А.П. Основы аналитической химии. В 3 ч - М.: Химия, 1977.

Крешков А.П., Мочалов К.Н., Михайленко Ю.Я., Яровенко А.Н., Рогатинская С.Л. Бессероводородные методы качественного полумикроанализа / Под ред. А.П. Крешкова. - М.: Высшая школа, 1979.

Лайтинен Г.А., Харрис В.Е. Химический анализ. - М.: Химия, 1979.

Логинов Н.Я., Воскресенский А.Г., Солодкин И.С. Аналитическая химия. - М.: Просвещение, 1979.

Ляликов Ю.С., Клячко Ю.А. Теоретические основы современного качественного анализа. - М.: Химия, 1978.

Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение.

В 2 кн. - М.: Химия, 1978. Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия. - М.: Химия, 1977. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2 т. - М.: Химия, 1990.

Практикум по аналитической химии/ Под ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. - М.: Высшая школа, 1983.

Пятницкий И.В. Теоретические основы аналитической химии. - Киев: Вища школа, 1978.

Руководство по аналитической химии. - М.; Мир, 1975.

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2 кн. - М.: Мир, 1979.

Ушакова Н.Н., Николаева Е.Р., Моросанова С.А. Пособие по аналитической химии. - М.: Изд-во МГУ, 1981.

Харитонов Ю.Я., Черкасова О.Г. Электронная библиотека. - Т. 3. - Аналитическая химия. - М.: Русский врач, 2004.

Цитович И.К. Курс аналитической химии. - М.: Высшая школа, 1977.

Шемякин Ф.М., Карпов А.Н., Брусенцов А.Н. Аналитическая химия. - М.: Высшая школа, 1973.

Янсон Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии. - М.: Высшая школа, 1987.

Специализированная

Государственная Фармакопея СССР. XI издание. Вып. 1. Общие методы анализа. - М.: Медицина, 1987.

Государственная Фармакопея СССР. XI издание. Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. - М.: Медицина, 1990.

Государственная Фармакопея СССР. X издание. - М.: Медицина, 1968.

Волков В.А., Вонский Е.В., Кузнецова Г.И. Химики. Биографический справочник. - Киев: Наукова думка, 1984.

Золотов Ю.А. Аналитическая химия: проблемы и достижения. - М.: Наука, 1992.

Золотов Ю.А. Экстракция в неорганическом анализе. - М.: Изд-во МГУ, 1988.

Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. - М.: Химия, 1971.

Колебательные спектры в неорганической химии / Под ред. Ю.Я. Харитонова. - М.: Наука, 1971. *Коренман И.М.* Экстракция в анализе органических веществ. - М.: Химия, 1977.

Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. - М.: Высшая школа, 1985.

Сабадвари Ф., Робинсон А. История аналитической химии. - М.: Мир, 1984.

Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я., Кузнецов В.Г., Корольков А.П. Химия ферроцианидов. - М.: Наука, 1971.

Физико-химические методы исследования / Под ред. Ю.Я. Харитонова. - М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1978.

Харитонов Ю.Я., Кулешова Н.М. Учение о химическом равновесии. - М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1981.

Химия нашими глазами / Под ред. Я.И. Герасимова. - М.: Наука, 1981.

Харитонов Ю.Я., Завадский С.П., Абизов Е.А. Физико-химические методы анализа элементного состава растительного сырья. - М.: Изд-во Первого МГМУ им. И.М. Сеченова, 2012.