

Проф. В. Н. ВЕРХОВСКИЙ
Л. М. СМОРГОНСКИЙ, В. В. ТЕРНОВСКИЙ

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

**УЧЕБНИК
ДЛЯ
СРЕДНЕЙ
ШКОЛЫ**



**ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УЧЕБНО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА • ЛЕНИНГРАД**

1 9 3 5

проф. В. Н. ВЕРХОВСКИЙ
Л. М. СМОРГОНСКИЙ, В. В. ТЕРНОВСКИЙ

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

УЧЕБНИК
ДЛЯ 10-го КЛАССА СРЕДНЕЙ ШКОЛЫ

*Утверждено
Наркомпросом РСФСР*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УЧЕБНО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
М О С К В А · 1935 · ЛЕНИНГРАД

Цена 65 коп., переплет 60 коп.

Отв. редактор *В. В. Терновский*. Техн. редактор *П. И. Кудинов*. Корректор *В. А. Острогский*.

Подписана к печати с матриц 3/IX 1935 г.

У-34. Учпедгиз 6198/л. Ленгорлит № 19065. Тираж 50,000 экз. (51—100 тыс.). Заказ № 2930.
Формат бумаги 62 × 94 см. Авт. л. 7,12. Печ. л. 5¹/₂. Бум. л. 2³/₄. (114,140 тип. зн. в 1 бум. л.).

Бумага Окуловской бум. фабрики.

2-я типография „Печатный Двор“ треста „Полиграфкнига“, Ленинград, Гатчинская, 26.

ПРЕДИСЛОВИЕ.

В книге даны примеры качественных и количественных определений, на которых учащийся может ознакомиться с принципами анализа и характером применяемых для этой цели методов.

На материале качественных и количественных определений закрепляются знания и навыки, приобретенные в курсе неорганической химии. Это имеет не меньшее методическое значение, чем ознакомление с принципами химического анализа, и потому постоянное возвращение к курсу неорганической химии является необходимым условием работы по анализу.

Примерам анализа предпосылается первое представление о теории электролитической диссоциации (по Аррениусу, без углубления в новейшие теории) и об условиях течения реакций между электролитами, а также объяснение с электронно-ионной точки зрения реакций обмена и гидролиза. Усвоение этого материала сделает изучение аналитических реакций более сознательным.

Учащимся дается первое представление о сдвиге химических равновесий, но, в то же время, авторы не сочли возможным вводить понятие о законе действующих масс и произведении растворимости, так как эти вопросы, по мнению авторов, недоступны учащимся средней школы.

При ознакомлении учащихся с примерами качественного анализа рассматриваются не только реакции отдельных ионов, но также и имеющий большое значение принцип разделения, поскольку о нем можно говорить, не касаясь разделения при помощи сероводорода.

Принцип разделения сначала рассматривается на примере угольной и сернистой кислот. Свойства соответствующих кислот учащимся хорошо известны из курса неорганической химии, чем задача усвоения этого принципа значительно облегчается. Далее принцип разделения получает развитие при изучении катионов.

При выборе материала в части, касающейся катионов, авторы раньше всего считались с тем, что время, отводимое на данный курс в средней школе, крайне ограничено. Далее пришлось считаться с тем, что вопрос о комплексообразовании представлял бы для учащихся большое затруднение. Наконец, необходимо было принять во внимание объем знаний учащихся по металлам, полученных в курсе неорганической химии. В связи с этим авторы сочли необходимым ограничить изучение катионов I и II группами катионов и двумя представителями III группы.

Изучение первых двух групп представляет в педагогическом отношении большой интерес. Определение ионов первой группы в виде их нерастворимых солей, требуя от учащихся известной точности в работе, вырабатывает в них чувство меры и привычку учитывать количественную сторону явления, что затем используется в количественном анализе. Учитель поэтому допустил бы методическую ошибку, если бы он, как это часто делают, разрешил учащимся при анализе на K^+ и Na^+ ограничиться испытанием на окрашивание пламени. На второй группе катионов весьма удобно ознакомиться с методами разделения катионов, основанными на различной растворимости их аналогичных соединений. Так как разделение всех катионов второй группы связано с техническими затруднениями, то можно было бы ограничиться, как правило, лишь задачей на два катиона этой группы — Ca^{2+} и Ba^{2+} , с тем, чтобы задача на все три катиона была дана только наиболее сильным учащимся.

Из третьей группы рассматриваются Al^{3+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} . На Fe^{2+} и Fe^{3+} удается вполне отчетливо показать изменение свойств иона с изменением заряда. При

изучении Al^{+++} учащиеся знакомятся с амфотерными соединениями. На примере отделения катионов третьей группы учащиеся знакомятся с теми затруднениями, которые возникают при образовании осадков коллоидальной природы, и с методами преодоления этих затруднений.

Для ознакомления с методами количественного анализа даются лишь объемные определения, так как весовые определения при обычной школьной обстановке, по мнению авторов, невыполнимы.

Объемные определения дают учащимся ценный материал для сознательного решения на конкретных примерах задач на стехиометрические вычисления. Это один из очень важных элементов работы по объемному анализу.

Вопрос о точности определения находится в полной зависимости от имеющихся весов. Мы полагаем, что с приемами объемного анализа вполне возможно познакомить учащихся даже и при наличии только обычных аптечных весов. Если аналитические весы дают возможность работать с точностью до $0,5\%$, то с грубыми весами, пользуясь нормальными растворами и большими навесками, мы можем работать с точностью до 5% . Вся же основная методическая ценность работ по объемному анализу сохраняется.

При недостатке времени работы по объемному анализу можно проводить с готовыми титрованными растворами либо с продажными (можно получать в запаянных трубках), либо с приготовленными преподавателем.

Работа по ациди- и алкалиметрии может быть организована следующим образом: часть звеньев prepares рабочий раствор едкого натра, другая часть — рабочий раствор соляной кислоты, затем все звенья готовят раствор соды, заранее очищенной преподавателем, устанавливают титр раствора кислоты, а после этого — щелочи и, наконец, решают задачу.

Принимая во внимание, что при решении задачи на оксидиметрию в школьных условиях не может быть достигнута достаточная точность, мы даем упрощенный способ приготовления раствора перманганата.

При изготовлении рабочих растворов можно пользоваться мензурками на 1 л, но, ввиду того, что такие мензурки не всегда можно достать, мы в тексте говорим об измерительных колбах.

Задача на определение серебра в сплаве, по мнению авторов, может быть дана только наиболее сильным учащимся. Поэтому эта задача набрана мелким шрифтом.

Первая глава этой книги составлена В. Н. Верховским, вторая — Л. М. Сморгонским при участии Я. Л. Гольдфарба и третья — В. В. Терновским.

Общая редакция принадлежит В. Н. Верховскому.

В. Верховский.

I. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ.

Прежде чем приступить к ознакомлению с методами химического анализа, необходимо разобраться в вопросах о концентрации растворов и о течении реакций в растворах.

1. Концентрация растворов. При большинстве реакций, проделанных в курсе неорганической химии, мы пользовались растворами различных веществ в воде.

Эти растворы имели различную концентрацию, т. е. различное соотношение между количествами растворителя и растворенного вещества. Так, например, при получении водорода, мы пользовались серной кислотой, разбавленной 1:5. Это значит, что к 5 объемам воды прибавлялся один объем концентрированной кислоты.

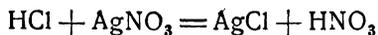
Однако, гораздо чаще растворяемые вещества берут не по объему, а отвешивают.

Концентрацию раствора иногда определяют в процентах. Например, готовят растворы 10%, 20% и т. д. 10-процентный раствор — это раствор, в 100 г которого содержится 10 г растворенного вещества, но чаще концентрацию определяют числом граммов вещества, содержащимся в 100 см³ раствора (такие растворы иногда неправильно называют 10, 20 и т. д. — процентными).

При некоторых опытах желательно брать такие объемы растворов реагирующих веществ, чтобы по окончании реакции не оставалось значительного избытка ни того ни другого вещества. В таких случаях, имея растворы, концентрация которых выражена числом граммов вещества в 100 см³ раствора, приходится подсчитывать нужные объемы растворов, исходя из равенства реакции.

Например, мы хотим получить осадок хлористого серебра, действуя раствором соляной кислоты на раствор азотносеребряной соли. Оба раствора содержат по 10 г в 100 см³.

По равенству реакции



на 1 + 35,5 = 36,5 г соляной кислоты нужно взять 108 + 14 + 48 = 170 г AgNO₃.

Если мы возьмем 10 см³ раствора HCl, то в этом объеме будет заключаться 1 г HCl.

Если на 36,5 г HCl нужно 170 г AgNO₃, то на 1 г потребуется 170:36,5 = около 5 г AgNO₃, а так как в 10 см³ раствора AgNO₃ со-

держится 1 г AgNO_3 , то нам для полноты реакции придется прилить около 50 см^3 раствора AgNO_3 , т. е. в 5 раз больше, чем раствора HCl .

Гораздо удобнее, если мы приготовим такие растворы HCl и AgNO_3 , которые пришлось бы сливать в равных объемах. Для этого нужно, чтобы раствор соляной кислоты содержал в некотором объеме одну граммолекулу хлористого водорода, т. е. 36,5 г HCl , а раствор азотносеребряной соли в таком же объеме — одну граммолекулу, или 170 г AgNO_3 .

Обыкновенно граммолекулу вещества растворяют в таком объеме воды, чтобы получился 1 литр раствора. Такие растворы называют граммолекулярными или сокращенно — **молярными**.

Для того чтобы получить молярный раствор HCl , берут крепкую соляную кислоту известной концентрации. Обычная крепкая соляная кислота удельного веса 1,12 содержит 267 г HCl в 1 литре кислоты. Нужно, значит, взять столько кубических сантиметров этой соляной кислоты, чтобы в отмеренном объеме заключалось 36,5 г HCl . Это рассчитывается таким образом: если в 1000 см^3 кислоты содержится 267 г HCl , то в одном кубическом сантиметре содержится $267 : 1000 = 0,267$ г HCl . Если требуется 36,5 г HCl , то нужно взять $36,5 : 0,267 = 137 \text{ см}^3$ кислоты. Отмеренный объем кислоты вливают в измерительную колбу на 1 л (рис. 1) с меткой на шейке и затем доливают водой до метки. Таким образом получается молярный раствор соляной кислоты. Если хотят получить более точный раствор, производят анализ крепкой кислоты и кислоту отвешивают.



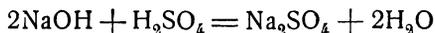
Рис. 1. Измерительная колба на 1 л.

Следует заметить, что если бы мы взяли 137 см^3 соляной кислоты и влили в 1 л воды, то раствор получился бы не молярный, так как он содержал бы одну граммолекулу не в литре, а в 1137 см^3 раствора (если не считать небольшого сокращения объема при растворении).

Для получения молярного раствора AgNO_3 отвешивают 170 г AgNO_3 , растворяют в небольшом количестве воды, переливают в мерную колбу, несколько раз споласкивают стакан водой, сливая ее в ту же колбу, и доливают воду до черты.

Ясно, что в любых равных объемах молярных растворов HCl и AgNO_3 будет заключаться одна и та же доля граммолекулы каждого из веществ, и после сливания равных объемов у нас не будет оставаться избытка ни одного из взятых реактивов.

Если мы сливаем молярные растворы едкого натра и серной кислоты, то раствора едкого натра нам придется взять вдвое больший объем, чем раствора серной кислоты, так как по равенству реакции



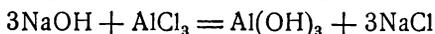
на одну граммолекулу кислоты идет две граммолекулы едкого натра.

Для получения Na_3PO_4 на один объем раствора ортофосфорной кислоты H_3PO_4 нужно взять три объема раствора едкого натра. Для реакции между FeCl_3 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$: $2\text{FeCl}_3 + 3\text{Ba}(\text{OH})_2 = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{BaCl}_2$ на два объема молярного раствора FeCl_3 нужно взять три объема молярного раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и т. д.

Однако, можно приготовить такие растворы, которые нужно будет

брать в равных объемах. Для этого, например, в литре раствора серной кислоты должна содержаться не граммoleкула, а половина граммoleкулы. Тогда на один объем раствора едкого натра придется взять такой же объем раствора серной кислоты.

Для реакции между едким натром и хлористым алюминием



раствор хлористого алюминия должен содержать $\frac{1}{3}$ граммoleкулы AlCl_3 . Тогда на один объем раствора AlCl_3 нужно будет взять не три объема молярного раствора NaOH , а только один.

Как видно из приведенных примеров, раствор одних веществ должен содержать в 1 литре граммoleкулу, других — долю граммoleкулы в зависимости от валентности элементов и остатков, входящих в состав данных соединений.

2. Нормальные растворы. Чтобы приготовить такие растворы, которые для реакции можно брать в равных объемах, исходят из понятия об **эквиваленте**. Эквивалентом какого-нибудь элемента называется количество этого элемента, соединяющееся с одной весовой частью водорода или замещающее одну весовую часть водорода и таким образом как бы равноценное, или эквивалентное (от aequus — равный и valere — стоить) одной весовой части водорода. Если взять соединение хлора с водородом, в котором содержится $2,74\%$ водорода и $97,26\%$ хлора, то эквивалент хлора будет равен $97,26 : 2,74 = 35,5$, т. е. атомному весу хлора.

Если мы знаем формулу соединения, то мы можем найти эквивалент данного элемента по формуле.

Формула хлористого водорода HCl . Здесь на один атом, т. е. на одну весовую часть, водорода приходится один атом, т. е. $35,5$ весовых частей хлора. По соединениям H_2O , H_3N , H_4C эквивалент кислорода равен $16 : 2 = 8$, азота — $14 : 3 = 4,7$, углерода — $12 : 4 = 3$. По соли AlCl_3 , которую можно рассматривать как продукт замещения водорода в HCl алюминием, эквивалент Al будет $27 : 3 = 9$ и т. д.

По формуле CaO мы видим, что на один эквивалент, т. е. 8 весовых частей, кислорода приходится $40 : 2 = 20$ весовых частей кальция. Таким образом, эквивалент элемента можно определить не только по его соединению с водородом, но и по соединению с кислородом.

Вообще, эквивалент элемента равен его атомному весу, деленному на валентность.

Понятие „эквивалент“ распространяется и на химические соединения. Если мы будем нейтрализовать HCl едким натром NaOH и едким кали KOH , то на граммoleкулу HCl $36,5$ г нам придется взять одну граммoleкулу NaOH и одну граммoleкулу KOH . Эти количества NaOH и KOH будут равноценны, эквивалентны друг другу и одной граммoleкуле, т. е. $36,5$ г HCl .

Гидрата окиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на граммoleкулу HCl придется взять уже не 74 г ($40 + 32 + 2$), а $74 : 2 = 37$ г. Это будет количество, эквивалентное граммoleкулам HCl , KOH , NaOH .

Молекулы кислот, щелочей и солей состоят как бы из двух частей — с одной стороны, из водорода, металла или радикала, играющего роль металла, как (NH_4) и с другой стороны, из кислотного остатка, или гидроксила.

Составляя формулы этих соединений, мы всегда уравниваем число валентностей одной части молекулы с числом валентностей второй части молекулы. Например, в $Al_2(SO_4)_3$ шести валентностям двух атомов алюминия соответствует 6 валентностей трех остатков (SO_4).

Если реагируют между собою $Al_2(SO_4)_3$ и $NaOH$, то одной грамм-молекуле $NaOH$ эквивалентна $\frac{1}{6}$ грамм-молекулы $Al_2(SO_4)_3$.

Вообще эквивалент кислоты, щелочи или соли при всех реакциях, при которых валентности элементов не меняются, равен молекулярному весу соединения, деленному на валентность одной из частей молекулы.

Эквивалент H_3PO_4 равен $\frac{1}{3}$ грамм-молекулы, $Ca_3(PO_4)_2 = \frac{1}{6}$ грамм-молекулы, эквивалент $Al_4(P_2O_7)_3 = \frac{1}{12}$ грамм-молекулы, эквивалент $KHSO_4 =$ одной грамм-молекуле ¹ и т. д.

Из сказанного ясно, что растворы, содержащие в литре не грамм-молекулу, а граммэквивалент вещества, нужно брать для реакции в равных объемах. Такие растворы носят название граммэквивалентных или **нормальных** растворов.

Применение нормальных растворов при химических реакциях представляет большие удобства. Нормальный раствор обозначается обыкновенно буквой *n* (или *N*).

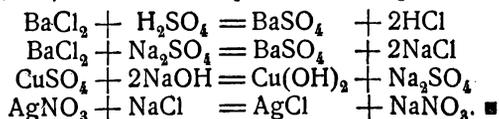
Вместо того, чтобы растворять в 1 литре целый граммэквивалент, можно брать $\frac{1}{2}$ граммэквивалента, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$ и т. д. Если растворы содержат одну и ту же долю граммэквивалента на 1 л, то их точно также можно брать для реакций в равных объемах. Такие растворы называются полу-нормальными, или $\frac{1}{2}$ -н, одна пятая нормального, или $\frac{1}{5}$ -н, одна десятая нормального, или децинормальные — 0,1-н, и т. д.

3. Особенности растворов кислот, щелочей и солей. Как уже сказано выше, молекулы кислот, щелочей и солей мы всегда рассматриваем как бы состоящими из двух частей. В молекулах кислот мы различаем водород и кислотный остаток, в молекулах солей — металл и также кислотный остаток и в молекулах щелочей — металл и водный остаток, или гидроксил.

Характерной *особенностью* реакций обмена между кислотами, щелочами и солями является то, что при этих реакциях, протекающих обычно в растворах, кислотные остатки и водный остаток целиком, не разрушаясь и не изменяясь, переходят из молекул веществ, участвующих в реакции, в молекулы вновь образующихся соединений.

Нижеследующие примеры напомним эту особенность реакций между кислотами, щелочами и солями.

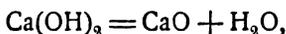
■ **Опыт 1.** Сливая в пробирках небольшие количества растворов следующих веществ, наблюдайте происходящие реакции:



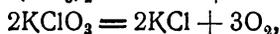
¹ Напомним, что в кислых солях водород входит в состав кислотного остатка (Учебник, ч. II, стр. 103), О нормальных растворах см. также стр. 69 и 74.

Реакции, протекающие не в растворах, обычно не являются реакциями обмена; при этих реакциях большею частью наблюдается разрушение остатков.

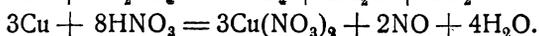
Например: при разложении нагреванием гидратов окислов металлов:



при разложении нагреванием солей:



при реакциях между металлами и концентрированными растворами кислот:



Вторая особенность реакций, происходящих в водных растворах, между кислотами, щелочами и солями, это — скорость протекания подобных реакций. Реакции протекают *очень быстро*. Если при реакции образуется осадок, как в приведенных выше примерах (стр. 8), то образование осадка обычно начинается сразу же после сливания растворов — образуется муть, которая затем постепенно оседает на дно сосуда.

Точно также почти мгновенно происходит и реакция нейтрализации между щелочами и кислотами.

В противоположность реакциям между кислотами, щелочами и солями, реакции между растворами других веществ протекают более или менее медленно. Так, например, реакции между спиртами и кислотами с образованием сложных эфиров идут медленно, требуют обычно нагревания. Перечисленные выше реакции, при которых происходит распад остатков, идущие не в растворах, также протекают более или менее медленно.

Растворы кислот, щелочей и солей в воде имеют еще третью особенность — они являются *проводниками электрического тока*. Это, так называемые в физике, проводники второго рода (примером проводников первого рода являются металлы), или **электролиты**.

■ **Опыт 2.** В банку прибора, изображенного на рис. 2, влейте немного раствора поваренной соли, опустите в раствор вставленные в пробку две медные проволоки — электроды и включите ток.

Лампа загорается. Значит, раствор проводит электрический ток. Сейчас же выньте электроды и сполосните их водой.

Вылейте раствор поваренной соли и, тщательно сполоснув баночку сначала обыкновенной водой, а затем дистиллированной, влейте в баночку дистиллированную воду и, опустив в нее электроды, замкните ток. Лампочка не загорается,

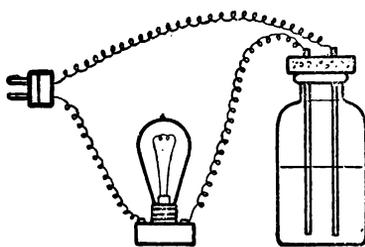


Рис. 2. Прибор для определения проводимости веществ и растворов.

Опустите сухие электроды в банку с сухой поваренной солью. Лампочка также не загорается. ■

Ни вода, ни поваренная соль сами по себе тока не проводят, проводит только раствор поваренной соли в воде.

■ **Опыт 3.** Возьмите сухую баночку, налейте в нее до половины безводной уксусной кислоты, опустите в нее сухие электроды и включите ток. Лампочка не загорается.

Отлейте половину кислоты, добавьте воды доверху, размешайте, снова опустите в баночку проволоки и включите ток. Лампочка загорается. ■

Безводная уксусная кислота не проводит тока, раствор же ее в воде ток проводит.

■ **Опыт 4.** Вымыв и высушив баночку и проволоки, сделайте такой же опыт с куском сухого едкого натра, а затем с раствором его в воде. ■

Сухой едкий натр тока не проводит, раствор же его проводит.

■ **Опыт 5.** Вымойте баночку и проволоки и сделайте такие же опыты с сухим сахаром и с его раствором в воде, а также с растворами спирта и глицерина. ■

Растворы сахара, спирта, глицерина тока не проводят.

Не только описанные выше грубые качественные опыты, но и точные исследования с электроизмерительными приборами показывают, что вода, безводные кислоты, сухие соли и щелочи тока не проводят или, вернее, почти не проводят. Точно также можно установить, что электролитами являются только растворы кислот, щелочей и солей, но не других веществ, как сахар, спирт, глицерин и т. п.

Помимо перечисленных трех особенностей растворов кислот, щелочей и солей, эти соединения обладают еще рядом других особенностей, на которых мы здесь останавливаться не можем.

4. Теория электролитической диссоциации. Теория, объясняющая все особенности водных растворов кислот, щелочей и солей, была предложена в 1887 г. молодым (28-летним) шведским ученым Сванте Аррениусом.

Аррениус, подобно Дальтону и ряду других ученых, обладал даром научного воображения. Исходя из целого ряда научных данных, он представил себе, что *при растворении в воде* молекулы кислот, щелочей и солей распадаются на отдельные части, имеющие противоположные *электрические заряды*.

Так, например, молекула поваренной соли NaCl распадается на две части — атом натрия, несущий положительный электрический заряд, и атом хлора, несущий отрицательный электрический заряд.

Эти заряженные части молекул обладают иными свойствами, чем соответствующие простые вещества — натрий и хлор.

Так, атомы натрия, заряженные положительно, не обладают свойствами металла натрия и не вступают в реакцию с водой. Раствор, содержащий атомы хлора, заряженные отрицательно, не имеет ни запаха, ни цвета, ни других свойств раствора простого вещества хлора.

Противоположные заряды натрия и хлора одинаковы по величине. Поэтому раствор NaCl в целом не имеет заряда, он *электронейтрален*.

Явления, происходящие, по теории Аррениуса, при растворении поваренной соли в воде, можно условно изображать в виде равенства, обозначая положительный заряд атома натрия значком $+$ и отрицательный заряд атома хлора — значком $-$:

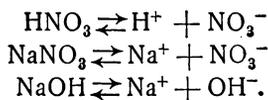


По теории Аррениуса при растворении поваренной соли в воде на заряженные части распадаются не все ее молекулы, а только часть их, причем, в зависимости от различных условий, распадение может быть большее или меньшее. Явление распадаения *обратимо*. Поэтому распадение NaCl можно изобразить следующим образом:



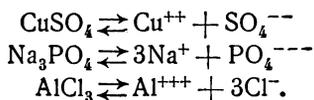
Явление распадаения молекул электролитов при растворении называется **электролитическая диссоциация** или *ионизация*, а заряженные части молекул — **ионы** (о значении этого термина будет сказано ниже).

При растворении кислот и солей со сложными кислотными остатками и при растворении щелочей получаются сложные ионы:



Величина зарядов ионов водорода и других одновалентных элементов и остатков — одна и та же,¹ независимо от знака заряда ($+$ или $-$).

Ионы двух- и многовалентных элементов и остатков имеют заряды в два, три и т. д. раз большие, чем ионы водорода и одновалентных элементов:



Ионы в растворах находятся в непрерывном беспорядочном движении, так же как и молекулы.

Теория Аррениуса дает объяснение всем особенностям растворов электролитов.

5. Объяснение свойств электролитов с точки зрения теории электролитической диссоциации. При всех реакциях между электролитами в растворах новые молекулы образуются из уже готовых частей взятых молекул — из находящихся в растворах ионов. Поэтому вновь образующиеся молекулы и состоят из тех же самых частей, что и взятые молекулы. Например, ионы Ba^{++} с ионами SO_4^{--} дают электронейтральные молекулы BaSO_4 независимо от того, какие растворимые соли бария были взяты и была ли прилита к ним серная кислота или какая-нибудь растворимая соль серной кислоты.

Так как ионы в растворах все время движутся и обладают электрическими зарядами, то реакция между положительными и отрицательными ионами при смешении растворов электролитов протекает почти мгновенно.

¹ Эта величина может быть определена из опытов и найдена равной $1,5921 \cdot 10^{-19}$ кулона.

Ионы притягивают друг друга, образуя электронейтральные молекулы новых веществ.

Электролиты как проводники тока отличаются от проводников первого рода (металлы, уголь, графит и т. п.) тем, что прохождение тока через электролиты всегда сопровождается химическими явлениями.

Например, если пропускать электрический ток через раствор хлорной меди CuCl_2 , то на отрицательном электроде, катоде, оседает металлическая медь, а на положительном электроде, аноде, выделяется хлор. Эти явления и самый факт прохождения электрического тока через электролиты могут быть объяснены тем, что в растворе находятся заряженные частички — ионы. Как только мы соединяем опущенные в раствор электроды с источником тока, электроды заряжаются: анод (электрод, соединенный с положительным полюсом) положительно, катод — отрицательно. После этого ионы сейчас же начинают передвигаться в растворе не беспорядочно, а в определенных направлениях. Заряженные отрицательно ионы хлора Cl^- двигаются к аноду (+). Здесь они отдают свои заряды электроду, нейтрализуются, превращаясь в электронейтральные атомы, которые соединяются в молекулы Cl_2 и выделяются у электрода. В то же время заряженные положительно ионы меди двигаются к катоду (—); здесь нейтрализуясь, они превращаются в атомы меди, которая оседает на электроде.

Таким образом, имеющиеся в растворе ионы, передвигаясь, *переносят свои электрические заряды*, а не образуются вследствие прохождения электрического тока. Явление передвижения ионов в растворе наблюдал еще Фарадэй, изучавший явление электролиза (см. физику) и давший частям молекул, передвигающимся в растворе, название „ионов“. „Ион“ по-гречески значит „идуший“. Ионы металлов и водорода идут, передвигаются в растворе к катоду (—), Фарадэй называл их **катионы**, а ионы кислотных остатков и гидроксидов идут, передвигаются к аноду (+), почему были названы **анионы**.

Но Фарадэй думал, что ионы образуются под влиянием тока. По Аррениусу же катионы потому передвигаются к катоду (—), что они уже получили свой положительный заряд: Na^+ , Cu^{++} и т. д. в момент растворения электролита в воде. Точно так же анионы передвигаются к аноду (+), потому что они уже имеют отрицательный заряд: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{--} и т. д.

6. Свойства ионов. По теории Аррениуса образующиеся при растворении электролитов ионы имеют противоположные по знаку заряды. Вопрос о том, какой именно заряд имеет тот или другой ион — положительный или отрицательный, разрешается на основании электролиза раствора. Так как ион меди передвигается к катоду, то, значит, он имеет положительный заряд и так как ион хлора передвигается к аноду, то, значит, он несет отрицательный заряд.

Хотя уже давно было известно, что все кислоты содержат водород, но дать точное определение, какие именно содержащие водород вещества можно считать кислотами, было трудно. Обыкновенно кислоты определялись как содержащие водород соединения, водород которых может замещаться металлами с образованием солей, а соли как вещества, получаемые при замене водорода кислоты металлом. Теория электролитической диссоциации дает возможность дать определение кислоты неза-

висимо от определения соли. Кислоты — это соединения, которые в растворе дают ионы водорода и не дают других положительных ионов (это определение обнимает все кислоты, которые хотя бы в минимальных количествах растворимы в воде).

Способность всех кислот давать в растворе ионы водорода объясняет нам, почему растворы таких различных веществ, как газообразный хлористый водород, жидкая серная кислота и твердая ортофосфорная кислота, все имеют кислый вкус и все изменяют цвет лакмуса в красный. Эти общие свойства кислот являются не свойствами химически различных молекул, а свойствами ионов водорода, получающихся при растворении этих веществ в воде.

Свойствами ионов водорода объясняется и способность кислот реагировать с металлами и способность нейтрализовать щелочи (см. ниже).

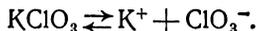
Общие свойства щелочей — изменять цвет лакмуса в синий, „мыльный“ вкус, способность нейтрализовать кислоты — обусловлены присутствием ионов OH^- . Щелочи можно определить как вещества, дающие ионы OH^- и не дающие других отрицательных ионов.

Осадок хлористого серебра при реакциях в растворах образуется вследствие соединения не атомов хлора и серебра, а соответствующих ионов.

■ **Опыт.** Налейте в ряд пробирок небольшие количества раствора азотосеребряной соди и приливайте в пробирки понемногу растворов соляной кислоты, хлористого натрия, хлористого алюминия, бертолетовой соли и хлороформа (CHCl_3).

Напишите равенства происшедших реакций. ■

Осадок хлористого серебра получается только в тех случаях, когда в растворе есть ионы Cl^- , с бертолетовой же солью и с хлороформом осадка не получается, так как бертолетова соль при ионизации дает не ионы Cl^- , а ClO_3^- :



Хлороформ же CHCl_3 — не электролит и никаких ионов не дает.

Некоторые ионы, как ионы Na, K, Ca, Cl, SO_4 , NO_3 и т. д., дают бесцветные растворы, но есть ионы, имеющие определенный цвет (точнее растворы, содержащие эти ионы, окрашены в определенный цвет; но мы для простоты будем говорить о цвете ионов). Так, например, ион двухвалентной меди Cu^{++} — синего цвета. Растворы солей двухвалентной меди, как CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ — имеют синий цвет. Ион двухвалентного железа — светлозеленого цвета. Поэтому растворы солей FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ и т. д. имеют зеленый цвет. Этот же цвет имеют кристаллы этих солей, содержащие кристаллизационную воду. В этих кристаллах уже имеются ионы металлов. Безводные же соли, как прокаленный медный купорос, — не имеют синего цвета.

Примерами окрашенных анионов могут служить анионы хромовой кислоты H_2CrO_4 и марганцовой кислоты HMnO_4 : CrO_4^{--} и MnO_4^- . Первый ион желтого цвета. Поэтому растворы солей Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ и т. д. — желтого цвета.

Ион MnO_4^- — малинового цвета. Поэтому и растворы солей KMnO_4 , NaMnO_4 и др. — также малинового цвета. В то же время марганец, как

катион Mn^{++} , почти бесцветен, что видно по растворам солей марганца с бесцветными анионами, как $MnSO_4$ и др.

Растворы солей, дающих два цветных иона, имеют цвет, являющийся сочетанием цветов обоих ионов. Так, раствор двуххромовомедной соли $CuCr_2O_7$ имеет зеленый цвет, как сочетание синего цвета иона Cu^{++} и оранжевого цвета иона $Cr_2O_7^{--}$.

Подвергая электролизу соли с цветными ионами или с ионами, вызывающими изменение цвета индикаторов, легко наблюдать передвижение ионов при прохождении через раствор электрического тока.

В качестве электролита с двумя ярко окрашенными ионами удобно взять раствор соли $[Cu(NH_3)_4]Cr_2O_7$. Эта соль дает сложный катион $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ ярко синего цвета и оранжевый анион $Cr_2O_7^{--}$, соответствующий двуххромовой кислоте $H_2Cr_2O_7$.¹

Для того чтобы наблюдать передвижение ионов этой соли при электролизе, ток пропускается через раствор в таких условиях, чтобы передвижение ионов было резко заметно и чтобы не могло происходить перемешивание жидкости во время опыта.

С этой целью поступают следующим образом:² кусок фильтровальной бумаги, примерно, 2 см шириной и 5 см длиной, смачивается сначала раствором сернонатриевой соли Na_2SO_4 . Стряхнув лишний раствор, бумажку помещают на кусок стекла так, чтобы она к нему прилипла (рис. 3 б).

По середине, поперек бумажки кладется нитка, смоченная зеленым раствором $[Cu(NH_3)_4]Cr_2O_7$ (см. рис. 3 в).

На бумажку опускаются два электрода в виде изогнутых медных проволок, вставленных в пробку, укрепленную в зажиме штатива (рис. 3 а).

Проволоки должны быть плотно прижаты к бумаге.

Рис. 3. Прибор для наблюдения передвижения ионов.

Эти проволоки соединены с клеммами батареи из трех-четырех аккумуляторов, соединенных последовательно, или с иным источником постоянного тока.

После включения тока к катоду будут передвигаться бесцветные ионы Na^+ , а от нитки — синие ионы $[Cu(NH_3)_4]^{++}$. К аноду — бесцветные ионы SO_4^{--} и желтые ионы $Cr_2O_7^{--}$.

Благодаря тому, что зеленая соль впитана ниткой, она не расплывается по бумаге, и потому передвижение окрашенных ионов на белом фоне очень хорошо видно.

С тем же прибором продельвается второй опыт. Бумага пропитывается раствором той же сернонатриевой соли Na_2SO_4 , к которой при-

¹ Для получения этой соли сливают равные объемы насыщенных растворов $CuSO_4$ и $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (или $Na_2Cr_2O_7$). К полученному раствору приливают раствор аммиака. Получается осадок, который растворяется при дальнейшем прибавлении аммиака. Полученный раствор содержит соль $[Cu(NH_3)_4]Cr_2O_7$ и непосредственно применяется для опыта.

² Ю. В. Ходяков — Основы электрохимии и учение о коррозии.

бавляется раствор фенолфталеина, краснеющий от ионов OH^- , нитка же — раствором едкого натра NaOH .

После того как нитка с раствором NaOH положена на бумажку, на ней получается под ниткой красная полоса от ионов OH^- . Но так как раствор NaOH удерживается ниткой, диффузия этого раствора в толще бумаги идет очень медленно.

После опускания электродов и включения тока красная окраска от ионов OH^- начинает постепенно распространяться по направлению к аноду.

7. Процесс электролитической диссоциации с точки зрения учения о строении атомов. Когда Аррениус создавал теорию электролитической диссоциации, о строении атомов еще ничего не было известно, и объяснения, почему при распадении молекул в растворах на ионы последние получают электрические заряды, теория Аррениуса дать не могла. Современные же данные об электрической природе атомов дают нам возможность уяснить себе механизм процесса электролитической диссоциации.

Из курса неорганической химии (Учебник, ч. III, стр. 53) известно, что все атомы состоят из положительно заряженного ядра и окружающих ядро электронов.

Электроны, находящиеся в наружной зоне атомов, являются валентными электронами, определяющими химические свойства атомов.

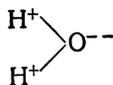
Можно думать, что при образовании из атомов молекул атомы как бы стремятся образовать вокруг своих ядер устойчивую оболочку из 8 электронов. При этом могут получаться либо симметричные неполярные молекулы, подобные молекулам O_2 , H_2 , CH_4 , либо молекулы полярные, состоящие из противоположно заряженных частей — положительной и отрицательной.

Молекулы кислот, щелочей и солей — все являются полярными молекулами. Считают, что при образовании этих молекул одни атомы теряют свои электроны, превращаясь в положительные ионы, другие приобретают электроны, превращаясь в отрицательные ионы. Благодаря взаимному притяжению ионов данные образуются молекулы.

При растворении в воде эти ионы переходят в раствор. Ионы отличаются от атомов количеством электронов. Поэтому они качественно отличны от атомов.

Почему полярные молекулы распадаются при растворении на ионы? Объяснение этому может быть дано, исходя из представления о строении молекул воды.

Молекулы воды являются полярными. Расположение атомов в молекуле воды можно представить себе таким:



При таком расположении атомов молекула воды должна иметь два различно заряженных конца, два полюса, она является „диполем“.

Эту молекулу можно условно изобразить так: $\boxed{+ \quad -}$

Если представить себе, что между полярными молекулами воды попадают полярные молекулы электролита, то мы можем нарисовать картину, как на рис. 4.

Оба конца полярной молекулы электролита окружаются молекулами воды, которые, притягиваясь своими заряженными концами, стремятся как бы растянуть, разъединить ионы, составляющие молекулу электролита. В результате получаются отдельные ионы, окруженные молекулами воды. Эти ионы рассматривают как соединения ионов с водой, или гидраты ионов. Молекулы воды, окружающие со всех сторон ионы электролита, препятствуют их обратному соединению в молекулы.

Вода имеет большую диэлектрическую постоянную. Из физики известно, что электростатическое притяжение между телами, заряженными разноименным электричеством, зависит не только от величины зарядов и расстояния между ними, но также и от природы той среды, в которой заряженные тела находятся. Наиболее сильно притяжение в пустоте, немного слабее — в газах и значительно слабее в жидкостях, причем ослабление силы притяжения зависит от природы жидкости. Так, например, в бензоле притяжение в 2 раза слабее, чем в пустоте, в спирте — в 26 раз и в воде — в 81 раз.

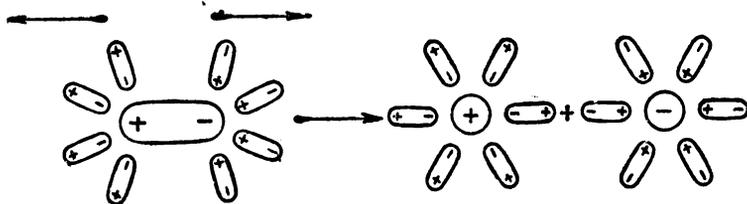


Рис. 4. Схема образования ионов.

Число, показывающее, во сколько раз электростатическое притяжение в данной среде слабее, чем в пустоте, носит название *диэлектрической постоянной* данной среды.

Полярность молекул воды и ее большая диэлектрическая постоянная и обуславливают распадение молекул электролитов на ионы.

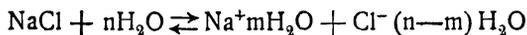
Движущиеся в воде ионы, хотя и разъединенные молекулами воды, все же от времени до времени сталкиваются между собой, снова образуя молекулы электролита, которые затем опять распадаются на ионы. Поэтому реакция диссоциации электролита и изображается как реакция обратимая.

Следует отметить, что электролитическая диссоциация может происходить не только в воде, но и в других жидкостях с большой диэлектрической постоянной: сжиженный аммиак, синильная кислота, метиловый спирт и др.

В процессе образования ионов в этих растворителях, так же как и в воде, участвуют молекулы растворителя, образуя с ионами соединения. Общее название соединений ионов с растворителями, включая и соединения с водой (гидраты) — *сольваты ионов*.

Состава сольватов мы не знаем. Кроме того в конечном итоге реакции между сольватами ионов идут так, как они шли бы между ионами,

не соединенными с растворителем. Поэтому реакции ионизации изображают упрощенно. Вместо:



пишут



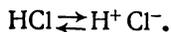
Образование свободных ионов происходит также в расплавленных солях и основаниях. Мы знаем, что металлы получают электролизом расплавленных солей и щелочей.

8. Механизм электролиза. Из физики известно, что электрический ток в металлических проводниках, — это поток электронов. Внутри металла имеются свободные электроны, которые могут свободно перемещаться между нейтральными атомами и положительно заряженными ионами металла. Когда мы соединим полюсы источника тока проволокой, то электроны бегут по проволоке от катода (—) к аноду (+). Анод как бы втягивает в себя электроны, а катод как бы выталкивает их.

Если электроды, опущенные в раствор электролита, соединить с источником электричества, то с пластинки (электрода), соединенной с анодом, „втягивающим“ электроны, уходит часть электронов и пластинка получает положительный заряд: в этой пластинке будет избыток положительно заряженных ионов металла, не нейтрализуемых ушедшими электронами. Пластинка, соединенная с катодом, откуда „выталкиваются“ электроны, получит отрицательный заряд, так как в ней будет избыток электронов.

Пусть электролитом будет раствор HCl , а электроды сделаны из металла, на который хлор не действует.

В растворе, значит, присутствуют ионы H^+ и Cl^- :



Ионы H^+ можно условно изобразить кружками с выемкой, означающей потерю электрона, ионы Cl^- — кружками с точкой, означающей приобретенный атомом лишний электрон (рис. 5 внизу).

На схеме (рис. 5) изображены протекающие при электролизе явления.

Как только замкнут ток, электроды приобретают положительный и отрицательный заряды, и беспорядочно двигавшиеся ионы начинают притягиваться электродами и двигаться по направлению к ним.

Ионы хлора у анода отдают свои лишние электроны, которые бегут по проводу к источнику тока. Потерявшие электроны ионы хлора превращаются в атомы хлора. Электроны, бегущие от источника тока

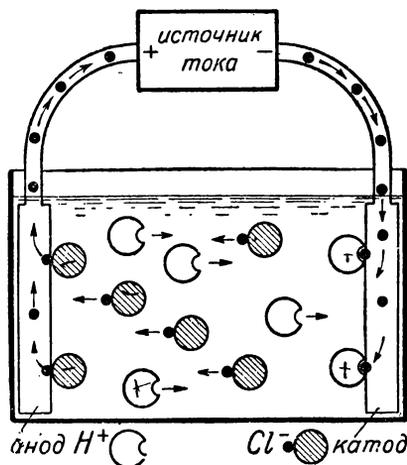
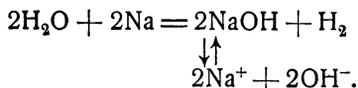


Рис. 5. Схема прохождения тока через электролит.

к катоду, соединяются с притянутыми к катоду ионами водорода (атомами, лишенными электрона), образуя электронейтральные атомы водорода.

Таким образом, исходя из строения атома, мы получаем наглядное представление и о том, каким образом идет ток через электролит и как ионы превращаются при этом в электронейтральные атомы.

9. Вторичные явления при электролизе. В некоторых случаях при электролизе у электродов происходят вторичные реакции. Так, при электролизе раствора поваренной соли NaCl на катоде при соединении ионов Na^+ с электронами должны были бы получиться атомы натрия Na, но атомы натрия, в противоположность ионам натрия, вступают в реакцию с водой:

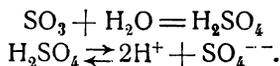


Вместо натрия на катоде выделяется водород, и у катода образуется едкий натр, который затем может быть использован, равно как и выделяющиеся у катода — водород и у анода — хлор (Учебник, ч. II, стр. 29).

При электролизе раствора серной кислоты на катоде выделяется водород, на аноде же, при потере ионами SO_4^{--} двух электронов, должно было бы получиться вещество SO_4 , но такое вещество в свободном виде не существует, вместо SO_4 получаются SO_3 и O:



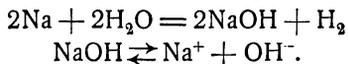
SO_3 с водой образует серную кислоту



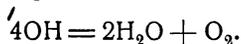
Теперь для нас делается понятным, почему при опыте разложения воды электрическим током количество прибавляемой к воде серной кислоты остается неизменным, сколько бы времени ни пропускать ток, и в конечном итоге разлагается только вода.

Вместо серной кислоты при электролизе воды можно прибавить к ней едкий натр.

В этом случае на катоде, как уже известно, получаются водород и едкий натр:



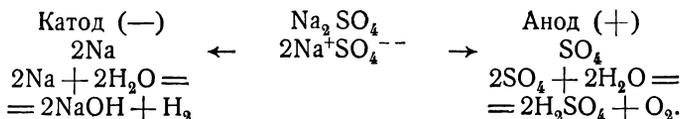
На аноде же, при потере электронов ионами OH^- , также происходит вторичная реакция, при которой выделяется кислород:



Благодаря реакции на катоде, количество едкого натра в растворе также остается неизменным, водород же и кислород в конечном итоге выделяются из воды.

При электролизе раствора Na_2SO_4 вторичные реакции происходят и

на катоде, где выделяется водород и получается в растворе едкий натр, и на аноде, где выделяется кислород и получается серная кислота:



Если электролиз Na_2SO_4 производить в U-образной трубке (рис. 6) и к раствору прибавить лакмус, то лакмус у анода — краснеет, а у катода синее.

Для того чтобы на аноде выделялся кислород и получалась серная кислота, необходимо, чтобы анод был или угольный или из металла, на который не действуют кислоты, например — из платины. Если же анод взят медный, то выделения кислорода не происходит, а медь переходит в раствор в виде ионов меди:



10. Степень диссоциации. По теории Аррениуса число молекул данного электролита, распадающихся в растворе на ионы, зависит от концентрации раствора. Чем разбавленнее раствор, тем больший процент молекул электролита распадается на ионы.

Подтверждением этому положению теории может служить следующий опыт. В прямоугольный плоский сосуд помещаются два электрода в виде пластин таких же размеров, как стенки сосуда (рис. 7). В цепь включается электрическая лампа, как в предшествующих опытах.

В сосуд вливается немного концентрированного раствора уксусной кислоты и включается ток. Лампа начинает слабо светиться.

Если понемногу прибавлять в сосуд воду и размешивать, то свечение лампы постепенно усиливается.

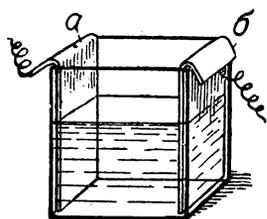
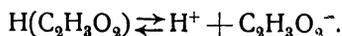


Рис. 7. Прибор для наблюдения изменения электропроводности раствора с разбавлением.

Это усиление тока нельзя приписать уменьшению сопротивления вследствие того, что увеличивается поперечное сечение жидкого проводника. Пропорционально увеличению объема жидкости уменьшается концентрация кислоты и потому разбавление не должно было бы влиять на силу тока.

Объяснение наблюдаемого явления заключается в том, что одновременно с уменьшением концентрации кислоты усиливается электролитическая диссоциация по равенству:



При том же количестве кислоты процент распавшихся молекул с разбавлением увеличивается, т. е. увеличивается число переносящих электрический ток единиц — ионов.

Возрастание электропроводности с разбавлением в указанных условиях идет не беспредельно. После достаточно сильного разбавления воз-

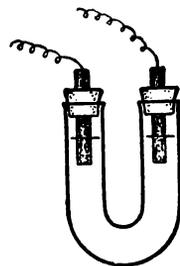


Рис. 6. Прибор для электролиза сернонатриевой соли.

растание электропроводности прекращается. Это объясняется тем, что при данном разбавлении уже все молекулы распались на ионы, произошла *полная диссоциация*. Поэтому при дальнейшем разбавлении число ионов остается то же самое и сила тока не увеличивается.

Полная диссоциация наступает обычно лишь при очень сильном разбавлении. Такое разбавление условно называют „бесконечное разбавление“.

Под „разбавлением“ обычно понимают число литров раствора, содержащего граммолекулу данного электролита. Разбавление считается бесконечным, когда граммолекула растворена более, чем в 10 000 литров.

У различных электролитов при одинаковом разбавлении *степень диссоциации* молекул на ионы, т. е. процент распавшихся на ионы молекул различен.

Найти степень диссоциации электролита при данном разбавлении ν (раствор граммолекулы в ν литрах воды) можно на основании определения электропроводности в сосуде, как на рис. 7.¹ Сначала определяется электропроводность всего раствора при разбавлении $= \nu \lambda$ и электропроводность всего раствора при бесконечном разбавлении.²

В проведении тока участвует только диссоциированная часть электролита. Очевидно, что электропроводность первого раствора будет во столько раз меньше электропроводности второго раствора, во сколько раз число молекул, распавшихся на ионы в первом растворе, меньше числа молекул, распавшихся на ионы во втором растворе, т. е. меньше числа всех взятых молекул; так как при бесконечном разбавлении распадутся все молекулы.

Если, например, было найдено, что электропроводность 0,1-н. раствора NaCl (раствор $23 + 35,5 = 58,5$ г в 10 л) равна 92,5, а при бесконечном разбавлении (58,5 г в 10 000 л) равна 109,7, то можно составить такую пропорцию:

$$\frac{\text{число распавш. молекул при разб. } \nu}{\text{число распавш. молекул при беск. разб.}} = \frac{92,5}{109,7} = 0,84.$$

Это значит, что при разбавлении ν распадается 0,84, или 84 из ста взятых молекул. Иначе, степень диссоциации данного раствора $= 84\%$.

Электропроводность зависит не только от разбавления, но и от температуры (с повышением температуры степень диссоциации обычно уменьшается). Поэтому, сравнивая степени диссоциации электролитов, берут определения, сделанные при одной и той же температуре.

¹ Из физики известно, что электропроводность есть величина обратная сопротивлению. Если сопротивление раствора $= R$ омов, то $\frac{1}{R}$ есть электропроводность раствора.

² На практике расчет ведут, исходя из так называемой молекулярной электропроводности всего раствора, содержащего граммолекулу электролита в ν литрах воды и помещенного в сосуд между плоскими электродами (как на рис. 7), находящимися на расстоянии 1 см друг от друга, при разности потенциалов в 1 вольт. Так как устроить такой прибор достаточных размеров было бы трудно, электропроводность определяют в меньшем сосуде и молекулярную электропроводность находят путем расчета.

При определении степени диссоциации концентрацию можно рассчитывать не в граммолекулах, а в граммэквивалентах.

На нижеследующей таблице даны степени диссоциации при 18° различных электролитов при разведении граммэквивалент в 1 л (нормальные растворы) и граммэквивалент в 10 л (0,1-нормальные растворы).

СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ ПРИ 18° В ОКРУГЛЕННЫХ ЧИСЛАХ.

Название	Формула	Степень диссоциации	
		Норм. раств.	0,1-норм. раств.
1. Кислоты.			
Азотная	HNO ₃	80	90
Соляная	HCl	80	90
Иодистоводородная	HJ	80	90
Бромистоводородная	HBr	80	90
Серная	H ₂ SO ₄	50	60
Сернистая	H ₂ SO ₃	—	39
Щавелевая	H ₂ C ₂ O ₄	—	31
Ортофосфорная	H ₃ PO ₄	—	12
Плавиковая	H ₂ F ₂	7	10
Уксусная	HC ₂ H ₃ O ₂	0,4	1,3
Углекислая	H ₂ CO ₃	—	0,12
Сероводородная	H ₂ S	—	0,01
Борная	H ₃ BO ₃	—	0,007
2. Щелочи.			
Известковая вода	Ca(OH) ₂	—	90 (1/64 н)
Едкое кали	KOH	75	86
Едкий натр	NaOH	75	86
Едкий барит	Ba(OH) ₂	60	75
Едкий аммоний	NH ₄ OH	0,4	1,4
3. Соли.			
Хлористый калий	KCl	75	85
Хлористый натрий	NaCl	67	84
Азотнокалиевая соль	KNO ₃	64	83
Уксуснонатриевая соль	NaC ₂ H ₃ O ₂	53	78
Сернокалиевая соль	K ₂ SO ₄	53	71
Сернонатриевая соль	Na ₂ SO ₄	45	69
Серномедная соль	CuSO ₄	—	38

Как видно из таблицы, степени диссоциации кислот сильно различаются между собою.

Разной степени диссоциации объясняется то, что кислоты имеют разную „силу“.

Сильными кислотами являются: HNO₃, HCl, HJ, HBr, H₂SO₄.

Средней силы кислотами: H₂SO₃, H₂CrO₄, H₃PO₄, H₂F₂.

Слабыми: H(C₂H₃O₂), H₂CO₃, H₂S, H₃BO₃ (степень диссоциации около 1% и меньше).

Щелочи — все сильные, за исключением NH₄OH.

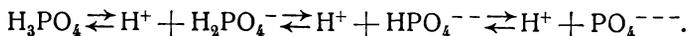
Соли почти все более или менее сильно ионизированы.

При диссоциации двух- или многоосновных кислот образуется несколько анионов.

Так, молекулы серной кислоты дают ионы HSO_4^- и ионы SO_4^{--} :



Ортофосфорная кислота дает 3 аниона:



Этой постепенной диссоциацией объясняется образование кислых солей, например:

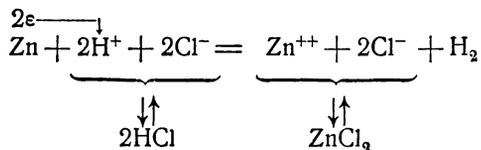


11. Степень диссоциации и активность электролитов. Степень диссоциации электролитов определяет их активность при химических реакциях.

Так, например, реакция между кислотами и металлами протекает тем энергичнее, чем более диссоциирована, т. е. чем сильнее кислота.

Причина заключается в том, что реакция происходит не между молекулами, а между ионами. Чем больше концентрация ионов, тем реакция идет энергичнее.

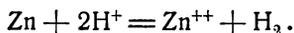
Реакцию между цинком и соляной кислотой мы можем себе представить так:



2 электрона (e) от атома цинка переходят к двум ионам водорода, которые превращаются в электронейтральные атомы H. Атомы соединяются в молекулы H_2 ; выделяется газ водород.

По мере того, как ионы H^+ удаляются из раствора, идет дальнейшая ионизация молекул HCl, которые постепенно нацело ионизируются и в конце концов весь водород выделяется. В растворе останутся только ионы Zn^{++} , Cl^- и некоторое количество неионизированных молекул ZnCl_2 .

Таким образом реакция идет по существу только между Zn и H^+ и ее можно выразить упрощенно так:



К этому же равенству сводится реакция между цинком и любой другой кислотой.

Ясно, что чем сильнее диссоциирована кислота, тем больше концентрация ионов H^+ в растворе и тем энергичнее должна идти реакция.

■ **Опыт 1.** Получите от преподавателя двухнормальные растворы серной, соляной и уксусной кислот.

Влейте в три стакана по 100 см³ каждой кислоты, бросьте в каждый стакан почти одновременно по кусочку ленты магния длиной 5 см и наблюдайте течение реакций.

Вместо магния можно взять по совершенно одинаковому кусочку цинковой пластинки. ■

Раньше всего заканчивается реакция в соляной кислоте, затем вскоре же в серной и значительно позже в уксусной, наименее диссоциированной. Активность кислот соответствует степени их диссоциации.

■ **Опыт 2.** Повторите опыт, взяв концентрированную серную кислоту уд. в. 1,84 (36-нормальная), 18-нормальную кислоту, которую получите разбавлением концентрированной кислоты, и 2-нормальную, которой пользовались раньше, а также 0,1-нормальную кислоту. ■

Концентрированная кислота диссоциирована только на 1%. Поэтому с нею металл реагирует едва заметно. В 18-нормальной кислоте металл растворяется быстрее, в 2-нормальной — еще быстрее, в зависимости от степени диссоциации кислоты в данных растворах, в 0,1-нормальной кислоте реакция опять идет слабее, концентрация ионов очень мала.

■ **Опыт 3.** В три одинаковые колбочки поместите по 1 г порошка CaCO_3 . В одну колбочку влейте отмеренные мензуркой 20 см³ 2-н соляной кислоты, в другую — столько же 2-н азотной кислоты и в третью столько же 2-н уксусной кислоты. Старайтесь влить кислоты почти одновременно.

Наблюдайте результаты. Какая разница?

Почему опыт не производится с серной кислотой? ■

12. Ионные равновесия. Выше было сказано, что реакция диссоциации обратима. При изменении концентрации или температуры реакция преимущественно идет в ту или другую сторону. Как же можно себе представить взаимоотношение молекул и ионов в растворе при неизменной концентрации и при постоянной температуре?

Мы можем нарисовать себе такую картину. Молекулы внесенного в воду электролита сейчас же начинают диффундировать, т. е. распространяться в воде во все стороны.

В то же время начинается и диссоциация этих молекул на ионы. Ионы (или сольваты ионов) также начинают беспорядочно двигаться среди молекул воды. При своем движении анионы и катионы между собою встречаются, сталкиваются и снова образуют молекулы. Чем больше ионов накапливается в растворе, тем чаще они встречаются и образуют молекулы.

В то же время молекулы опять распадаются на ионы. Эти два противоположных процесса в конце концов друг друга уравнивают. Сколько молекул в единицу времени распадается на ионы, столько же вновь образуется. Таким образом устанавливается постоянное соотношение между числом неразложенных молекул и числом ионов, или, как говорят, наступает равновесие. Это равновесие, в отличие от механического — статического, т. е. неподвижного равновесия какого-нибудь тела, называют: **подвижное равновесие**.

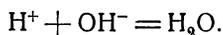
Если раствор разбавить, то число столкновений ионов уменьшается, степень диссоциации раствора увеличивается. При очень сильном разбавлении, наконец, наступает полная диссоциация.¹

¹ По новейшим научным данным для сильных электролитов полная диссоциация наступает, повидимому, при любых концентрациях, а не при бесконечном разбавлении, как думал Аррениус. Последнее справедливо только для слабых электролитов. Вопрос о диссоциации сильных электролитов рассматривается

Вода почти не проводит электрического тока, — в ней нет или почти нет свободных ионов. Поэтому, по мере того как в растворе сталкиваются ионы H^+ и OH^- , они образуют молекулы воды, которые на ионы обратно не разлагаются (или почти не разлагаются). По мере того как удаляются ионы H^+ и OH^- , диссоциация молекул HCl и $NaOH$ идет все дальше и дальше, пока, наконец, в растворе не останутся только ионы Cl^- и Na^+ и небольшое количество (при 0,1-н. растворе 16%) молекул $NaCl$.

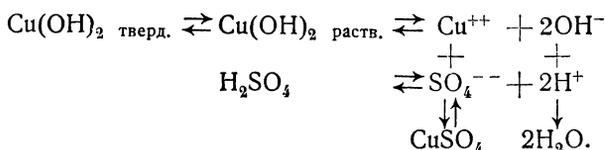
Задача. Напишите схемы реакций между $Ba(OH)_2$ и HCl , $NaOH$ и H_3PO_4 , $Ca(OH)_2$ и HNO_3 .

Реакция нейтрализации любой кислоты любой щелочью фактически сводится к тому, что ионы H^+ и OH^- дают молекулы почти недиссоциирующей на ионы воды:



Это объясняет давно уже известный факт, что при нейтрализации сильных кислот сильными основаниями выделяется одно и то же количество тепла на граммэквивалент, а именно 13,7 Кал.

Растворение в серной кислоте гидрата окиси меди $Cu(OH)_2$ можно объяснить таким образом. Так как совсем нерастворимых веществ нет, то ничтожное количество $Cu(OH)_2$ переходит в раствор и дает ионы Cu^{++} и OH^- .



По мере образования малодиссоциирующей воды растворенный $Cu(OH)_2$ постепенно диссоциирует, твердый же $Cu(OH)_2$ постепенно переходит в раствор. Процесс идет до тех пор, пока весь $Cu(OH)_2$ не растворится.

Образованием малодиссоциированных соединений объясняется вытеснение в растворе слабых кислот сильными.

■ **Опыт.** К раствору уксуснонатриевой соли прилейте соляной кислоты; обратите внимание на появление запаха уксусной кислоты.

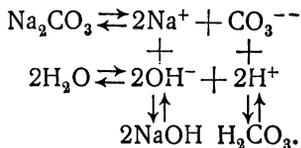
Напишите схему происходящей реакции. ■

14. Гидролиз солей. Мы уже знаем, что растворы многих солей имеют не нейтральную, а кислую или щелочную реакцию на лакмус. Это объясняется тем, что соли вступают в реакцию с водой, образуя основания и кислоты (Учебник, ч. II, стр. 11 и ч. III, стр. 18).

В тех случаях, когда основание сильное, а кислота слабая, реакция раствора соли щелочная, как у Na_2CO_3 . Если же кислота сильная, а основание слабое, то реакция раствора соли — кислая, как у $AlCl_3$, $CuSO_4$ и др.

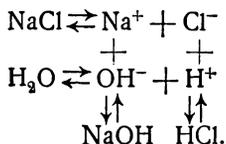
Теория электролитической диссоциации дает этим наблюдениям такое объяснение. То, что чистая вода, хотя и крайне слабо, но все же проводит электрический ток, показывает, что вода содержит некоторое количество ионов H^+ и OH^- . Из электропроводности чистой воды следует, что в ней около 0,00001% молекул диссоциированы на ионы.

Раз ионы H^+ и OH^- в воде имеются, они могут вступать в реакцию с другими ионами. Поэтому процесс, происходящий в растворе Na_2CO_3 , можно изобразить в виде такой схемы:



Из этого равенства видно, что ионы CO_3^{--} дают мало ионизированную кислоту H_2CO_3 , тогда как ионы Na^+ и OH^- дают сильно ионизированный едкий натр. Удаление из раствора ионов H^+ при образовании молекул H_2CO_3 вызывает дальнейшую диссоциацию воды и т. д. Таким образом, в растворе получается избыток ионов OH^- , и раствор имеет щелочную реакцию на лакмус.

В растворе же поваренной соли получились бы при гидролизе хорошо и приблизительно одинаково диссоциирующие NaOH и HCl :



Поэтому практически реакция гидролиза не идет, и раствор поваренной соли имеет на лакмус нейтральную реакцию.

■ **Опыт.** Нагрейте в стакане почти до кипения дистиллированную воду и при помощи стеклянной палочки внесите в нее несколько капель раствора FeCl_3 . Вы замечаете, что жидкость в стакане приобретает бурый цвет. Это образовался коллоидный раствор $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Прибавьте к раствору лакмуса. Он краснеет.

Объясните наблюдаемое явление и напишите соответствующую схему. ■

Задача. Напишите схемы реакций гидролиза для следующих солей: AlCl_3 , CuSO_4 , Na_2S , и ответьте на вопрос, какую реакцию на лакмус должны иметь растворы этих солей.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.

1. Перечислите общие характерные особенности кислот, щелочей и солей.
2. Как объясняется общность свойств кислот? Щелочей?
3. В чем отличие ионов от атомов и молекул?
4. Как влияет на степень ионизации разбавление раствора?
5. Чем объясняется различная химическая активность кислот?
6. Как точно определить понятия кислота и щелочь?
7. Почему раствор глицерина не проводит электрического тока?
8. Почему концентрированная и сильно разбавленная серная кислота очень слабо действуют на цинк?
9. Какой анион и какой катион находятся в растворе бертолетовой соли?
10. Как объяснить прохождение электрического тока через растворы электролитов?
11. Почему газообразный хлористый водород не называют кислотой?
12. Назовите известные вам „цветные“ ионы.

13. Чем объясняется способность воды вызывать электролитическую диссоциацию кислот, щелочей и солей?

14. Приведите примеры вторичных реакций при электролизе.

15. Каким образом можно определить степень диссоциации электролита?

16. Что такое бесконечное разбавление электролита?

17. Как влияет температура на степень диссоциации электролитов?

18. Почему уксусная кислота плохо проводит ток, а соляная — хорошо?

19. Как должна измениться электропроводность раствора уксусной кислоты, если мы прильем к нему аммиака?

20. Какие ионы всегда имеются в хорошо приготовленном супе?

21. Нарисуйте, пользуясь обозначениями, применяемыми на рис. 5, картину электролиза серноалюминевой соли.

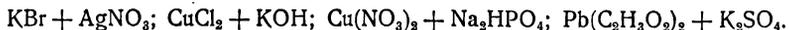
22. Какой электрод при никкелировании делается из никкеля?

23. Назовите две сильных и две слабых кислоты.

24. Назовите слабую щелочь.

25. Почему на этикетках бутылок с лечебными минеральными водами обычно пишут содержание в воде не солей, а ионов?

26. Напишите в виде ионных схем следующие реакции:



27. Как изменится степень диссоциации водного раствора кислоты, если к нему прибавить спирт?

28. При действии натрия на спирт выделяется водород и получается соединение, в состав которого входит натрий. Почему спирт нельзя назвать кислотой?

29. Какую реакцию на лакмус имеет раствор K_2CO_3 , какую $ZnCl_2$, какую $(NH_4)_2CO_3$?

30. Какие ионы может давать в растворе $Al(OH)_3$?

31. Разберите с электронной точки зрения реакцию между Al и H_2SO_4 .

II. ПРИМЕРЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА.

Первым шагом химика на пути выяснения природы данного вещества является установление его качественного и количественного состава — анализ вещества. К данным анализа принуждены прибегать и геолог при изучении горных пород и минералов, и врач при санитарных исследованиях и лечении больных, и агроном при изучении состава почв, растений, кормов и т. п., и инженер на производстве. На производстве данные анализа необходимы, как для оценки качества поступающих материалов и выпускаемых фабрикатов, так и для расчета и контроля производственного процесса. Анализировать, следовательно, приходится чрезвычайно разнообразные вещества, — тут и искусственные химические препараты, и природные минералы и горные породы, и воздух и другие газовые смеси, и продукты растительного и животного происхождения, и металлы и их сплавы, и строительные материалы и т. д. В соответствии с разнообразием объектов и целей аналитических исследований разнообразны и применяемые методы: для анализа газов, органических веществ, минералов и т. д. Различают также медицинский, сельскохозяйственный, технический анализы и т. д.

В некоторых случаях задача аналитического исследования может быть ограничена лишь ответом на вопрос — какие элементы входят в состав данного вещества (или смеси). Ответ на этот вопрос дает *качественный анализ*.

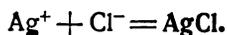
Следующая задача — установление количественных соотношений составных частей — решается анализом *количественным*.

Изучение всего разнообразия способов, применяемых при различных

анализах, не входит в задачу средней школы. В этой книге учащийся на отдельных примерах получит представление лишь о некоторых методах, применяемых при качественном и количественном анализе минеральных веществ, переведенных предварительно в раствор.

Так как мы будем иметь дело исключительно с ионогенами, т. е. такими веществами, которые способны давать ионы, то задача качественного исследования будет сводиться к определению или, как говорят, „открытию“ катионов и анионов, содержащихся в растворе.

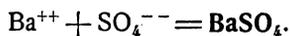
Для того, чтобы определить элементарный состав какого-либо вещества, нет надобности выделять составляющие его элементы в виде простых веществ. В водном растворе мы имеем дело с отдельными ионами. Мы уже знаем, что данный ион в любом растворе сохраняет свои свойства, независимо от того, какие другие ионы присутствуют в растворе. Так, ионы хлора Cl^- в растворах, например, HCl , NaCl , KCl , CaCl_2 и т. д. сохраняют свойство соединяться с ионами серебра Ag^+ , образуя практически нерастворимое в воде соединение AgCl , выпадающее из раствора в виде осадка (стр. 24):



AgCl набрано жирным шрифтом. Таким шрифтом мы будем обозначать вещества, выпадающие в осадок, и в дальнейшем.

В свое время (Учебник, ч. II, стр. 20) эта реакция была изучена нами, как характерная реакция на соляную кислоту и ее соли, иначе говоря на ион Cl^- .

Нам известна также реакция, характерная для кислотного остатка серной кислоты (Учебник, ч. II, стр. 61): способность серной кислоты и ее солей при реакции с хлористым барием BaCl_2 давать практически нерастворимую в воде сернобариевую соль BaSO_4 . И здесь реакция сводится к образованию из ионов Ba^{++} и SO_4^{--} практически нерастворимого в воде соединения, выпадающего в осадок:



Стало быть, независимо от того, какие ионы содержатся в растворе кроме Cl^- или SO_4^{--} , последние всегда проявляют присущие им свойства.

Иногда уже по цвету раствора можно предположить, что в растворе присутствуют определенные ионы. Например, синяя окраска раствора может навести на мысль, что в нем присутствует ион Cu^{++} . Большей частью, однако, присутствие того или иного иона в растворе не может быть констатировано по внешним его признакам.

Раствор KCl с внешней стороны ничем не отличается от раствора Na_2SO_4 — они оба бесцветны.

Но если раствор даже и окрашен, все же нельзя быть уверенным в присутствии в растворе данного иона: Растворы, содержащие различные ионы, часто трудно отличимы по цвету. Цвет, вызываемый присутствием одного иона, может быть маскирован цветом, обусловленным присутствием другого иона.

Поэтому в качественном анализе для доказательства наличия определенного иона пользуются характерными для этого иона реакциями, сопровождающимися видимыми изменениями: образованием осадка, выде-

лением газа, часто обладающего определенным запахом, изменением цвета при смешении растворов и т. д.

Очевидно, что выбор определенного пути при анализе должен основываться на изучении реакций, характерных для анионов и катионов.

В дальнейшем нам придется постоянно пользоваться ионными реакциями. Поэтому мы перейдем теперь к более удобному, общепринятому обозначению анионов и катионов. Вместо знаков $+$ при обозначении катионов мы будем ставить точки: Na^{\cdot} , $\text{Ca}^{\cdot\cdot}$, $\text{Al}^{\cdot\cdot\cdot}$. Точка обозначает потерю атомом электрона, т. е. положительный заряд. Вместо знаков $-$ при обозначении анионов будем ставить значки $'$: Cl' , SO_4'' , PO_4''' . Эти значки обозначают, что атом или группа атомов получили лишние электроны и имеют отрицательный заряд.

Прежде чем приступить к работам по анализу необходимо усвоить нижеследующее.

ПРАВИЛА.

1. Не брать больших объемов испытуемого раствора, а значит и реактивов; растворы и реактивы брать в таких количествах, чтобы общий объем жидкости не превышал *одной трети* пробирки.

2. Никогда не выливать обратно в реактивную склянку избыток взятого реактива.

3. Не ставить склянки с реактивами общего пользования к себе на стол.

4. Остатки кислот и кислые жидкости выливать в специальную банку (в вытяжном шкафу), а не в раковину.

5. Содержать свою посуду в чистоте. Мыть посуду нужно тотчас же после ее употребления. Если загрязненную посуду не удастся отмыть водой, попытаться это сделать с помощью разбавленной азотной или соляной кислоты, а затем сполоснуть водопроводной водой и, наконец, дистиллированной.

6. Нагревая пробирку с жидкостью, отверстие ее следует направлять в сторону от себя и других работающих.

А. АНИОНЫ.

1. Реакции анионов. Воспользовавшись приведенными выше примерами, решим вопрос, является ли выпадение осадка при действии на данный раствор азотносеребряной соли AgNO_3 или хлористого бария BaCl_2 достаточным признаком присутствия в растворе Cl' или SO_4'' ?

Для того, чтобы ответить на этот вопрос, нужно знать, являются ли AgCl и BaSO_4 единственными нерастворимыми из всех солей серебра и бария — или же имеются и другие соли серебра и бария, также нерастворимые в воде.

Обратимся к таблице растворимости различных солей и оснований (стр. 79). Из таблицы видно, что из солей серебра кроме AgCl нерастворимы также и AgBr , и AgI , и Ag_2CO_3 , и Ag_2SO_3 и ряд других солей. Сернобариевая соль BaSO_4 также не является единственной нерастворимой в воде солью бария — нерастворимы BaSO_3 и BaCO_3 и др. ¹

¹ Само собой разумеется, что под словом „нерастворимое“ мы подразумеваем весьма мало растворимое вещество.

■ **Опыт 1.** В пробирки с 1—2 см³ растворов NaCl, Na₂CO₃, NaBr прилейте по равному объему раствора AgNO₃. Во всех случаях наблюдается выпадение осадка (равенства реакций!). ■

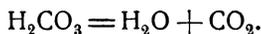
■ **Опыт 2.** В пробирку с 1—2 см³ растворов Na₂SO₄, Na₂SO₃, Na₂CO₃ прилейте по равному объему раствора BaCl₂ (равенства реакций!). ■

Опыты показывают, что при действии одного и того же реактива на растворы, содержащие различные ионы, могут образоваться одинаковые по внешнему виду осадки.

Поэтому при открытии какого-либо иона нельзя основываться на знании только одной какой-либо реакции данного иона, необходимо изучить всесторонне реакции и данного иона и других ионов.

Так как эта книга, как сказано было выше, не ставит себе целью познакомить учащегося с качественным определением всех ионов, а лишь с некоторыми методами качественного анализа, то в дальнейшем мы ограничимся изучением реакций только нижеследующих анионов Cl', SO₄'', CO₃'' и SO₃''.

2. Реакции карбонат-иона CO₃''. Напомним прежде всего свойства угольной кислоты и ее солей, известные из курса неорганической химии. Угольная кислота в свободном состоянии неизвестна — она существует только в водных растворах. При кипячении раствора угольная кислота распадается на воду и угольный ангидрид.



Действие кислот на соли угольной кислоты.

■ **Опыт 1.** Соберите прибор по рис. 8. В пробирку с трубкой поместите небольшое количество карбоната натрия Na₂CO₃ и облейте соль разбавленной соляной или серной кислотой. Отметьте, имеет ли выделяющийся газ цвет и запах. Закройте тотчас же отверстие пробирки пробкой с газоотводной трубкой. Конец этой трубки погрузите в пробирку с известковой или баритовой водой. Отметьте помутнение воды, вызванное образованием нерастворимой соли CaCO₃ или BaCO₃ (равенства реакций!). ■

При продолжительном пропускании газа образующийся в начале осадок исчезает, так как нормальная соль превращается в кислую (равенства реакций!). При действии кислот соли угольной кислоты разлагаются с выделением углекислого газа CO₂.

Из нормальных солей угольной кислоты растворимы лишь соли щелочных металлов и аммония (таблица в конце книги).

Особый интерес для аналитических целей представляют карбонаты бария и серебра.

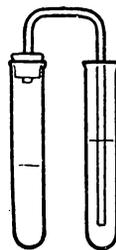


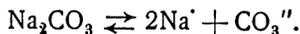
Рис. 8. Прибор для опытов с углекислым газом.

Реакция с хлористым барием.

■ **Опыт 2.** К 1—2 см³ раствора Na₂CO₃ прибавьте избыток раствора BaCl₂. Выпадает объемистый осадок. Прибавьте разбавленной азотной кислоты до растворения осадка. ■

Образование осадка при сливании растворов Na_2CO_3 и BaCl_2 можно объяснить следующим образом.

Карбонат натрия при растворении диссоциирует на ионы Na^+ и CO_3^{2-} :



Хлорид бария (хлористый барий) также диссоциирует:



Таким образом, если оба раствора будут слиты, то в первый момент в жидкости окажутся следующие ионы: Na^+ , Ba^{2+} , Cl^- и CO_3^{2-} .

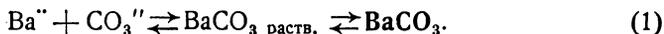
Рассмотрим, в какие сочетания могут вступить все эти ионы.

1) Ионы Na^+ , встречаясь с ионами CO_3^{2-} , могут образовать карбонат натрия Na_2CO_3 , но последний, благодаря диссоциирующему действию воды, снова будет распадаться на ионы Na^+ и CO_3^{2-} . 2) Ионы Na^+ , встречаясь с ионами Cl^- , образуют хорошо диссоциирующий NaCl . 3) К таким же результатам приведет встреча ионов Ba^{2+} и Cl^- . 4) Ионы Ba^{2+} с ионами CO_3^{2-} образуют почти нерастворимую соль BaCO_3 .

В последней реакции разберемся подробнее. С этой целью представим себе, что мы смешиваем очень разбавленные растворы BaCl_2 и Na_2CO_3 , и что смешение производится чрезвычайно медленно. Как только первая капля раствора BaCl_2 попадает в раствор Na_2CO_3 , ионы Ba^{2+} и CO_3^{2-} приходят во взаимодействие: образуется BaCO_3 . Это соединение, как и все соли, способно диссоциировать на ионы.

Наибольшее количество BaCO_3 , которое может содержаться в данном объеме раствора, определяется растворимостью этого соединения. Углекислая соль очень мало растворима. Поэтому уже при вливании первых капель BaCl_2 раствор насыщается образующейся BaCO_3 и затем эта соль начинает выпадать в осадок.

Имеющие здесь место процессы можно изобразить следующей схемой:



Такой записью мы условно выражаем следующий факт: в растворе в равновесии со свободными ионами находится недиссоциированный $\text{BaCO}_3 \text{ (раств.)}$, последний же находится в равновесии с осадком BaCO_3 .

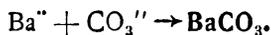
Если продолжать приливание BaCl_2 , т. е. вводить все новые и новые количества ионов Ba^{2+} , повышая тем самым их концентрацию в растворе, то будут образовываться все новые количества BaCO_3 . Но так как раствор этой солью уже насыщен, то она будет выпадать в осадок.

Желая связать возможно большее число ионов CO_3^{2-} , следует прибавить избыток BaCl_2 , чтобы тем самым повысить концентрацию ионов Ba^{2+} .

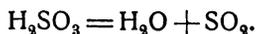
Таким путем нам удастся связать в виде BaCO_3 практически все ионы CO_3^{2-} , находящиеся в растворе.

Какие же изменения произошли со взятыми растворами в конечном результате? Мы имели в этих растворах ионы Na^+ , CO_3^{2-} , Ba^{2+} и Cl^- . После реакции в растворе остались ионы Na^+ и Cl^- примерно в том же количестве, в каком они были введены, и кроме того избыток ионов Ba^{2+} .

Бывшие в растворе ионы CO_3^{2-} практически целиком связались с ионами бария. Поэтому в итоге процесс можно изобразить следующей схемой:



из последних, например, путем перегонки, приводят всегда к распаду её на воду и сернистый ангидрид:



Действие кислот на сульфиты.

■ **Опыт 1.** К раствору Na_2SO_3 (а еще лучше — к твердому Na_2SO_3) прибавьте разбавленной серной кислоты. Обратите внимание на запах выделяющегося газа (равенство реакции!). ■

Действие SO_2 на известковую или баритовую воду.

■ **Опыт 2.** Воспользовавшись изображенным на рис. 8 (стр. 31) прибором, получите сернистый ангидрид и пропустите его через известковую или баритовую воду. И в этом случае вода мутится вследствие выпадения трудно растворимых солей кальция или бария (равенства реакций!). ■

Некоторую аналогию в свойствах мы можем отметить не только у угольной и сернистой кислот, но и у их солей — карбонатов и сульфитов: и те и другие разлагаются при действии кислот с выделением в случае карбонатов — угольного, а в случае сульфитов — сернистого ангидридов; растворимость карбонатов и сульфитов, содержащих одинаковые катионы, выражается числами одного и того же порядка.

Реакция с хлористым барием.

■ **Опыт 3.** К 1—2 см³ раствора Na_2SO_3 прибавьте равный объем раствора BaCl_2 — белый осадок (равенство реакции!). Прибавьте разбавленной азотной кислоты — растворение осадка, выделение газа (запах!)¹ (равенство реакции!). ■

Реакция с азотносеребряной солью.

■ **Опыт 4.** К раствору AgNO_3 (1—2 см³) прибавьте раствор Na_2SO_3 . Выпадает белый кристаллический осадок (равенство реакции!). Растворите его в разбавленной HNO_3 (равенство реакции!). ■

Сульфит серебра Ag_2SO_3 растворим в избытке Na_2SO_3 с образованием соли состава NaAgSO_3 . Поэтому не следует брать избытка Na_2SO_3 .

Окисление сульфитов.

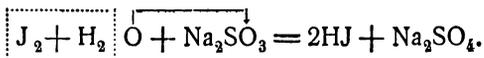
Одно из существенно важных отличий сернистой кислоты и сульфитов от угольной кислоты и карбонатов заключается в следующем. Углерод в угольной кислоте и в карбонатах проявляет максимальную присущую ему валентность — он четырехвалентен. В сернистой же кислоте и в сульфитах сера не проявляет своей максимальной валентности по кислороду.

¹ Часто осадок полностью не растворяется в кислоте. Это объясняется тем, что в растворах сульфитов обычно содержится в небольшом количестве примесь сульфатов. Ионы же SO_4^{2-} дают с ионами Ba^{2+} нерастворимый в кислотах сульфат бария BaSO_4 .

Из курса неорганической химии нам известно, что сернистая кислота и ее соли постепенно окисляются кислородом воздуха в серную кислоту и ее соли. Скорость этого процесса во много раз увеличивается, если применяется окислитель. В качестве окислителя можно применить хлорную, бромную или иодную воду.

■ **Опыт 5.** К раствору Na_2SO_3 прибавляйте понемногу раствора иода (иодная вода) или брома (бромная вода), наблюдайте обесцвечивание. ■

Реакция сульфита натрия с иодной водой может быть выражена следующим равенством:



4. Реакции сульфат-иона SO_4^{2-} . Мы рассмотрим только 2 реакции сульфат-иона.

Реакция с хлористым барием.

■ **Опыт 1.** К раствору сульфата (например, Na_2SO_4) прибавьте раствор BaCl_2 . Выпадает осадок BaSO_4 белого цвета (равенство реакции!). Убедитесь в том, что осадок нерастворим в кислотах. ■

Своей нерастворимостью в кислотах сульфат бария отличается от всех других бариевых солей, содержащих изученные нами анионы.

Реакция с азотносеребряной солью.

Сульфат серебра, хотя и растворим в воде, но в небольшой степени (100 см³ воды растворяют при 18° 0,56 г соли).

■ **Опыт 2.** К 1—2 см³ концентрированного раствора Na_2SO_4 прибавьте раствора AgNO_3 . Выпадает белый кристаллический осадок Ag_2SO_4 . Прибавьте воды и взболтайте — осадок растворится.

Из разбавленных растворов сульфатов при действии раствора AgNO_3 выпадения осадка не происходит. ■

5. Реакции хлор-иона Cl^- . Мы уже знаем, что характерной реакцией на ионы Cl^- является реакция с AgNO_3 . Ознакомимся с этой реакцией подробнее.

Реакция с азотносеребряной солью.

■ **Опыт.** Слейте растворы NaCl и AgNO_3 . Образуется белый творожистый осадок. Дайте осадку постоять на солнце или при другом сильном свете. Происходит изменение в цвете осадка, вследствие разложения AgCl под влиянием света.

Получите вновь осадок AgCl и, взболтав, перенесите понемногу осадка в три пробирки. Испытайте теперь, растворяется ли AgCl в азотной и серной кислотах, а также в растворе аммиака. ■

В отличие от Ag_2CO_3 и Ag_2SO_3 хлористое серебро AgCl нерастворимо в кислотах.

6. Открытие анионов Cl^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} . Сведем теперь в таблицу все изученные реакции ионов Cl^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} .

Анионы Реактивы	Cl'	SO ₄ ''	SO ₃ ''	CO ₃ ''
AgNO ₃ (Ag')	Белый осадок AgCl, нерас- творим в HNO ₃	—	Белый оса- док Ag ₂ SO ₃ , раств. в HNO ₃	Белый оса- док Ag ₂ CO ₃ , раств. в HNO ₃
BaCl ₂ (Ba'')	—	Белый осадок BaSO ₄ , нерас- твор. в HNO ₃	Белый осадок BaSO ₃ , раств. в HNO ₃	Белый оса- док BaCO ₃ , раств. в HNO ₃
Разбавленные кислоты (H')	—	—	Выделение SO ₂ (запах)	Выделение CO ₂
Иодная (бромная) вода	—	—	Обесцвечи- вание	—

Этой таблицей можно руководствоваться при производстве анализа смесей, в которых предполагается присутствие ионов Cl', SO₄'', SO₃'', CO₃''.

Прежде чем перейти к анализу смесей, решите более простую задачу: вы получите от преподавателя только одну соль, в состав которой входит один из изученных четырех анионов, и вам придется определить, какой это именно анион.

Контрольная задача 1. Открытие аниона одной какой-либо соли. Растворите выданную вам соль в воде. При этом следует взять за правило — не растворять всего выданного вам для анализа вещества, а сохранить некоторую долю про запас. Всегда возможно, что при анализе вы допустите какую-либо ошибку и сразу не получите верных результатов; тогда анализ придется повторить сначала.

1. К одной порции раствора прибавьте BaCl₂. Если выпадает осадок, значит, в растворе содержится либо SO₄'', либо SO₃'', либо CO₃''.

а) Если осадок не растворим в азотной кислоте, то значит, в растворе был ион SO₄''.

б) Если осадок растворяется в HNO₃ с выделением пузырьков газа (иногда при подогревании), в растворе был — CO₃'' или SO₃''. По запаху выделяющегося газа легко можно обнаружить SO₂ (признак иона SO₃''). Для контроля можно испытать отдельную порцию раствора иодной или бромной водой (см. опыт 5 на стр. 35).

2. Если после прибавления BaCl₂ — осадка не образуется, то к другой порции раствора, подкисленного разбавленной HNO₃, прибавляют AgNO₃. Выпадение осадка свидетельствует о присутствии Cl'.

Контрольная задача 2. Анализ смеси, содержащей анионы Cl', SO₄'', SO₃'', CO₃''. В предыдущей задаче вы имели дело с растворами,

содержащими только один какой-либо анион. Несколько сложнее решается задача, когда имеется смесь, содержащая несколько анионов. Ход анализа такой смеси может быть следующим:

1. В отдельной пробе испытывают раствор с помощью BaCl_2 .

а) Если осадка не образуется — значит, в растворе нет ионов $\text{SO}_4^{''}$, $\text{CO}_3^{''}$, $\text{SO}_3^{''}$.

б) Если осадок нерастворим в азотной кислоте — значит, присутствует ион $\text{SO}_4^{''}$.

в) Если осадок в азотной кислоте растворим — ион $\text{SO}_4^{''}$ отсутствует, возможно присутствие $\text{CO}_3^{''}$ и $\text{SO}_3^{''}$.

2. В другой пробе испытывают раствор с помощью AgNO_3 . Здесь возможны три случая:

а) Осадка нет — Cl' отсутствует.

б) Образовался осадок, не растворяющийся в разбавленной азотной кислоте — присутствие Cl' .

в) Образовался осадок, растворимый в азотной кислоте — возможно присутствие $\text{CO}_3^{''}$ и $\text{SO}_3^{''}$.

3. Новую порцию раствора испытывают разбавленной H_2SO_4 .

а) выделяется газ, не имеющий запаха SO_2 — имеется анион $\text{CO}_3^{''}$, нет ионов $\text{SO}_3^{''}$.

б) выделяется газ с характерным запахом SO_2 — присутствие $\text{SO}_3^{''}$.

в) последняя проба, однако, не дает уверенности, что в растворе нет, кроме того, ионов $\text{CO}_3^{''}$. Окончательный ответ может быть дан лишь после следующего опыта.

Собирается прибор по рисунку 9.

В пробирке *б* — иодная вода, в пробирке *в* — свежеприготовленная профильтрованная баритовая вода. Пробирку *в* плотно затыкают ватой, слегка смоченной той же баритовой водой (чтобы предотвратить проникновение CO_2 из воздуха). Испытуемый раствор (2—3 см^3) наливают в пробирку *а*, прибавляют равный объем 3-н соляной кислоты, и, присоединив пробирку к остальному прибору, подогревают.

Выделяющийся сернистый ангидрид SO_2 поглощается иодным раствором, превращаясь в H_2SO_4 . Угольный же ангидрид с иодом не реагирует. Поэтому в случае его присутствия баритовая вода в пробирке мутится.

г) Газ не выделяется — ионы $\text{SO}_3^{''}$ и $\text{CO}_3^{''}$ отсутствуют (см. пробы 1 и 2).

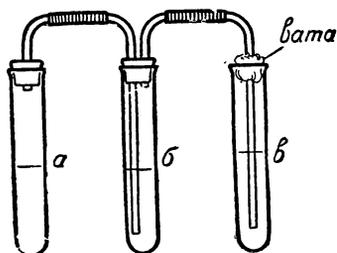


Рис. 9. Прибор для открытия иона $\text{CO}_3^{''}$ в присутствии ионов $\text{SO}_3^{''}$.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.

1. Представьте в виде ионных схем образование осадков Ag_2CO_3 , BaSO_4 , Ag_2SO_3 .

2. Представьте в виде ионных схем растворение осадков Ag_2CO_3 , Ag_2SO_3 , BaSO_3 в азотной кислоте.

3. Почему для растворения осадка BaSO_3 нельзя воспользоваться серной кислотой?

4. Если раствор имеет сильно выраженную кислую реакцию, то можно ли предполагать присутствие в нем карбонат-ионов? (дайте подробные объяснения).

5. Припомните случаи окисления сернистой кислоты в серную, известные вам из курса неорганической химии.

6. Припомните известные вам случаи восстановления серной кислоты.

7. Составьте равенства реакций сульфита натрия с бромной водой, с хлорной водой.

Б. КАТИОНЫ ПЕРВОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ.

1. Принципы деления ионов на аналитические группы. Мы убедились, что открыть ион $\text{CO}_3^{''}$ в присутствии иона $\text{SO}_3^{''}$ нельзя, так что при анализе приходится прежде чем испытывать раствор на присутствие ионов $\text{CO}_3^{''}$ удалять ионы $\text{SO}_3^{''}$. С подобного рода явлениями, когда присутствие одних ионов мешает открытию других, приходится встречаться очень часто не только при анализе анионов, но и при анализе катионов.

К какому же приему приходится прибегать, когда имеется смесь большого числа катионов? Совершенно ясно, что для этого необходимо отделить один из ионов от других, например, в виде какого-нибудь нерастворимого соединения.

К сожалению, невозможно подобрать такой ряд реактивов, который позволил бы выделить из смеси последовательно, по-одному, все катионы. Поэтому здесь приходится пользоваться тем, что данный реактив образует трудно растворимые осадки с несколькими катионами, в то время как с другими он дает растворимые соединения. С помощью этого реактива можно осадить определенную *группу* катионов и дальнейшие исследования вести уже в пределах этой группы. Чтобы разделить оставшиеся в растворе катионы, можно применить уже другой реактив и т. д. На этом принципе в качественном анализе и основано подразделение катионов на *аналитические группы*. Каждая группа характеризуется тем, что при определенных условиях она дает осадок с данным, так называемым *групповым*, реактивом.¹

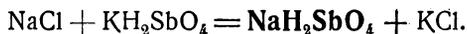
2. Катионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ . Одну из аналитических групп, с которой мы начинаем изучение катионов, составляют катионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ . Мы ее условно обозначим как первую. Характерная особенность катионов этой группы состоит в том, что громадное большинство образуемых ими солей растворимо в воде. Поэтому после последовательного осаждения катионов других групп в конечном результате остается раствор, содержащий катионы этой группы.

Так же как и при анализе анионов, при анализе катионов нужно иметь в виду, что только всестороннее теоретическое и практическое знакомство с реакциями отдельных ионов делает работу сознательной и может гарантировать ее успех. Прежде чем приступить к практическому знакомству с характерными для данного иона реакциями, нужно повторить по учебнику неорганической химии все, что относится к данному элементу.

¹ Следует отметить, что аналитические группы ионов металлов частью совпадают с группами периодической системы, частью нет. Дело в том, что деление на аналитические группы основывается на одном свойстве ионов металлов — на способности их давать нерастворимые соли. Связь же этого свойства с положением металлов в периодической системе точно еще не выявлена. Кроме того, растворимость солей зависит от целого ряда условий: от присутствия других ионов, от заряда иона (например, CuCl_2 растворима, CuCl — нерастворима),

3. Реакции иона Na^+ (Учебн., ч. III, гл. VI, стр. 79). Одна из немногих реакций на Na^+ основывается на образовании малорастворимой кислой сурьмянонатриевой соли NaH_2SbO_4 . Эта соль образуется при прибавлении к раствору, содержащему ионы Na^+ , кислой сурьмянокалиевой соли¹ KH_2SbO_4 .

Например:

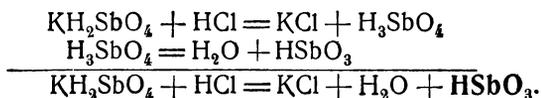


Так как с солями сурьмяной кислоты мы еще не встречались, то полезно предварительно с ними познакомиться.

Сурьма Sb (порядковый номер 51) принадлежит к той же группе элементов периодической системы, что и фосфор. Кислую сурьмянокалиевую соль KH_2SbO_4 мы можем рассматривать, как соль неизвестной в свободном состоянии ортосурьмяной кислоты — H_3SbO_4 , аналогичной ортофосфорной кислоте H_3PO_4 .

■ **Опыт 1.** Приготовьте насыщенный раствор кислой сурьмянокалиевой соли. Несколько кристаллов KH_2SbO_4 (около 0,5 г) поместите в пробирку, прилейте 10 см³ нормального раствора KOH и несколько см³ дистиллированной воды; нагрейте до кипения при взбалтывании. Затем охладите пробирку под краном, не переставая взбалтывать, отфильтруйте жидкость от нерастворившейся соли и фильтрат разделите на две неравных части. Одну (большую) часть оставьте для последующих опытов. К другой части прилейте немного разбавленной соляной кислоты. Выпадает аморфный осадок, которому приписывают формулу HSbO_3 , т. е. метасурьмяной кислоты. ■

Все соли сурьмяных кислот разлагаются кислотами, причем образуется аморфный осадок метасурьмяной кислоты HSbO_3 . Реакцию между KH_2SbO_4 и HCl мы можем представить себе следующим образом:



Действие KH_2SbO_4 на соль натрия.

■ **Опыт 2.** 1—2 см³ полученного в предыдущем опыте насыщенного раствора KH_2SbO_4 прилейте к равному объему раствора соли натрия, например, NaCl. Осадок может сразу и не выпасть, так как сначала может образоваться пересыщенный раствор. Чтобы вызвать кристаллизацию, обычно прибегают к следующему приему: стеклянной палочкой потирают внутренние стенки пробирки; трение, как и другие механические воздействия на пересыщенный раствор, ускоряет кристаллизацию.

Нужно научиться отличать *кристаллический осадок* NaH_2SbO_4 от аморфного осадка HSbO_3 , выпадающего при подкислении растворов солей сурьмяной кислоты.

¹ Эту соль прежде называли пиросурьмянокалиевой солью. Состав твердой соли изображали формулой $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Нетрудно видеть, что формула $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является удвоенной формулой KH_2SbO_4 .

Нагрейте пробирку с осадком NaH_2SbO_4 , осадок растворяется. Снова охладите пробирку и, когда осадок снова появится, слейте большую часть жидкости, налейте почти до верха пробирки воды и взболтайте. Муть растворяется. ■

При испытании раствора на содержание ионов Na^+ с помощью KH_2SbO_4 необходимо соблюдение следующих условий:

1) Раствор должен быть достаточно концентрирован: NaH_2SbO_4 заметно растворим в воде. Слабые растворы или растворы неизвестной концентрации должны быть предварительно сгущены выпариванием.

Для этого раствор переливается в фарфоровую чашку, которая ставится на водяную баню — металлический сосуд, в котором кипятится вода. Дно чашки нагревается паром и жидкость в чашке постепенно испаряется. Выпаривание на водяной бане имеет большое преимущество перед выпариванием на голом огне. В последнем случае жидкость может разбрызгиваться и взятое для анализа вещество может теряться. Выпаривание же на водяной бане идет спокойно и лишь немногим медленнее, чем на голом огне.

В качестве водяной бани можно пользоваться жестянкой из-под консервов и т. п.

При сгущении раствора выпаривание ведут до тех пор, пока на стенках чашки не начнут появляться кристаллы растворенного вещества. Тогда жидкость охлаждают, растворяют выделившиеся кристаллы в небольшом количестве воды и таким образом получают заведомо концентрированный раствор.

2) Скоцентрированный выпариванием раствор должен быть холодным: растворимость NaH_2SbO_4 , как и большинства других солей, уменьшается при понижении температуры.

3) Раствор должен иметь нейтральную или слабо щелочную реакцию: в кислой среде может иметь место разложение самого реактива с образованием HSbO_3 .

Выпадение аморфного осадка ни в коем случае не может считаться доказательством присутствия ионов Na^+ .

Окрашивание пламени.

Пары некоторых металлов окрашивают пламя горелки или лампочки в определенные цвета. Например, натрий окрашивает пламя в желтый цвет, калий в фиолетово-голубой. Этим можно пользоваться для „открытия“ подобных металлов.

Испытание на пламя производится следующим образом. Конец платиновой проволоки, впаянной в стеклянную палочку, загибают в маленькое ушко. Накалив проволочку докрасна, тотчас же касаются ею исследуемого твердого вещества; при этом к проволочке пристают несколько кристалликов вещества. Затем вносят проволочку в пламя горелки так, чтобы ушко было в верхней трети пламени — это область наивысшей температуры. Здесь происходит частичная диссоциация и пары металла окрашивают пламя.

Если исследуется раствор, то на ушко захватывают каплю его и, приближая проволочку к пламени, предварительно испаряют воду. Испарение должно происходить медленно, иначе жидкость разбрызгивается.

Перед испытанием проволочка должна быть тщательно очищена путем прокаливания, чередующегося с опусканием ее в концентрированную соляную кислоту. Чистая проволочка не сообщает окраски пламени. Чувствительность пробы значительно повышается, если испытуемый раствор выпарить почти досуха и по охлаждению добавить 2—3 капли концентрированной соляной кислоты. При этом имеющиеся соли превращаются в хлориды. Хлориды же щелочных и щелочноземельных металлов обладают наибольшей летучестью, благодаря чему и повышается чувствительность пробы.¹

Путем испытания на пламя могут быть обнаружены ничтожные следы натрия. Согласно Бунзену, открывшему и разработавшему этот метод анализа, уже 0,0004 мг поваренной соли ясно окрашивают пламя в желтый цвет.

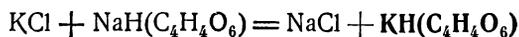
Ничтожные следы натрия имеются как примесь почти во всех растворах. Кроме того, стекло, содержащее соединения натрия, хотя и в очень незначительной степени, но все же растворимо в воде. Поэтому желтое окрашивание пламени не может рассматриваться как окончательное доказательство присутствия соединений натрия в анализируемом образце: следы натрия могли попасть в него хотя бы с водой.

В присутствии лишь следов натрия пламя будет бледножелтым и окраска быстро исчезнет. При наличии же измеримых количеств соединений натрия, оно окрашивается в яркожелтый цвет и окраска является устойчивой. Но эта разница не всегда уловима. Из всего сказанного ясно, что одним испытанием на пламя можно ограничиться лишь в том случае, если это испытание показывает отсутствие натрия. Присутствие же натрия необходимо подтвердить с помощью изменяемых для этой цели реактивов.

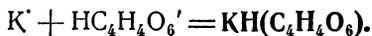
4. Реакции ионов калия K^+ (Учебн., ч. III, стр. 80). Из числа немногих реакций, служащих для открытия иона K^+ , мы изучим только одну — действие кислой виннонатриевой соли $NaH(C_4H_4O_6)$. Последняя является солью двухосновной винной кислоты $H_2(C_4H_4O_6)$. Структурная формула винной кислоты:



С солями калия (например, с KCl) кислая виннонатриевая соль реагирует согласно следующему равенству:



или в — ионной форме:



¹ Если в школе нет платиновой проволочки, то испытание можно производить с помощью бумажных полосок (Бетгер — Основы качественного анализа, 1931, стр. 195). „Полоска фильтровальной бумаги, сложенная несколько раз, погружается в испытуемый раствор, смоченный конец ее подносят к пламени горелки. При исследовании сухих нерастворимых солей, полоску сначала погружают в разбавленную соляную кислоту, а затем посыпают солью. Окраска пламени получается отчетливая и держится до тех пор, пока влажность фильтровальной бумаги предохраняет последнюю от сгорания“. Наконец, вместо платиновой проволоки можно употреблять палочки графита, вынутые из твердых карандашей.

Образующаяся кислая виннокалиевая соль $\text{KH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ мало растворима в воде и выпадает в осадок.

Условия реакции между $\text{NaH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ и солями калия.

■ **Опыт.** К раствору соли калия (например, KCl или KNO_3) прилейте раствор $\text{NaH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$.

Если осадок сразу не появляется (вследствие образования пересыщенного раствора), следует поступить так же, как и в предыдущем опыте: потереть стеклянной палочкой о стенку пробирки.

Взболтайте жидкость с осадком и распределите ее в четыре пробирки. В одну из пробирок влейте только несколько капель мутной жидкости, добавьте побольше воды и взболтайте. Муть растворяется. Вторую пробирку подогрейте, в третью прибавьте разбавленной соляной, серной или азотной кислоты, в четвертую — какой-нибудь щелочи (например, KOH). Во всех четырех случаях осадок растворяется. ■

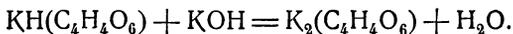
Кислая виннокалиевая соль заметно растворяется в воде.

При действии кислот на $\text{KH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ происходит реакция обмена:



Этим объясняется растворение осадка кислой виннокалиевой соли в кислотах.

Щелочи растворяют осадок $\text{KH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ вследствие образования хорошо растворимой в воде средней соли



Теперь ясно, какие условия должны быть соблюдены при испытании раствора на присутствие ионов K^+ с помощью $\text{NaH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$:

- 1) раствор должен быть нейтральным — ни кислым, ни щелочным;
- 2) раствор должен быть в достаточной мере концентрированным;
- 3) раствор должен быть холодным.

Окрашивание пламени.

Соединения калия, как уже было указано, окрашивают пламя в *фиолетово-голубой цвет*. Однако, в присутствии натрия эта окраска маскируется. Для устранения этого пламя рассматривается через поглотитель желтых лучей натриевого пламени. В качестве такого поглотителя служит синее (кобальтовое) стекло или синий раствор индиго. При рассмотрении через такой поглотитель калиевое пламя кажется красным.

5. Реакции ионов аммония NH_4^+ (Учебн., ч. II, стр. 77). Открытие иона аммония основывается не на образовании осадков при прибавлении того или иного реактива, а на разложении его солей при действии на них едких щелочей.

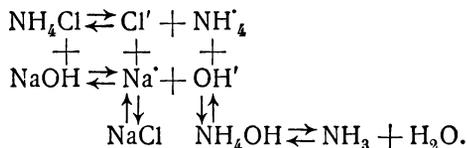
Действие щелочей.

■ **Опыт.** Налейте в пробирку раствора какой-либо соли аммония, например, NH_4Cl . Прилейте концентрированного раствора NaOH . Пробирку заткните пробкой с куском изогнутой широкой трубки, как на

рис. 10. Внутри трубки вложите узкую полоску красной лакмусовой бумажки (рис. 10 а) так, чтобы был свободный выход для газов. Нагрейте жидкость в пробирке до кипения. Ощущается запах аммиака. Бумажка синеет. Трубка изгибается для того, чтобы брызги жидкости не могли попасть на лакмусовую бумагу.

К концу газоотводной трубки поднесите палочку, смоченную концентрированной HCl. Появляется белое облачко хлористого аммония. ■

Процессы, происходящие при действии щелочи (например, NaOH) на соль аммония (например, NH₄Cl), могут быть выражены такой схемой:



Образующийся мало диссоциированный гидрат окиси аммония NH₄OH разлагается с образованием газообразного аммиака и воды. Реакция вследствие этого практически идет до конца.

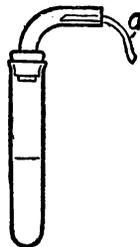


Рис. 10. Прибор для открытия иона аммония.

Действие KH_2SbO_4 и $\text{NaN}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$.

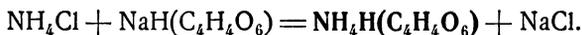
Мы уже имели случай убедиться, что реактив, обычно применяемый для открытия данного иона, может взаимодействовать и с другими ионами, вызывая подобные же изменения — образование сходных осадков или одинаковое изменение цвета и т. д.

Поэтому при изучении реакций какого-либо иона весьма важно знать, как он будет относиться к реактивам на другие ионы.

По вполне понятной причине нам не было надобности исследовать действие реактива, служащего для открытия ионов Na', т. е. KH_2SbO_4 , на соли калия и, обратно, действие $\text{NaN}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ на соли натрия. Однако, необходимо испытать, как будут относиться растворы, содержащие ион NH₄', к действию KH_2SbO_4 и $\text{NaN}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)$.

■ **Опыт 1.** Повторите опыт 2, стр. 39 и опыт стр. 42, взяв в одном случае вместо соли натрия, а в другом — вместо соли калия какую-либо соль аммония. ■

Соли аммония, подобно солям калия, дают с $\text{NaN}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ осадок, малорастворимый в воде:



При взаимодействии NH₄Cl с сурьмянокалиевой солью KH_2SbO_4 также выпадает осадок. Однако этот осадок не представляет собой, как это могло бы показаться, аммонийной соли сурьмяной кислоты. Осадок этот аморфен — это метасурьмяная кислота HSbO₃. Нетрудно понять образование осадка именно такого состава. Хлористый аммоний представляет собой соль сильной кислоты и слабого основания, и поэтому раствор ее, вследствие гидролиза, имеет кислую реакцию. В кислой же среде, как нам известно, соли сурьмяной кислоты существовать не могут — они разлагаются с образованием осадка HSbO₃.

Таким образом ясно, что испытание раствора на содержание ионов Na^+ или K^+ даст неопределенные результаты в том случае, если в растворе содержатся ионы NH_4^+ .

Очевидно, что если в растворе содержатся ионы NH_4^+ , то прежде чем производить испытание на ионы Na^+ или K^+ соли аммония должны быть удалены.

Летучесть солей аммония.

Соли аммония — летучи. Этим можно воспользоваться, чтобы удалить их из смеси.

■ **Опыт.** В фарфоровую чашку или на крышку тигля положите немного твердого нашатыря NH_4Cl и прокаливайте (под тягой!). Прокаливание ведите до тех пор, пока вся соль не улетучится. ■

При прокаливании нашатырь разлагается на аммиак и хлористый водород:



Вне области высоких температур NH_3 и HCl вновь соединяются, образуя NH_4Cl . Мельчайшие кристаллики последнего образуют облако „дыма“, поднимающееся из сосуда, где ведется прокаливание.

Если вместо нашатыря взята аммонийная соль какой-либо нелетучей кислоты, например $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, то при прокаливании улетучится только аммиак. Если нужно удалить ион аммония из раствора, последний сначала выпаривают досуха, а затем остаток прокаливают. При выпаривании нужно следить, чтобы жидкость кипела не слишком бурно и не разбрызгивалась. Лучше всего, когда жидкости останется уже мало, заканчивать выпаривание, нагревая не на голом огне, а на водяной бане.

Прокаливание сухого остатка следует вести до тех пор, пока не прекратится выделение дыма.

6. Ход анализа смеси, содержащей Na^+ , K^+ , NH_4^+ . Для того, чтобы легче было разобраться во всех изученных реакциях катионов, приводим таблицу (стр. 45).

Контрольная задача. Открытие катионов I группы. Получите у преподавателя соль и определите, какой из катионов изученной группы входит в состав этой соли. Ход анализа наметьте сами.

При анализе смеси, в которой возможно присутствие всех трех катионов, нужно учитывать следующие обстоятельства.

Из таблицы видно, что открытие ионов Na^+ или K^+ становится невозможным, если в смеси присутствует NH_4^+ . Наоборот, присутствие ионов K^+ и Na^+ не мешает открытию иона NH_4^+ с помощью реакции со щелочью. Поэтому первой операцией при анализе должно явиться предварительное испытание на присутствие иона NH_4^+ . В случае положительного результата этого испытания, следует удалить NH_3 прокаливанием смеси, затем, растворив осадок, испытать раствор отдельно на присутствие ионов Na^+ и ионов K^+ .

На этом примере мы видим, что анализ смеси должен производиться в определенной последовательности, которую нельзя менять по произволу.

Катионы Реактивы	Na'	K'	NH ₄ '
KH ₂ SbO ₄ (H ₂ SbO ₄ ')	Белый крист. осадок NaH ₂ SbO ₄	—	Белый аморфный осадок HSbO ₃
Na(HC ₄ H ₄ O ₆) (HC ₄ H ₄ O ₆ ')	—	Белый крист. осадок K(HC ₄ H ₄ O ₆)	Белый крист. осадок (NH ₄)HC ₄ H ₄ O ₆
Щелочи (OH')	—	—	Выделение NH ₃

Приступая к анализу, следует предварительно составить план последовательных операций так, чтобы открытию данных ионов не мешали другие ионы. План можно сверить с таблицей 2 в конце книги (стр. 80).

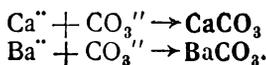
ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ.

1. Почему нельзя быть уверенным в результатах испытания на Na' с помощью KH₂SbO₄, а) если испытуемый раствор или реактив не были охлаждены, б) если испытуемый раствор был сильно разбавлен, в) если он имел кислую реакцию?
2. Перечислите операции, которые необходимо произвести, чтобы доказать наличие иона K' в растворе KOH с помощью NaN(C₄H₄O₆).
3. Учащийся в опыте, описанном на стр. 42 (действие NaNH₄O₆), произвел испытание с раствором K₂CO₃. Получит ли он нужные результаты?
4. Каковы будут результаты, если к жидкости с осадком K(HC₄H₄O₆) прибавить едкого натра? Напишите формулу образующейся соли.
5. Напишите схему процессов, имеющих место при взаимодействии сульфата аммония с едким натром. Укажите, почему эта реакция идет до конца.
6. В случае присутствия каких солей раствор остатка после прокаливания для удаления NH₃ будет иметь а) кислую реакцию, б) щелочную реакцию?
7. Какими из перечисленных ниже растворов следует воспользоваться для нейтрализации кислого раствора при испытании на Na': а) NaOH; б) KOH; в) NH₄OH?
8. Почему нельзя испытание на присутствие ионов Na' и ионов K' производить с одной и той же порцией раствора?

В. КАТИОНЫ ВТОРОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ.

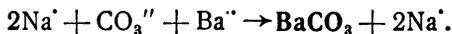
Ко второй аналитической группе относятся катионы Ca⁺⁺, Sr⁺⁺ и Ba⁺⁺ (Учебн., ч. II, стр. 80).

1. Групповой реактив на катионы Ca⁺⁺, Sr⁺⁺, Ba⁺⁺. При изучении анионов мы уже видели, что ионы Ca⁺⁺ и Ba⁺⁺ дают нерастворимые в воде соли угольной кислоты:



Нерастворима в воде также углестронциевая соль SrCO_3 . Этим свойством рассматриваемой группы катионов пользуются для отделения ее от I группы. Необходимость такого отделения вытекает из того, что открытие ионов Na^+ или K^+ становится невозможным в присутствии ионов Ba^{++} , Sr^{++} или Ca^{++} . Сурьмянокалиевая и кислая виннонатриевая соли дают с ионами Ba^{++} , Sr^{++} и Ca^{++} нерастворимые осадки.

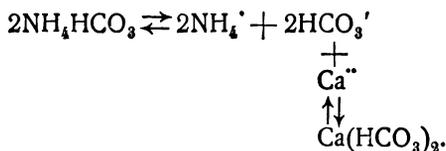
Вообще говоря, для осаждения катионов II группы можно было бы воспользоваться любой растворимой в воде солью угольной кислоты — Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, но для аналитических целей пригодна лишь углеаммониевая соль $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Действительно, если бы для осаждения мы воспользовались Na_2CO_3 или K_2CO_3 , то тем самым мы ввели бы в раствор ионы Na^+ или K^+ , например:



Поэтому в дальнейшем мы были бы лишены возможности узнать, содержались ли ионы Na^+ (или K^+) в исследуемой смеси.

Ион аммония NH_4^+ может быть открыт с помощью щелочи и в присутствии катионов II группы (в отдельной порции раствора). После этого мы можем, обработав раствор углеаммониевой солью $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, осадить катионы II группы, отфильтровать жидкость от осадка, выпарить ее и, прокалив остаток, удалить введенный ион аммония.

Применяя углеаммониевую соль для осаждения катионов II группы, нужно иметь в виду следующее. Водный раствор этой соли всегда содержит кислую углеаммониевую соль NH_4HCO_3 .¹ Присутствие этой соли делает осаждение неполным, так как ионы Ca^{++} , Sr^{++} и Ba^{++} реагируют с ней с образованием растворимых в воде кислых солей, например:



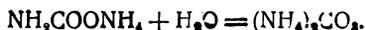
Чтобы осаждение было полным, реакцию следует вести в присутствии NH_4OH (переводящего кислую углеаммониевую соль в соль нормальную) и при нагревании.²

■ **Опыт.** К нескольким кубическим сантиметрам раствора BaCl_2 [или CaCl_2 или $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$] прибавьте до щелочной реакции раствора аммиака и затем раствора углеаммониевой соли $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Получается трудно растворимый хлопьевидный осадок карбоната, который при нагревании постепенно переходит в кристаллический осадок. Кристаллический осадок еще менее растворим и быстро садится на дно. Явление перехода мелкозернистых хлопьевидных осадков в крупнозернистые

¹ Кислая углеаммониевая соль образуется вследствие частичного гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:



² При нагревании разрушается другая, мешающая полному осаждению примесь, именно карбаминвоаммониевая соль $\text{NH}_2\text{COONH}_4$:



наблюдается очень часто. Этим пользуются, когда требуется возможно полное осаждение. Раствор с осадком оставляют отстаиваться при комнатной температуре или при нагревании. Таким путем получается крупнокристаллический осадок, который легче отфильтровывается.

Поместите пробирку со свежеполученным осадком CaCO_3 в чашку с горячей водой и оставьте в ней, пока осадок не отстоится. Слейте жидкость на фильтр по палочке и фильтрат снова испытайте с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Если осадок вновь появится, значит, осаждение было неполным — осаждающего реактива было взято мало.

Вторичное прибавление реактива имеет целью проверить полноту осаждения. К проверке на полноту осаждения следует прибегать всегда, когда одни катионы отделяются от других в виде осадка. ■

Реакция с $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ является общей для всех катионов рассматриваемой группы. Для открытия отдельных ионов, относящихся к этой группе, необходимо знать их частные реакции.

2. Реакции ионов Ba^{++} . При действии серной кислоты и сульфатов на раствор, содержащий ионы Ba^{++} , выпадает осадок BaSO_4 , практически нерастворимый в воде и в кислотах. Эта реакция была уже рассмотрена при изучении анионов. Чувствительность этой реакции очень велика, ее дают даже ничтожные следы ионов Ba^{++} . В качестве реактива на Ba^{++} может служить насыщенный раствор сернокальциевой соли CaSO_4 («гипсовая вода»).¹

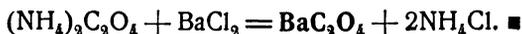
Действие гипсовой воды.

■ **Опыт 1.** К раствору BaCl_2 прибавьте гипсовой воды. Жидкость мутится — выпадает осадок BaSO_4 (равенство реакции). ■

Для нас имеют еще интерес следующие трудно растворимые соли бария: щавелевобариевая BaC_2O_4 и хромовбариевая BaCrO_4 .

Действие щавелевоаммониевой соли.

■ **Опыт 2.** К раствору BaCl_2 прилейте раствор щавелевоаммониевой соли $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (соль двуосновной щавелевой кислоты $\text{HOOC} - \text{COOH}$). Выпадает белый кристаллический осадок щавелевобариевой соли BaC_2O_4 :

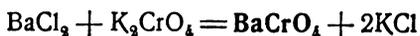


Осадок BaC_2O_4 растворим в сильных кислотах и в кипящей уксусной кислоте.

Реакция с $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ не является особо чувствительной, так как щавелевобариевая соль заметно растворима в воде.²

Действие хромовкалийевой соли.

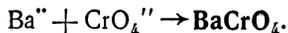
■ **Опыт 3.** К раствору BaCl_2 прилейте раствор хромовкалийевой соли K_2CrO_4 . Выпадает *желтый осадок* BaCrO_4 :



¹ В 100 г гипсовой воды при 18° содержится 0,75 г CaSO_4 .

² В 100 г воды при комнатной температуре растворяется 0,01 г соли.

или:



Подействуйте на осадок BaCrO_4 кислотой, например, HNO_3 или HCl : осадок растворится. В уксусной кислоте осадок почти нерастворим (проверьте). ■

Для осаждения BaCrO_4 вместо хромовокалиевой соли K_2CrO_4 можно взять двуххромовокалиевую соль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

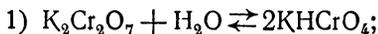
Действие двуххромовокалиевой соли.

■ **Опыт 4.** К раствору BaCl_2 прибавьте раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Выпадает желтый осадок BaCrO_4 . ■

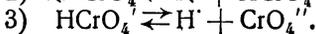
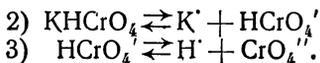
Реакция между BaCl_2 и двуххромовокалиевой солью может быть выражена следующим равенством:



Ясно, что в образовании BaCrO_4 принимали участие ионы $\text{CrO}_4^{''}$, взят же был раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (анион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}$). Каким образом получились ионы $\text{CrO}_4^{''}$? Можно представить себе, что часть $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ претерпевает при растворении в воде следующее изменение:



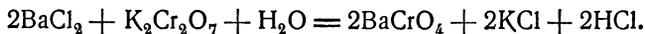
KHCrO_4 — кислая хромовокалиевая соль. Такая соль должна в водных растворах диссоциировать. Причем эта диссоциация должна идти в две стадии:



Диссоциация по третьей схеме происходит в очень малой степени. Но все же концентрация ионов $\text{CrO}_4^{''}$ достаточна, чтобы при введении даже мало концентрированного раствора, содержащего ионы Ba^{++} , образовавшийся BaCrO_4 начал выпадать в осадок.

Вследствие этого концентрация ионов $\text{CrO}_4^{''}$ должна понижаться. Иначе говоря, ионы $\text{CrO}_4^{''}$ будут удаляться из сферы реакции, изображаемой схемой 3). Этим создается возможность для диссоциации новых количеств HCrO_4' . Раз равновесие в одном из процессов нарушается, то это повлечет за собой сдвиг равновесий 2) и 1) слева направо. Таким образом в конечном результате появятся новые количества ионов $\text{CrO}_4^{''}$ за счет уменьшения ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}$. Поэтому по мере введения новых количеств ионов Ba^{++} будут появляться новые количества осадка BaCrO_4 .

Как мы видели, при взаимодействии хлористого бария с двуххромовокалиевой солью, наряду с BaCrO_4 и KCl , образуется соляная кислота:



А мы знаем, что хромат бария BaCrO_4 растворим в минеральных кислотах. Поэтому осаждение иона Ba^{++} из раствора будет неполным. Полнота осаждения достигается тем, что к раствору прибавляют уксуснонатриевой

соли CH_3COONa . Уксусонатриевая соль реагирует с кислотой, например, с HCl :



Реакция идет в сторону образования весьма мало диссоциирующей уксусной кислоты, в которой BaCrO_4 трудно растворим.

■ **Опыт 5.** К раствору BaCl_2 прибавьте $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в таком количестве, чтобы жидкость над осадком была окрашена в оранжевый цвет. Это будет свидетельствовать о том, что $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ взят в избытке. Прокипятите и, дав жидкости отстояться, профильтруйте ее. К фильтрату прибавьте уксусонатриевой соли CH_3COONa . Снова выпадает осадок BaCrO_4 , что свидетельствует о том, что осаждение с помощью одного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ было неполным. ■

Пары бария окрашивают пламя в зеленый цвет.

3. Реакция ионов стронция Sr^{++} . С серной кислотой и сульфатами ион Sr^{++} дает осадок SrSO_4 .

Действие сульфатов.

■ **Опыт 1.** К раствору $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ прибавьте раствор какого-либо сульфата, например, Na_2SO_4 или серной кислоты. Выпадет белый осадок серностронциевой соли (равенство реакции!). ■

Серностронциевая соль лучше растворима, чем сернобариевая.¹ Поэтому реакция с сульфатами для иона Sr^{++} не является столь чувствительной, как для иона Ba^{++} .

Действие гипсовой воды.

■ **Опыт 2.** К раствору $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ прибавьте такой же объем гипсовой воды. ■

Осадок (муть) появляется не сразу, а спустя довольно продолжительное время. Чтобы ускорить выпадение осадка, следует вести реакцию при нагревании.

Действие щавелевоаммониевой соли.

Щавелевостронциевая соль менее растворима в воде, чем щавелевобариевая.

■ **Опыт 3.** К раствору $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ прибавьте раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Выпадает *белый осадок* щавелевостронциевой соли (равенство реакции!). Осадок растворим в сильных кислотах и очень мало — в уксусной кислоте. ■

Действие хромовокалиевой соли.

В противоположность щавелевым солям хромовостронциевая соль растворяется лучше, чем хромовобариевая.

¹ Растворимость SrSO_4 — 0,11 г в 1 л.
Растворимость BaSO_4 — 0,0023 г в 1 л.

■ **Опыт 4.** К раствору $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ прибавьте раствор K_2CrO_4 (равенство реакции!). Испытайте растворимость выпавшего осадка в минеральных кислотах (HNO_3 , HCl) и в уксусной кислоте. ■

В отличие от хромата бария BaCrO_4 , хромат стронция SrCrO_4 растворим не только в сильных кислотах, но и в слабой уксусной кислоте.

При действии двуххромовокалиевой соли $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ осадка SrCrO_4 совсем не образуется (проверьте). Очевидно, что причину этого нужно видеть в одновременном образовании при реакции кислоты:



Очевидно, что и прибавление уксуснонатриевой соли не поможет делу. Ведь в этом случае будет образовываться уксусная кислота, в которой SrCrO_4 также растворим.

Одной из характерных реакций на стронций является *окрашивание пламени в карминово-красный цвет*.

4. Реакции ионов кальция Ca^{++} . Сернокальциевая соль еще лучше растворима, чем серностронциевая¹ (см. результат опыта — действие гипсовой воды на соли стронция). Из концентрированных растворов солей кальция *серная кислота и сульфаты* тотчас же осаждают мелкокристаллический осадок сернокальциевой соли CaSO_4 ; из разбавленных растворов — только через некоторое время и при трении стеклянной палочкой (проверьте все это опытом).

Гипсовая вода при прибавлении к разбавленным растворам, содержащим ион Ca^{++} , не вызывает образования осадка.

Щавелевокальциевая соль еще менее растворима в воде, чем щавелевостронциевая (а следовательно и щавелевобариевая).

■ **Опыт.** Прилейте к гипсовой воде раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (равенство реакции!). Испытайте растворимость осадка в минеральных кислотах и в уксусной кислоте. ■

Щавелевокальциевая соль растворима в сильных кислотах, но практически нерастворима в уксусной кислоте.

Хромовокальциевая соль еще лучше растворима, чем хромовостронциевая: K_2CrO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ не осаждают ионов Ca^{++} из растворов.²

Соли кальция *окрашивают пламя в кирпично-красный цвет*.

5. Ход анализа смеси катионов II группы. Сведем в виде таблицы, как мы это всегда делаем, полученные данные, относящиеся к реакциям катионов II группы (см. таблицу стр. 51).

В дополнение к данным, которые приведены в этой таблице, мы можем составить еще следующую схему сравнительной растворимости солей щелочноземельных металлов, которая будет полезной при анализе:

	Хлориды	Нитраты	Сульфаты	Хроматы	Оксалаты (соли щавелевой кислоты)
Ca Sr Ba	↑	↑	↑	↑	↓

Стрелка идет в направлении увеличения растворимости.

¹ В 1 л при 18° растворимо около 2 г CaSO_4 .

² Лишь из концентрированного раствора соли кальция с K_2CrO_4 медленно образуется через некоторое время осадок $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Катионы Реактивы	Ba ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Ca ⁺⁺
(NH ₄) ₂ CO ₃ (CO ₃ ^{''})	белый осадок BaCO₃	белый осадок SrCO₃	белый осадок CaCO₃
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (C ₂ O ₄ ^{''})	белый осадок BaC₂O₄ Несколько растворим в воде. Растворяется в минеральных и кипящей уксусной кислотах	белый осадок SrC₂O₄ Растворяется в минеральных кислотах. Мало — в уксусной кислоте	белый осадок CaC₂O₄ Растворяется в минеральных кислотах. Нерастворим в уксусной кислоте
Сульфаты (SO ₄ ^{''})	белый осадок BaSO₄	белый осадок SrSO₄	белый осадок CaSO₄ (только из концентриров. растворов)
Гипсовая вода (SO ₄ ^{''})	белый осадок (муть) BaSO₄ появляется сразу	белый осадок (муть) SrSO₄ появляется постепенно	—
K ₂ CrO ₄ (CrO ₄ ^{''})	желтый осадок BaCrO₄ нерастворим в уксусной кислоте	желтый осадок SrCrO₄ растворим в уксусной кислоте	—
K ₂ Cr ₂ O ₇ + CH ₃ COONa	желтый осадок BaCrO₄	—	—

У нас имеются теперь все данные для того, чтобы можно было произвести анализ смеси соединений катионов II группы. Для простоты мы вначале ограничим нашу задачу тем, что исключим из исследования ион Sr⁺⁺. Учтемся для анализа выдается преподавателем раствор, в котором могут быть либо два иона: ион Ba⁺⁺ и ион Ca⁺⁺, либо только один из этих ионов.

а) **Ход анализа смеси, содержащей Ba⁺⁺ и Ca⁺⁺.** Из таблицы видно, что ионы Ca⁺⁺ не могут быть открыты в присутствии ионов Ba⁺⁺. Наоборот, ионы Ba⁺⁺ могут быть открыты и в присутствии ионов Ca⁺⁺ (например, с помощью гипсовой воды). Поэтому анализ следует начинать с испытания на присутствие ионов Ba⁺⁺. Осаждение бария может быть произведено с помощью серной кислоты. Конечно, при этом из раствора в осадок

перейдет и некоторое количество ионов Ca^{++} в виде CaSO_4 . Но так как последний все же довольно хорошо растворим в воде, то в растворе окажется достаточная концентрация ионов Ca^{++} для того, чтобы их присутствие могло быть обнаружено с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (напомним, что щавелевокальциевая соль CaC_2O_4 значительно менее растворима в воде, чем сернокальциевая CaSO_4).

Следует составить план анализа раствора, в котором предполагается присутствие ионов Ba^{++} и Ca^{++} .

План можно сверить с таблицей 3 в конце книги (стр. 80).

б) Ход анализа смеси, содержащей все три катиона II группы. Если в растворе кроме ионов Ba^{++} и Ca^{++} предполагают присутствие еще иона Sr^{++} , то ход анализа должен быть изменен.

Как видно из таблицы на стр. 51, ионы Sr^{++} и Ca^{++} не могут быть открыты в присутствии ионов Ba^{++} . Наоборот, ионы Ba^{++} могут быть легко открыты и при наличии ионов Sr^{++} и Ca^{++} , например, с помощью реакции с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии CH_3COONa . Эта же реакция даст нам возможность осадить барий в виде BaCrO_4 и, отфильтровав от осадка, получить раствор, не содержащий ионы Ba^{++} .

В растворе могут быть ионы Sr^{++} и Ca^{++} . Но ионы Ca^{++} не могут быть открыты в присутствии ионов Sr^{++} с помощью описанных реакций. Наоборот, присутствие ионов Sr^{++} можно констатировать и при наличии ионов Ca^{++} с помощью реакции с гипсовой водой; только по осаждению стронция (с помощью серноаммониевой соли) в растворе может быть открыт и кальций. Итак, исследование сводится к следующим операциям:

1. Проба на присутствие Ba^{++} .
2. Осаждение Ba .
3. Проба на присутствие Sr^{++} .
4. Осаждение Sr .
5. Проба на присутствие Ca^{++} .

Весь ход анализа смеси, содержащей катионы II группы, представлен на таблице 4 (стр. 81).

При проведении анализа нужно иметь в виду следующее.

1. Анализ может дать удовлетворительные результаты лишь в том случае, если каждый раз осаждение будет произведено полностью: при малейшей примеси Ba^{++} нельзя с уверенностью открыть ионы Ca^{++} и Sr^{++} , примесь Sr^{++} делает ненадежной пробу на Ca^{++} .

Поэтому всякую операцию осаждения необходимо сопровождать *пробой на полноту осаждения*.

2. Когда какой-либо ион из взятой смеси выделен в виде осадка, представляющего определенное соединение, то с ним должны быть произведены *проверочные реакции*, для того чтобы доказать, что этот осадок действительно состоит из того вещества, которое ожидается по ходу анализа.

Необходимость такого проверочного испытания видна из следующего примера. Предположим, что мы, полагая, что в растворе содержится стронций (хотя в действительности его там нет, но есть много кальция), прибавляем, в надежде осадить SrSO_4 , какой-либо сульфат. Выделившийся в этом случае CaSO_4 мы легко можем принять за SrSO_4 . Только про-

верочное испытание (например, с окрашиванием пламени) может вскрыть ошибку.

3. Если осадок надо будет исследовать дальше, то следует его тщательно промыть на фильтре для удаления пропитывающего его раствора. Жидкость на фильтр нужно сливать по палочке (рис. 11). Промывают осадок, обычно направляя струю жидкости (дистиллированной воды) на фильтр из так называемой промывалки (рис. 12); прибавлять следующую порцию промывной жидкости следует лишь после того, как стекла прилитая раньше. Промывание следует повторить несколько раз.

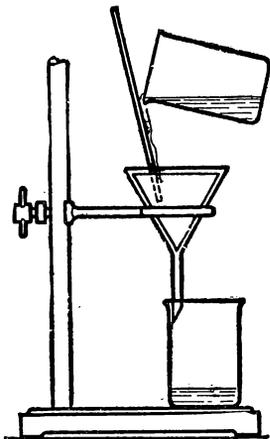


Рис. 11. Сливание раствора по палочке.

При некоторых анализах требуется испытать промывные воды на присутствие в них отмываемого вещества (на это ниже будем обращать внимание).

6. Анализ смеси, содержащей катионы I и II групп. Как уже было сказано, в случае одновременного присутствия в растворе катионов I и II групп, необходимо предварительно удалить катионы II группы, осадив их с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

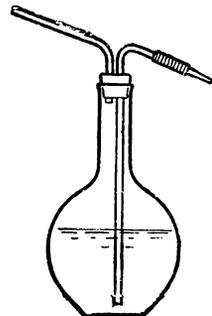


Рис. 12. Промывалка.

Само собой разумеется, что до этого следует произвести испытание на присутствие NH_4^+ .

Составив план хода анализа, можно сверить его с таблицей 5 в конце книги (стр. 82).

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.

1. Почему при принятом в учебнике ходе анализа для осаждения Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} применяют карбонат аммония, а не какой-либо другой растворимый карбонат, например, K_2CO_3 , Na_2CO_3 ?

2. Какой реактив — известковая или баритовая вода — является более чувствительным реактивом на CO_3^{2-} ?

3. Можно ли целиком осадить катионы II группы с помощью сульфата аммония?

4. К смеси растворов K_2SO_4 и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ постепенно прибавляют раствор BaCl_2 . Какая соль будет в первую очередь выпадать в осадок? Опишите все процессы, происходящие в растворе по мере прибавления BaCl_2 .

5. Почему осаждение BaCrO_4 ведут в присутствии уксусонатриевой соли? Можно ли заменить эту соль NaCl , NaNO_3 ?

6. Осаждая Ba^{2+} в виде BaCrO_4 , учащийся забыл прибавить CH_3COONa . Каковы могут быть последствия этого упущения при дальнейшем ходе анализа?

7. Учащимся для анализа выдана смесь BaCrO_4 и SrCrO_4 . Составьте план анализа этой смеси.

8. К раствору, содержащему Ca^{2+} и Ba^{2+} , прилили смесь растворов K_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Какие вещества окажутся в осадке?

9. В выданной учащемуся „задаче“ содержался Sr^{2+} , но учащийся, не дождавшись выпадения осадка после прибавления гипсовой воды, решил, что Sr^{2+} отсутствует.

Как может отразиться эта ошибка на дальнейшем ходе анализа?

Г. КАТИОНЫ ТРЕТЬЕЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ.

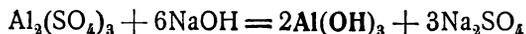
Мы познакомились более или менее полно с двумя аналитическими группами катионов. Изучение других аналитических групп катионов в средней школе уже не может быть проведено с такой полнотой, как по недостатку времени, так и потому, что разделение катионов на группы по общепринятому методу связано с применением ядовитого и дурно пахнущего газа сероводорода H_2S , работа с которым невозможна в условиях обычной школьной обстановки. Имея в виду последнее обстоятельство, в этой книге приводится описание лишь таких реакций, которые не требуют применения сероводорода.

Из всех катионов, относимых к III группе (ионы металлов Al, Fe, Cr, Mn, Zn, Ni, Co, Ti, U), мы рассмотрим лишь Al^{III} , Fe^{II} и Fe^{III} .

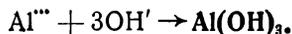
1. Реакции ионов Al^{III} (Учебн., ч. III, стр. 81—83). Для определения алюминия особенно важно знать свойства его гидрата окиси $Al(OH)_3$.

Действие едких щелочей.

Гидрат окиси алюминия трудно растворим в воде и может быть поэтому получен при взаимодействии солей алюминия с едкими щелочами. Например:

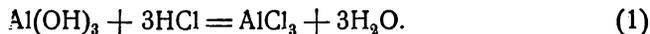


или в ионной форме:

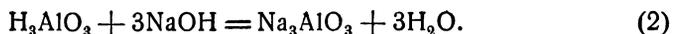


■ **Опыт 1.** Для опыта могут быть взяты квасцы $KAl(SO_4)_2$, которые в растворе диссоциируют на ионы K^+ , Al^{III} и SO_4^{II} . Испытайте раствор квасцов с помощью синей лакмусовой бумажки. К раствору по каплям прибавляйте немного раствора $NaOH$. Выпадает студенистый осадок $Al(OH)_3$. Обратите внимание, что этот осадок полупрозрачный и при встряхивании пробирки прилипает к ее стенкам. Взболтайте содержимое пробирки и распределите его на две порции. К одной прибавьте раствор какой-либо кислоты, например, HCl , к другой — избыток щелочи $NaOH$. В обоих случаях осадок растворяется. ■

Реакцию между гидратом окиси алюминия и соляной кислотой можно изобразить следующим равенством:



Здесь гидрат окиси алюминия играет роль основания. Но в то же время гидрат окиси алюминия способен реагировать и со щелочами, причем и в этом случае образуются соли. Анионом в этих солях является AlO_3^{III} . Так, например, при реакции между $Al(OH)_3$ и $NaOH$ образуется вещество состава Na_3AlO_3 (*алюминат натрия*):

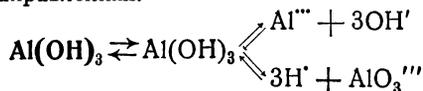


В этой реакции гидрат окиси алюминия функционирует как кислота, почему его формулу мы изображаем так, как принято изображать формулу кислот, т. е. на первом месте пишем водород, способный заме-

щаться металлом, а затем группу атомов, которую можно рассматривать как кислотный остаток.

Гидрат окиси алюминия мы можем рассматривать одновременно и как основание и как кислоту. Соединения, которые проявляют себя и как основания и как кислоты, называют **амфотерными**.

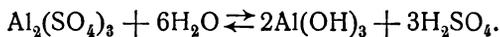
Мы должны допустить, что крайне небольшое количество $\text{Al}(\text{OH})_3$, которое находится в растворе в равновесии с осадком, диссоциирует в двух различных направлениях:



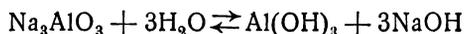
Если к раствору прибавляется кислота (вводится H'), то ионы OH' связываются в весьма слабо диссоциирующую воду H_2O . Процесс распада $\text{Al}(\text{OH})_3$ на ионы Al^{+++} и OH' уже не компенсируется соединением этих ионов. Раствор становится ненасыщенным по отношению к $\text{Al}(\text{OH})_3$ и осадок растворяется.

К тому же результату приводит прибавление щелочи (введение OH'). В этом случае связываются в воду ионы H' . Свободными же остаются ионы AlO_3''' , концентрация которых возрастает по мере приливания щелочи и перехода $\text{Al}(\text{OH})_3$ в раствор.

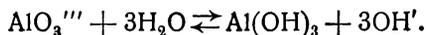
Гидрат окиси алюминия является весьма слабым основанием и весьма слабой кислотой. Раствор соли алюминия и сильной кислоты имеет вследствие гидролиза кислую реакцию на лакмус:



Подвергаются гидролизу и алюминаты:



или в ионной форме:



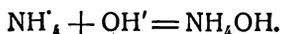
Для того чтобы растворить гидрат окиси алюминия, нужно взять избыток щелочи. Если возьмем щелочи столько, сколько требуется согласно равенству реакции (2), то ее не хватит для растворения гидрата окиси алюминия, образующегося вновь вследствие гидролиза.

Следует поэтому предположить, что если мы каким-либо путем свяжем избыток NaOH (точнее OH'), имеющийся в нашем растворе алюмината, то гидрат окиси алюминия снова выпадет в осадок.

Связать OH' ионы мы можем, прибавляя какую-либо соль, катион которой с гидроксидом дает мало диссоциирующее, или легко распадающееся соединение.

■ **Опыт 2.** Получите раствор алюмината натрия (к раствору $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ прибавьте избыток NaOH). К полученному раствору прибавляйте насыщенный раствор NH_4Cl (или твердую соль). Выпадает осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$. ■

При прибавлении хлористого аммония NH_4Cl , последний будет реагировать, как нам известно, с избытком щелочи:



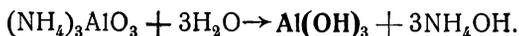
Гидрат окиси аммония — основание слабое, мало диссоциирующее на ионы. Поэтому замена едкого натра едким аммонием приведет к понижению концентрации гидроксильных ионов. Их концентрация будет уже недостаточна, чтобы алюминат натрия мог остаться в растворе.

Действие раствора аммиака.

Если мы будем действовать на соль алюминия не таким сильным основанием, как едкий натр, а более слабым — гидратом окиси аммония, то растворение осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ в избытке реактива, очевидно, и вовсе не должно происходить.

■ **Опыт 3.** К раствору $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ прибавьте раствора NH_4OH . Выпавший осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ нерастворим в избытке реактива. ■

Можно было бы думать, что при действии гидрата окиси аммония образуется алюминат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{AlO}_3$; но такая соль, как образованная слабым основанием и слабой кислотой, неизбежно должна была бы распадаться вследствие гидролиза:

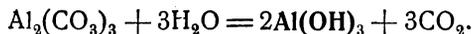


Действие карбонатов.

Так как отделение второй группы катионов от первой основывается на нерастворимости их углекислых солей, то весьма важно познакомиться с тем, как действуют растворимые карбонаты на изучаемые теперь катионы.

■ **Опыт 4.** К раствору $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ прибавьте раствор Na_2CO_3 . Выпадает осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$. ■

При взаимодействии солей алюминия с карбонатами образуется не карбонат алюминия, а гидрат окиси алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. Объясняется это тем, что карбонат алюминия, как соль слабой кислоты и слабого основания, в водных растворах вообще существовать не может. Он тотчас же гидролизуеться:



Гидролиз идет фактически до конца, так как $\text{Al}(\text{OH})_3$ крайне незначительно растворим в воде и выпадает в осадок.

2. Реакции ионов трехвалентного железа Fe^{+++} . Железо образует несколько окислов. Из них FeO — закись железа, в которой железо двухвалентно, и Fe_2O_3 — окись железа, в которой железо трехвалентно, являются окислами основными. При действии кислот на эти окислы образуется два рода солей: 1) соли, содержащие ион двухвалентного железа Fe^{++} (соли закиси железа) и 2) соли, содержащие ион трехвалентного железа Fe^{+++} (соли окиси железа).

Ионы двухвалентного железа Fe^{++} по своим свойствам отличаются от ионов трехвалентного железа Fe^{+++} . Поэтому их реакции будут рассмотрены отдельно.

Растворы, содержащие ион Fe^{+++} , имеют *желтую* или *красно-бурую* окраску.

Действие едких щелочей.

■ **Опыт 1.** К раствору FeCl_3 (испытайте предварительно его реакцию на лакмус) прибавьте раствор NaOH . Выпадает *красно-бурый студенистый осадок* гидрата окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (равенство реакции!). ■

В отличие от гидрата окиси алюминия, гидрат окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нерастворим в избытке щелочи.

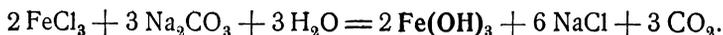
Действие аммиака.

■ **Опыт 2.** К раствору FeCl_3 прибавьте раствор NH_4OH . Выпадает осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (равенство реакции!). ■

Действие карбонатов.

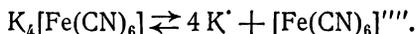
■ **Опыт 3.** Прилейте к раствору FeCl_3 раствор Na_2CO_3 и подогрейте. ■

Выпадает осадок основных солей железа, которые при кипячении превращаются вследствие гидролиза в гидрат окиси железа:



Действие желтой соли.

Характерную реакцию дает ион Fe^{+++} с железистосинеродистым калием (так называемая „желтая соль“) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Может показаться странным, что для открытия железа применяется соль, содержащая железо же. Но не следует забывать, что мы открываем, собственно говоря, ион железа Fe^{+++} . Желтая же соль представляет собою соль железистосинеродистой кислоты $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в которой железо содержится не в виде отдельного иона, а входит в состав сложного аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. При растворении железистосинеродистый калий диссоциирует согласно схеме:



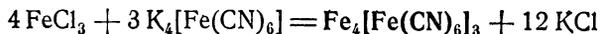
Таким образом в растворе железистосинеродистого калия ионы железа отсутствуют. В этом можно убедиться посредством следующего опыта.

■ **Опыт 4.** Подействуйте едким кали или едким натром на желтую соль. ■

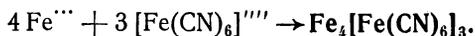
Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который мог бы свидетельствовать о присутствии иона Fe^{+++} , не образуется.

■ **Опыт 5.** к разбавленному раствору FeCl_3 прибавьте несколько капель раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Раствор синеет — выпадет мельчайший, медленно садающийся на дно, синий осадок железистосинеродистой соли окиси железа $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ („берлинская лазурь“). Осадок нерастворим в кислотах. Щелочи разлагают его с выделением окиси железа. ■

Реакцию между FeCl_3 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ можно изобразить следующим равенством:



или в ионной форме:



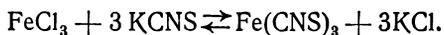
Формула железистосинеродистой соли окиси железа составляется по общему правилу: общее число положительных зарядов катионов (в данном случае Fe^{3+}) должно быть равно числу отрицательных зарядов анионов (в данном случае $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$). Чтобы это правило соблюсти, мы берем четыре катиона Fe^{3+} (суммарный заряд $+12$) и три аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (суммарный заряд -12).

Действие роданистых солей.

Другим чрезвычайно характерным реактивом на ион Fe^{3+} является роданистый калий KCNS (соль роданистоводородной кислоты HCNS); можно употреблять и роданистый аммоний NH_4CNS .

■ **Опыт 6.** К 1 см^3 раствора FeCl_3 , разбавленному до 100 см^3 водой, прибавьте 4—5 капель раствора KCNS (или NH_4CNS). Получается кроваво-красное окрашивание. ■

Реакция хлорного железа с роданистым калием может быть изображена следующим равенством:



Совершенно ясно, что получающаяся интенсивная окраска не обусловлена ни ионами железа Fe^{3+} , ни ионами CNS' , — ведь растворы трехвалентного железа не имеют такой окраски, а раствор роданистого калия или аммония, содержащий ион CNS' , — бесцветен. Поэтому окраску раствора мы объясняем присутствием недиссоциированных молекул $\text{Fe}(\text{CNS})_3$.

Реакция с роданистым калием является наиболее чувствительной на ион Fe^{3+} и вместе с тем одной из чувствительнейших реакций, известных в химии.

Чтобы убедиться, насколько чувствительна эта реакция, проделайте следующий опыт.

Опыт 7. Возьмите 1 см^3 н. раствора FeCl_3 , разбавьте его водою до 100 см^3 и прибавьте несколько капель роданистого калия. К 1 см^3 полученного окрашенного раствора прибавьте 9 см^3 воды и, держа пробирку над листом белой бумаги и смотря сверху вниз, убедитесь, что окраска еще заметна. Теперь возьмите вновь 1 см^3 из уже полученного разбавленного раствора, снова прибавьте 9 см^3 воды и опять, как раньше, посмотрите, видна ли окраска (для сравнения возьмите пробирку с таким же количеством чистой воды). Поступайте так до тех пор, пока вы уже не сможете констатировать окраску. Рассчитайте, какой $\%$ железа содержится в том растворе, в котором в последний раз еще была заметна окраска. ■

3. Реакции ионов двухвалентного железа Fe^{2+} . Необходимый для наших опытов раствор соли двухвалентного железа мы получим сами путем взаимодействия железа с серной кислотой.

■ **Опыт 1.** Около 1 г железных опилок растворите в разбавленной (1:5) серной кислоте. Для этого опилки поместите в колбочку и облейте

кислотой. Когда бурное выделение водорода прекратится, закройте неплотно отверстие колбы комком ваты и подогрейте, чтобы перевести в раствор остаток железа. Раствор отфильтруйте. Его следует хранить в закрытой посуде. ■

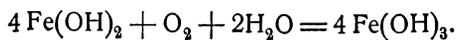
Концентрированные растворы солей двухвалентного железа окрашены в *бледнозеленый* цвет.

Часть полученного раствора используйте для следующих опытов, остальную часть раствора сохраните.

Действие щелочей.

■ **Опыт 2.** К раствору FeSO_4 прилейте раствор NaOH , образуется студенистый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в первый момент белого цвета (равенство реакции!). Взболтайте осадок. ■

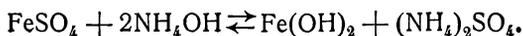
При взбалтывании осадок становится темнозеленым, затем серым и, наконец, краснобурым. Он окисляется кислородом воздуха до гидрата окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Действие аммиака.

■ **Опыт 3.** К раствору FeSO_4 прибавьте NH_4OH . Выпадает осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$, превращающийся при соприкосновении с воздухом в $\text{Fe}(\text{OH})_3$. ■

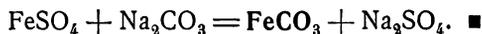
Если действовать аммиаком на раствор, содержащий ион Fe^{2+} , без доступа воздуха, то осаждение не будет полным, так как реакция обратима:



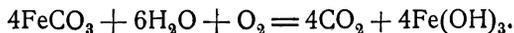
В присутствии же воздуха гидрат закиси железа, превращаясь в гидрат окиси железа, уходит из сферы взаимодействия с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, и реакция практически идет до конца.

Действие карбонатов.

■ **Опыт 4.** К раствору FeSO_4 прилейте раствор Na_2CO_3 . Выпадает *белый осадок* закисной соли железа:



На воздухе углелезая соль закиси быстро становится зеленой, а затем бурой, так как она превращается в гидрат окиси железа:



Действие роданистых солей.

■ **Опыт 5.** Прибавьте к 1 см³ полученного вами раствора соли двухвалентного железа 1—2 капли раствора KCNS . ■

Если взятый раствор не содержит следов Fe^{3+} , то окраска не получается.

Действие желтой соли.

■ **Опыт 6.** Налейте в пробирку около 0,5 см³ свежеприготовленного раствора FeSO₄. Прибавьте 2—3 см³ предварительно прокипяченной в течение 2—3 минут (чтобы удалить растворенный воздух) и затем охлажденной дистиллированной воды и несколько капель раствора K₄[Fe(CN)₆]. Пробирку тотчас же закройте пробкой.

В отсутствии воздуха образуется белый осадок соли двухвалентного железа Fe₂[Fe(CN)₆]. (Равенство реакции!) Осадок быстро синее, так как не удается вполне избежать окисления и образования соли трехвалентного железа. ■

Итак, ион Fe^{II} взаимодействует по иному, чем ион Fe^{III}, с реактивами, применяемыми для открытия последнего.

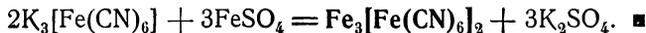
Действие красной соли.

Весьма характерную реакцию с ионами Fe^{II} дает так называемая красная соль, состава K₃[Fe(CN)₆]. Это — соль железосинеродистой кислоты H₃[Fe(CN)₆]. Анион этой кислоты [Fe(CN)₆]^{III} трехвалентен. Хотя элементарный состав его тот же, что и аниона железистосинеродистой кислоты [Fe(CN)₆]^{IV}, но так как заряд его иной, то и свойства у него другие. Этот факт не должен нас удивлять, так как мы уже на примере Fe^{II} и Fe^{III} видели, как резко меняются свойства иона, когда заряд его меняется.

Действительно, если подействовать на раствор, содержащий ион Fe^{III}, железосинеродистым калием K₃[Fe(CN)₆], то мы уже не получим характерного синего осадка берлинской лазури.

■ **Опыт 7.** Прибавьте несколько капель раствора K₃[Fe(CN)₆] к раствору FeCl₃. Раствор делается бурым. Осадка не получается. ■

■ **Опыт 8.** Разбавьте 1 см³ раствора соли двухвалентного железа 100 см³ воды и прибавьте несколько капель раствора красной кровяной соли. При этом образуется интенсивно *синий осадок* железной (закисной) соли железосинеродистой кислоты Fe₃[Fe(CN)₆]₂ — „турнбуллева синь“:



Окисление закисного железа в окисное.

Мы неоднократно уже имели возможность убеждаться, что двухвалентное железо легко окисляется. Соли двухвалентного железа являются хорошими восстановителями.

■ **Опыт 9.** Налейте в пробирку 1 см³ раствора соли двухвалентного железа, прибавьте несколько капель кислоты и с помощью оттянутой трубочки спускайте вдоль стенок пробирки капля за каплей разбавленный раствор KMnO₄. Каждая капля, приходя в соприкосновение с раствором соли железа, обесцвечивается. Раствор начнет окрашиваться с того момента, когда все наличное количество ионов Fe^{II} перейдет в ионы Fe^{III}. ■

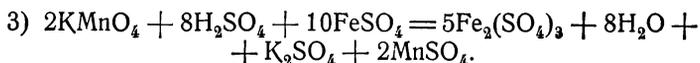
Можно себе представить, что в присутствии серной кислоты реакция окисления идет в две стадии:



Получающийся кислород в момент выделения окисляет двухвалентное железо в трехвалентное:



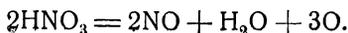
Складывая первое и второе равенства, получаем:



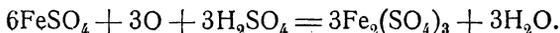
Для перевода двухвалентного железа в трехвалентное в лабораторной практике очень часто применяется азотная кислота, бромная вода, перекись водорода и другие окислители. Окисление при действии этих энергичных окислителей протекает значительно быстрее, чем при действии воздуха.

■ **Опыт 10.** Оставшуюся часть полученного вами раствора FeSO_4 , в котором содержится свободная кислота, налейте в фарфоровую чашку и прибавьте 2—3 см³ крепкой азотной кислоты. Смесь кипятите (тяга!). Время от времени переносите каплю жидкости в пробирку с 1—2 см³ воды и прибавляйте каплю раствора KMnO_4 . Когда обесцвечивание уже не будет наблюдаться, окисление можно считать оконченным. ■

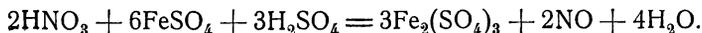
Реакцию между солью двухвалентного железа, например, FeSO_4 и азотной кислотой можно представить следующим образом. Азотная кислота при взаимодействии с FeSO_4 раскисляется до NO :



Кислород в момент выделения окисляет FeSO_4 в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:



Таким образом суммарное равенство имеет следующий вид:



Полученный раствор уже не содержит ионов Fe^{++} — все железо находится в нем в виде Fe^{+++} . В этом можно убедиться при помощи $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — „турнбуллева синь“ не получится. Присутствие же ионов Fe^{+++} можно доказать при помощи раствора аммиака или $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

4. Ход анализа смеси катионов Al^{+++} , Fe^{++} , Fe^{+++} . Раньше всего сопоставим свойства изученных нами катионов (см. таблицу на стр. 62).

Пользуясь этой таблицей, нетрудно составить план анализа раствора, в котором могут быть все эти три катиона.

Очевидно, что ионы Fe^{++} и Fe^{+++} могут быть открыты независимо от присутствия других катионов: один с помощью $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, другой — с помощью $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или KCNS .

Катион Реактив	Al ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺
NaOH (OH ['])	белый осадок Al(OH) ₃ растворим в избытке реактива	бурый осадок Fe(OH) ₃	белый, быстро-изменяющийся осадок Fe(OH) ₂
NH ₄ OH (OH ['])	Al(OH) ₃	Fe(OH) ₃	(FeOH) ₂
Na ₂ CO ₃ (CO ₃ ^{''})	Al(OH) ₃	Fe(OH) ₃	белый осадок FeCO ₃ , переходящий при кипячении в Fe(OH) ₃
K ₄ [Fe(CN) ₆] [Fe(CN) ₆] ^{'''}	—	синий осадок Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	белый, быстро синеющий осадок Fe ₂ [Fe(CN) ₆]
K ₃ [Fe(CN) ₆] [Fe(CN) ₆] ^{'''}	—	—	синий осадок турбулентной сини Fe ₃ [Fe(CN) ₆] ₂
KCNS (CNS ['])	—	красное окрашивание, обусловленное Fe(CNS) ₃	—

Определять алюминий в присутствии ионов Fe⁺⁺ и Fe⁺⁺⁺ в виде осадка Al(OH)₃ нельзя, так как осадок гидроокиси железа маскировал бы результат. Поэтому алюминий необходимо отделить. Таким образом ход анализа будет следующий:

1. В отдельной порции испытать на содержание Fe⁺⁺ с помощью K₃[Fe(CN)₆].

2. В другой порции испытать на присутствие Fe⁺⁺⁺ с помощью K₄[Fe(CN)₆] или KCNS.

3. Если ионы Fe⁺⁺ и Fe⁺⁺⁺ отсутствуют, то прибавить раствор аммиака. Выпадение осадка, растворимого в щелочах и кислотах, свидетельствует о наличии алюминия.

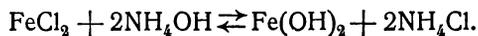
4. Если доказано присутствие железа, то для отделения алюминия раствор обрабатывают избытком щелочи. Это производят следующим образом. К жидкости по каплям прибавляют раствор NaOH до тех пор, пока осадок не перестанет увеличиваться, и после этого еще 5—10 см³ (избыток) щелочи. Фильтруют и фильтрат испытывают на присутствие алюминия. Пробу фильтрата нейтрализуют соляной или азотной кислотой, прибавляют 5 см³ 3-н раствора NH₄Cl и немного NH₄OH для получения щелочной реакции. При кипячении выпадает студенистый осадок Al(OH)₃.

5. Ход анализа смеси, содержащей все три группы изученных катионов. Чтобы выработать план анализа смеси, в которой могут содержаться все изучаемые нами катионы, необходимо вспомнить их свойства. Как нам уже известно, катионы II группы должны быть предварительно осаждены для того, чтобы имелась возможность определить катионы I группы. Но осаждение II группы невозможно в присутствии катионов III группы, так как последние также дают осадки с карбонатами. Очевидно поэтому, что работу прежде всего нужно начинать с выяснения того, присутствуют ли катионы III группы в анализируемом образце. Если при испытании выяснилось, что III группа присутствует, то ее нужно осадить. Обращаясь к составленным нами таблицам (стр. 45, 51, 62), легко указать реактив, который мог бы служить для осаждения катионов III группы; это — раствор аммиака. Чтобы осаждение было полным, при применении этого реактива необходимо придерживаться определенных условий.

Дело в том, что при осаждении этим реактивом получаются коллоидные осадки, частично образующие коллоидный раствор при избытке реактива. В этом нетрудно убедиться на следующем опыте.

■ **Опыт.** Несколько капель раствора хлористого алюминия прибавьте к 3—5 см³ разбавленного аммиака. Смесь взболтайте и отфильтруйте. Прозрачный фильтрат кипятите до тех пор, пока перестанет чувствоваться запах аммиака (если нужно, прибавьте немного воды). Жидкость мутнеет благодаря выпадению гидрата окиси алюминия, находившегося в растворе в коллоидальном состоянии. ■

Вызвать осаждение коллоидов из раствора, их коагуляцию, можно не только кипячением, но и путем прибавления какой-либо соли (Учебник, часть III, стр. 43). Конечно, для этого нужно выбрать такую соль, катион которой не мешал бы дальнейшему ходу анализа. Обычно пользуются по понятным на основании предыдущего причинам хлористым аммонием NH₄Cl. Но с введением этой соли возникают другие трудности. Дело в том, что гидрат закиси железа Fe(OH)₂, и при обычных условиях недостаточно полно осаждаемый раствором аммиака (см. стр. 59), совсем не выпадает в осадок в случае присутствия большого количества солей аммония. Причину этому легко понять, если вспомнить, что реакция между солью двухвалентного железа и NH₄OH обратима:



Увеличение концентрации NH₄Cl приведет к сдвигу равновесия слева направо, т. е. к растворению.

Таким образом, при обработке анализируемого раствора аммиаком в присутствии NH₄Cl, ион Fe²⁺ может оказаться в растворе и в дальнейшем будет мешать анализу II группы.

Поэтому, прежде чем осаждать III группу аммиаком в присутствии NH₄Cl, предварительно испытывают раствор на ион Fe²⁺. В случае его присутствия раствор нагревают с азотной кислотой для того, чтобы перевести двухвалентное железо в трехвалентное, гидрат окиси которого полностью осаждается реактивом.

Дальнейший ход анализа после осаждения III группы уже не требует пояснений; продумайте его сами и сравните с таблицей 6 (стр. 83).

Заключительная задача на катионы и анионы. Получите от преподавателя одну соль и определите ее катион и анион.

Ход анализа продумайте сами.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.

1. Составьте наиболее рациональную схему анализа смеси, содержащей NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Al^{3+} и Fe^{3+} .
2. Почему нельзя заменить NH_4OH для осаждения Al^{3+} и Fe^{3+} едким натром или едким кали?
3. Почему необходимо предварительно перевести Fe^{2+} в Fe^{3+} прежде чем осажать Al^{3+} и Fe^{3+} ?
4. Можно ли с помощью известных вам реактивов на железо открыть железо в железосинеродистом калии?
5. Почему при действии карбонатов на растворы солей алюминия не получается карбоната алюминия?
6. Если к раствору соли цинка прибавлять едкий натр или едкое кали, то появляющийся в начале осадок затем растворяется. Как можно объяснить это явление?
7. Раствор дает щелочную реакцию на лакмус. Может ли содержаться в этом растворе Fe^{3+} ?
8. Как отразится на дальнейшем ходе анализа неполное осаждение Al^{3+} и Fe^{3+} ?
9. При анализе раствора на анионы было обнаружено присутствие SO_4^{2-} и CO_3^{2-} . Каких из изученных вами катионов заведомо нет в растворе?

III. ПРИМЕРЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА.

В основе количественных определений лежат те же реакции, что и при качественном анализе. Существенное различие между двумя видами анализа состоит в том, что при количественных определениях точно учитываются весовые количества реагирующих веществ.

При количественных определениях приходится производить расчеты. С приемами расчетов необходимо предварительно познакомиться.

1. Примеры расчетов. Рассмотрим два примера.

Пример 1. Определить процентное содержание $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в техническом продукте — медном купоросе. На аналитических весах *отвешивается* около 1 г медного купороса с точностью, допускаемой весами. Например, 1,102 г. Навеска *растворяется* в воде. К раствору приливается в небольшом избытке раствор едкого натра, *осаждающий* медь в виде $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Студенистый объемистый осадок гидрата окиси меди в таком виде отделить от раствора нельзя. Поэтому гидрат окиси меди *разлагают нагреванием*: $\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$. Окись меди осаждается на дно стакана и путем *фильтрации* легко может быть отделена от раствора, в котором содержатся Na_2SO_4 и NaOH . Фильтр с осадком *промывается* водой до полного удаления SO_4^{2-} и OH^- .

Осадок с фильтром *высушивается*, кладется в предварительно *взвешенный* тигель и осторожно *сжигается*. Остаток в тигле *прокаливается* и *взвешивается*; после взвешивания снова прокаливается минут 10 и снова взвешивается. Если второй вес не отличается от первого, прокаливание считается оконченным. Если же второе взвешивание показывает меньший вес, прокаливание повторяют до тех пор, пока два последовательных взвешивания не дадут одинаковый, *постоянный вес*. По этому весу делается расчет.

Пусть вес окиси меди после прокаливания оказался равным 0,32 г.

$$\begin{array}{l} 80 \text{ г } \text{CuO} \text{ соответствуют } 250 \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \\ 0,32 \text{ г } \text{ " } \end{array}$$

$$x = \frac{250 \times 0,32}{80} = 1 \text{ г.}$$

$$\begin{array}{l} 1,102 \text{ г } \text{ медного купороса содержат } 1 \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \\ 100 \text{ " } \end{array}$$

$$x = \frac{1 \times 100}{1,102} = 90,7\%.$$

Пример 2. Сколько граммов H_2SO_4 содержится в литре данного раствора этой кислоты? Для решения задачи воспользуемся реакцией нейтрализации и приготовим раствор какой-либо щелочи определенной концентрации, например, раствор едкого натра, содержащий в одном кубическом сантиметре 0,01 г.

Набираем пипеткой (рис. 13) 25 см^3 анализируемого раствора, спускаем его в стакан, прибавляем 2—3 капли индикатора метилоранжа; раствор кислоты окрашивает его в красный цвет. Помещаем стакан под бюретку (рис. 14), наполненную до нулевого деления раствором едкого натра, и сливаем из нее маленькими порциями, под конец каплями, такое количество щелочи, чтобы от прибавления одной капли раствор в стакане переменил красный цвет в желтый, что укажет на конец реакции.

Отмечаем по делениям бюретки, сколько см^3 раствора NaOH пошло на нейтрализацию серной кислоты, содержащейся в 25 см^3 исследуемого раствора, и производим расчет. Допустим, что раствора едкого натра было прилито в стакан с кислотой 22 см^3 . Это соответствует $0,01 \times 22 = 0,22 \text{ г } \text{NaOH}$. Из равенства реакции: $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ следует:

$$\begin{array}{l} \text{На } 80 \text{ г } \text{NaOH} \text{ идет } 98 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{ " } 0,22 \text{ " } \end{array}$$

$$x = \frac{98 \times 0,22}{80} \text{ г.}$$

Столько граммов H_2SO_4 содержится в 25 см^3 раствора; в литре же — в 40 раз больше, т. е. $\frac{98 \times 0,22 \times 40}{80} = 10,78 \text{ г.}$

Решение первой задачи представляет пример так называемого *весового* анализа; вторая задача решается методом *объемного* анализа.

Из приведенных двух примеров количественных работ ясно, что объемное определение, состоящее лишь из нескольких коротких и несложных операций, выполняется гораздо быстрее, чем весовое определение, при котором происходит целый ряд длительных и повторяющихся процессов. Весовой анализ требует более сложных приборов. Есть ряд и других преимуществ объемного анализа; с ними мы познакомимся при детальном изучении его методики.

Как быстрый и очень точный способ количественных определений, объемный анализ получил широкое применение в научных работах и

особенно на заводах, где для контроля производственного процесса и качества продукции требуются быстрые и повторные испытания.

2. Измерительная посуда. Для работ по объемному анализу изготавливаются специальная посуда и приборы: измерительные или *мерные колбы, пипетки и бюретки.*

Колбы служат для измерения больших объемов: в 1000, 500, 250 $см^3$. Мерная колба (рис. 1, стр. 6) отличается от обыкновенной более длинным и узким горлом; на горле проводится черта, указывающая уровень, до которого нужно наливать жидкость, чтобы получить объем, соответствующий надписи на колбе: 1000 $см^3$, 500 $см^3$ и др. Узкий диаметр горла позволяет точнее отмерять объем жидкости.

Измерительные цилиндры, „мензурки“ имеют больший диаметр и дают менее точные показания. Мерные колбы обыкновенно изготавливаются с притертой пробкой, которая необходима при взбалтывании жидкости для получения однородного раствора.

Бюретка представляет собой длинную трубку с делениями на кубические сантиметры и десятые доли кубического сантиметра. Начало делений — 0 помещается на верхнем конце бюретки. К нижнему концу при помощи каучука присоединяется оттянутая стеклянная трубка *a* (рис. 14). На каучук надет металлический зажим, позволяющий выпускать из бюретки жидкость каплями или струей.

Нижний конец пипетки (рис. 13) оттянут, на верхней части трубки сделана метка соответственно объему пипетки.

3. Пользование приборами. *Бюретка* устанавливается на деревянном или железном штативе строго вертикально. Она укрепляется в зажиме штатива на такой высоте, чтобы

капилляр опускался в стакан или колбу, куда будет сливаться раствор, не более чем на 1—2 $см$; иначе при отнимании стакана каучук придется сгибать, и в него может войти пузырек воздуха, что изменит объем жидкости, заключающейся в бюретке. Укрепив бюретку на штативе, ее промывают водой, приливая ее через воронку или из стакана с носиком до верхнего края и после этого спуская. Наполнение бюретки водою достаточно сделать 2—3 раза. При спускании последней промывной воды, закрывая и быстро открывая зажим, сильной струей вытесняют из трубки *a* (рис. 14) воздух, причем воду из бюретки спускают только до каучука. Если не удастся таким путем вытеснить воздух, что часто случается при очень малом отверстии трубочки *a*, поступают следующим образом. Наполняют стакан водою, погружают в него трубочку *a*, открывают зажим и ртом через верхний конец бюретки вытягивают из нее воздух, пока вода не поднимется в ее нижнюю часть (рис. 15).

После промывания водою бюретку не сушат, а промывают тем раствором, при помощи которого будут определять анализируемое ве-

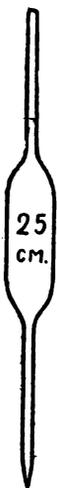


Рис. 13. Пипетка.

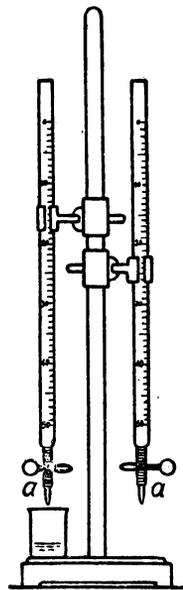


Рис. 14. Бюретки.

шество; стараются направлять струю раствора по внутренним стенкам бюретки, чтобы обмыть их; приливают 15—20 см³. Этот раствор спускается также до каучука, чтобы в трубочку *a* не попал воздух.

Таким образом промытую бюретку наполняют раствором до нулевого деления. Для этого вливают раствора столько, чтобы его уровень стоял несколько выше нулевого деления, и, осторожно открывая зажим, устанавливают уровень раствора точно на нулевом делении. После этого можно приступить к анализу. По окончании работ бюретку промывают водой так же, как и перед работой, не снимая со штатива.

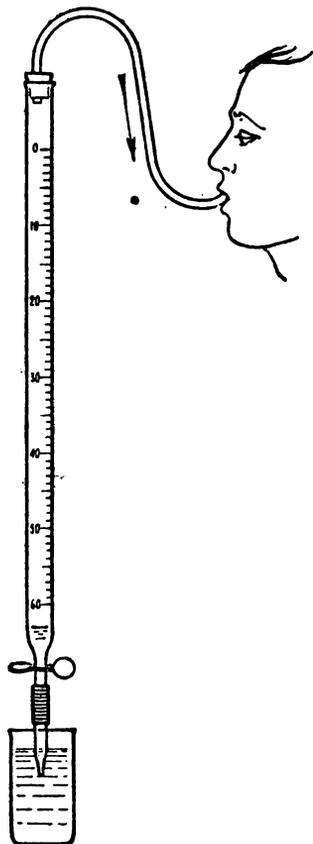


Рис. 15. Наполнение кончика бюретки водой.

устанавливают уровень раствора точно на нулевом делении. После этого можно приступить к анализу. По окончании работ бюретку промывают водой так же, как и перед работой, не снимая со штатива.

Пипетка обыкновенно применяется для отмеривания анализируемого раствора. Его засасывают ртом несколько выше метки (рис. 13), верхний конец пипетки быстро зажимают пальцем и, держа вертикально, слегка приподнимают палец, пока уровень жидкости не опустится до метки. Уровень устанавливают так, чтобы нижний край мениска (вогнутой поверхности жидкости) касался черты. Такого же правила придерживаются при определении уровня жидкости в бюретке и при наполнении колбы, причем уровень жидкости и глаз работающего

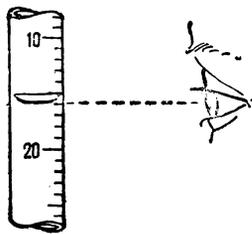


Рис. 16. Установка уровня жидкости по нижнему краю мениска.

должны находиться на одной высоте (рис. 16). Для проверки такого положения следует пипетку или колбу держать так, чтобы, смотря на метку, видеть только одну черту, а не кружок, который мы видим в том случае, если прибор опускаем или поднимаем.

При выпускании жидкости из пипетки струю жидкости направляют на стенку сосуда (рис. 17). При набирании раствора в пипетку работающий иногда втягивает жидкость в рот. Чтобы избежать этого, лучше на конец пипетки надеть каучук (рис. 18), вставив в него небольшой отрезок стеклянной трубки с оплавленными краями. Регулировать набирание и опускание жидкости можно, сжимая пальцами каучук.

Выпустив жидкость из пипетки, ждут полминуты (считать до 30) и остающуюся в оттянутом кончике жидкость не выдувают и не встряхивают.

4. Растворы, применяемые при объемном анализе. Мы уже видели, что при объемном методе анализа необходим раствор определенной концентрации.

Концентрацию этих растворов выражают обыкновенно в числе долей грамма данного соединения или элемента в одном кубическом сантиметре раствора. Это количество носит название *титр* раствора. Раствор, титр которого известен, называется *титрованный раствор*.

Например, для приготовления раствора хлористого натрия с титром 0,02 г отвешивают 20 г NaOH, растворяют его в небольшом количестве воды, раствор сливают в измерительную литровую колбу и дополняют ее водой до метки, т. е. до общего объема 1000 см³. При этом приливаемой водой споласкивают стакан, в котором был раствор.

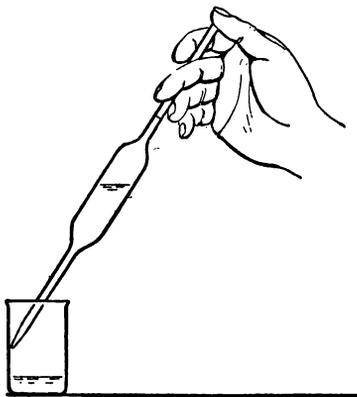


Рис. 17. Выпускание жидкости из пипетки.

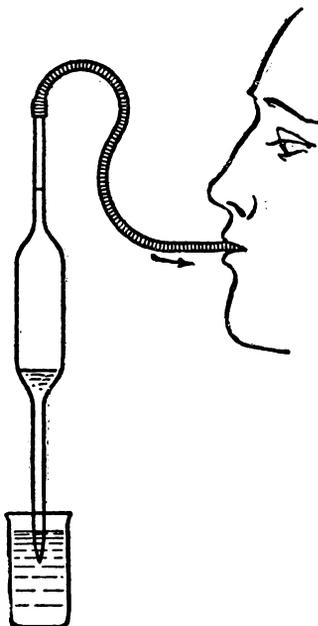
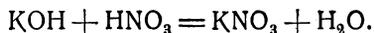


Рис. 18. Наполнение пипетки при помощи каучуковой трубки.

Растворы, в которых количество растворенного вещества не связано с величиной граммолекулы данного химического соединения, называются *эмпирическими*.

При анализе применяются также *молярные* растворы, содержащие в литре одну граммолекулу. Особенное значение при аналитических определениях имеют *нормальные* растворы; в литре такого раствора, как уже было сказано, растворен один *граммэквивалент*, т. е. количество вещества, эквивалентное одному грамму водорода. Применяются растворы *двунормальные*, *полунормальные*, особенно часто *децинормальные* и иной „нормальности“, составляющей часть или несколько частей граммэквивалента. Для обозначения титра служит буква *T*; с правой стороны ее пишется формула химического соединения и далее титр. Например, $T_{\text{NaOH}} \dots 0,03 \text{ г}$.

Граммэквивалент вычисляется из равенства реакции, которой пользуются при анализе. Например, требуется вычислить граммэквивалент едкого кали при реакции нейтрализации. Составим реакцию KOH с какой-нибудь кислотой, например, азотной:



Из равенства реакции видно, что KOH реагирует с одним H азотной кислоты, и потому считаем его граммэквивалент равным грамммолекуле, т. е. $39,1 + 16 + 1 = 56,1$ г.

Граммэквивалент серной кислоты будет равен половине веса грамммолекулы, т. е. $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2} = \frac{2 + 32 + 64}{2} = 49$ г.

Вычислите граммэквиваленты следующих соединений:

а) уксусной кислоты CH_3COOH , принимая во внимание, что эта кислота одноосновная;

б) щавелевой кислоты, считая, что щавелевая кислота содержит в своем составе 2 молекулы кристаллизационной воды и ее полная формула имеет такой вид: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

в) гидрата окиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

5. Ацидиметрия и алкаиметрия. Процесс анализа при помощи титрованного раствора носит название *титрование*. Для титрования кислот применяются растворы щелочей, для титрования щелочей — растворы кислот.

Объемный анализ кислот носит название *ацидиметрия* от латинского слова *acidum* (ацидум) — кислота и греческого — *μέτρον* (*мётрон*) — мера. Объемный анализ щелочей — алкаиметрия, от арабского алкали — щелочь и греческого *μέτρον* — мера.

Познакомимся с приготовлением растворов для ацидиметрии и алкаиметрии.

Работа 1. Приготовление 1 литра децинормального раствора едкого натра. Приготовить точный децинормальный раствор путем растворения отвешенного количества едкого натра мы не можем, так как едкий натр энергично поглощает из воздуха воду и углекислый газ и уже во время взвешивания изменяет свой состав. Раствор, который мы приготовим, мы назовем приблизительно децинормальный или *рабочий*, точный же титр его установим в дальнейшем по какому-либо химически чистому, не изменяющемуся на воздухе веществу.

Р а с ч е т. Граммэквивалент $\text{NaOH} = \text{грамммолекуле} = 40$ г. Для одного литра 0,1-н. раствора следует взять 4 г, но так как вещество нечистое, мы возьмем больше процентов на 10, т. е. около 4,5 г.

Взвешивание производится также приближенно, с точностью до 0,2—0,3 г. Для измерения воды пользуются мензуркой; едкий натр в виде мелких кусочков выдается преподавателем. ¹

Н а в е с к а. На левую чашку технических весов поставьте фарфоровую чашку или часовое стекло, уравновесьте тару, прибавьте к раз-

¹ Едкий натр надо нарубить небольшими кусочками. Это можно сделать, завернув кусок в бумагу, чтобы осколки его не попали в лицо или на костюм и ударяя молотком по ношу или зубилу.

новескам 4,5 г и, отбирая щипцами (не пинцетом для разновесок!) кусочки едкого натра, сделайте требуемую навеску.

Растворение. Переложите отвешенный едкий натр в чашку или колбу, налейте воды и, дождавшись, когда он растворится, слейте раствор в литровую колбу или мензурку, дополните ее до метки, споласкивая приливаемой водой чашку. Приготовленный раствор слейте в склянку с корковой пробкой и сделайте надпись „раб. 0,1-н. р. NaOH“.

Работа 2. Приготовление 1 литра децинормального раствора соляной кислоты. Для приготовления требуемого раствора пользуются имеющейся в лаборатории крепкой кислотой. При помощи ареометра определяют ее удельный вес и по таблице (стр. 86) находят соответствующее процентное содержание HCl. Далее вычисляют, сколько куб. сантиметров крепкой кислоты следует взять для получения одного литра 0,1-н. раствора.

Допустим, удельный вес найден 1,100. Ему соответствует 20,01% HCl.

Расчет. Пользуясь при определении удельного веса кислот (серной, соляной, азотной) ареометром, мы не получаем вполне точных данных, так как ареометр — прибор недостаточно точный. Кроме того, на удельный вес влияют и примеси, имеющиеся в растворе кислоты; например, хлорное железо, не будучи кислотой, повысит удельный вес кислоты, к раствору которой оно примешано. Поэтому приготовляемый нами раствор также следует назвать приблизительно децинормальный и готовить его мы будем без особой точности. Граммэквивалент HCl = граммолекуле = 36,5 г. Для приготовления 1 литра 0,1-н. раствора следует взять 3,65 г.

100 г соляной кислоты содержат — 20,01 г HCl
x „ „ „ „ „ 3,65 „ „

$$x = \frac{100 \times 3,65}{20,01} \approx 5 \times 3,65 = 18,25 \text{ г.}$$

Удельный вес этой кислоты 1,1. Следовательно, ее нужно взять $18,25 : 1,1 \approx 16,6 \text{ см}^3$.

Растворение. Отмерьте в мензурке 16—17 см³ кислоты, перелейте ее в литровую колбу или цилиндр и доведите объем до литра. Перелейте полученный раствор в склянку с пробкой и сделайте надпись „раб. 0,1-н. р. HCl“.

Работа 3. Приготовление точного титрованного раствора угленатриевой соли. Для приготовления раствора с точным титром необходимо химически чистое вещество. Ни кислоты, ни едкие щелочи, как мы видим, для этой цели служить не могут. В качестве исходного вещества для титрованных растворов берется такое химическое соединение, которое нетрудно получить в чистом виде или легко проверить его чистоту. Для ацидиметрических определений пользуются обычно угленатриевой солью.¹

¹ Угленатриевая соль Na₂CO₃ легко может быть проверена на чистоту ее состава. 5—10 г соды обрабатывают азотной кислотой до слабокислой реакции. Если при этом получается осадок или муть, сода нечистая и не годится для ана-

Расчет. Убедившись в чистоте соды, вычисляем ее граммэквивалент по реакции с кислотой:



Из равенства видно, что Na_2CO_3 эквивалентна двум Н и граммэквивалент ее равен половине граммолекулы:

$$\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2} = \frac{23 \times 2 + 12 + 3 \times 16}{2} = 53 \text{ г.}$$

Для получения одного литра 0,1-н. раствора соды следует взять 5,3 г.

Навеска соды делается на аналитических весах. Обращению с аналитическими весами необходимо научиться под руководством преподавателя. Так как точно подобрать навески в 5,3 г отняло бы много времени, отвешивают немного больше или немного меньше этого количества, но самое взвешивание делается со всей возможной точностью и аккуратностью. Для взвешивания соду помещают в весовой стаканчик — бюкс (рис. 19) или на часовое стекло. Сначала взвешивается стекло, записывается его вес, снимаются гирьки, вычисляется вес стекла с приблизительной навеской соды, снова кладутся гирьки. Стекло вынимается из шкафа весов, на него насыпается бумажным лоточком сода и прикидывается вес. Когда расхождение в весе стекла с содой и гирек делается не более одной десятой грамма, присыпание соды или снятие ее прекращают и, закрыв дверки весов, устанавливают точный вес.¹



Рис. 19.
Бюкс.

Растворение. В измерительную литровую колбу, чисто вымытую, вставляют большую воронку, в которой могло бы поместиться часовое стекло с содой. Струей воды из промывалки смывают соду в колбу, несколько раз ополаскивая стекло и воронку. Наполняют колбу на треть или на половину ее объема водой и, взбалтывая воду с содой, ожидают ее растворения. Раствор доливают водой до метки и хорошо перемешивают.

Вычисление титра. Навеска соды оказалась 5,386 г. Следовательно, $T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,005386 \text{ г.}$

Этот же титр можно выразить в долях нормального раствора. Децинормальный раствор Na_2CO_3 имеет титр $5,3 : 1000 = 0,0053 \text{ г.}$, меньший, чем титр приготовленного нами раствора.

Титр нашего раствора больше титра точно децинормального раствора в $\frac{0,005386}{0,005300}$ или в 1,016 раза.

Его выражают так: $T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \dots 0,1\text{-н. р.} \times 1,016$. Число 1,016 называется „поправкой“ или коэффициентом поправки. Его можно получить короче, деля взятую навеску на нужную теоретически:

$$5,386 \text{ г} : 5,3 \text{ г} = 1,016.$$

Полученный раствор NaNO_3 испытывают на Cl' действием азотосеребряной соли и на SO_4'' — действием хлористого бария. В соде могут содержаться бикарбонат NaHCO_3 и вода. Для удаления их соду в течение часа прокалывают на спиртовой лампе. NaHCO_3 разлагается: $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Прокаленная сода сохраняется в эксикаторе.

¹ При пользовании малочувствительными весами готовят растворы более крепкие — нормальные или полунормальные.

Имея точный титрованный раствор соды, мы можем определить также точно титр приготовленного ранее раствора соляной кислоты.

Работа 4. Установить титр рабочего раствора соляной кислоты по раствору соды. Для работы готовится бюретка, как это указано на стр. 66, и в нее наливается раствор соды.

Пипеткой наберите 20 см^3 раствора соляной кислоты и слейте в стакан или лучше в коническую (эрленмейеровскую) колбу. Прибавьте 2—3 капли метилоранжа.

Титрование. Установив уровень раствора в бюретке точно на 0, спускайте в стакан с кислотой раствор соды, все время перемешивая жидкость, сообщая ей вращением кисти руки круговое движение. Прилив $10\text{—}15 \text{ см}^3$ сплошной струей, в дальнейшем прибавляйте соду каплями, делая между ними остановки и внимательно следя за окраской раствора.

При титровании нужно уловить момент, когда от прибавления одной капли соды изменится окраска из красной в желтую. Это конец реакции. Добиваться интенсивной окраски не следует. Тотчас же нужно отсчитать и записать, сколько кубических сантиметров раствора соды пошло на реакцию.

Если работающему неясно изменение цвета и он затрудняется определить конец реакции, он может приготовить себе „свидетеля“ — взять в отдельную колбу чистой воды $30\text{—}40 \text{ см}^3$, — сколько получается раствора при титровании — прилить 2—3 капли индикатора, сколько его берется для титрования, и спустить из бюретки, в которой при работе со свидетелем должен находиться раствор кислоты, 2—3 капли этого раствора до ясного изменения желтого цвета в красный. Пипеткой берется раствор соды или другой анализируемой щелочи и титруется кислотой, приливаемой из бюретки. Окраска свидетеля сравнивается с цветом, получаемым при титровании. При расчете из объема раствора кислоты, израсходованной на одно титрование, вычитается объем кислоты, прилитой к свидетелю. Одну каплю можно считать равной половине одного деления бюретки, т. е. $0,1 : 2 = 0,05 \text{ см}^3$.

Во всякой работе титрование необходимо повторять, пока не получится два близких результата, т. е. когда объемы будут отличаться один от другого не более как на $0,1\text{—}0,2 \text{ см}^3$.

Допустим, что при титровании получились такие результаты: на 20 см^3 раствора кислоты пошло раствора соды $18,2 \text{ см}^3$, $18,6 \text{ см}^3$ и $18,8 \text{ см}^3$. Следует взять среднее из $18,6$ и $18,8$, т. е. $18,7 \text{ см}^3$.

Вычисление титра кислоты по данным титрования.

Допустим, что на 20 см^3 раствора HCl пошло в среднем 18 см^3 раствора соды.

$$\begin{array}{r}
 1 \text{ см}^3 \text{ раств. соды сод.} \qquad \qquad \qquad 0,00538 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3 \\
 18 \text{ " " " " } \quad 0,00538 \times 18 = 0,09684 \text{ " " } \\
 \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ нейтрализует } 2\text{HCl} \\
 \qquad \qquad \qquad 106 \qquad \qquad \qquad 73 \\
 \qquad \qquad \qquad 0,09684 \qquad \qquad \qquad x \\
 x = \frac{73 \times 0,09684}{106} = 0,0667 \text{ г.}
 \end{array}$$

Число 0,0667 г показывает, сколько граммов HCl содержится в 20 см³ раствора соляной кислоты; в 1 см³ будет заключаться в 20 раз менее, т. е. $0,0667 : 20 = 0,00334$ г. Это и есть титр рабочего раствора соляной кислоты. ТНCl. .0,00334 г.

Это же число можно получить иначе, более общим способом расчета, требующим меньше вычислений. Для этого нужно уяснить себе следующие соображения. Если мы приготовим 1 литр нормального раствора едкого натра, содержащего 40 г NaOH, и 1 литр нормального раствора соляной кислоты, содержащего 36,5 г HCl, — и сольем два эти раствора вместе, то в полученной смеси не будет свободных ни щелочи, ни кислоты. Вообще, если растворы одинаковой нормальности, то на литр одного раствора идет литр другого раствора. Те же отношения останутся для 100 см³, 20 см³, 1 см³ и т. д.

Поэтому, если при титровании 20 см³ раствора соляной кислоты мы издержали 18 см³ раствора соды, то можем сказать, что в 20 см³ раствора соляной кислоты содержится чистого HCl столько же, сколько и в 18 см³ раствора, имеющего титр: 0,1-н. р. $\times 1,016$, т. е. $0,00365 \text{ г} \times 1,016 \times 18$. Столько граммов HCl содержатся в 20 см³, а в 1 см³ будет в 20 раз меньше, т. е.

$$\frac{0,00365 \times 1,016 \times 18}{20} = 0,00334 \text{ г.}$$

Работа 5. Установка титра рабочего раствора едкого натра по раствору соляной кислоты. Имея титрованный раствор соляной кислоты и пользуясь им, можем установить титр рабочего раствора едкого натра.

Титрование. В бюретку налейте раствор соляной кислоты, пипеткой берите раствор едкого натра. Титруйте до появления розового окрашивания раствора. Сделайте столько титрований, чтобы получить результаты требуемой точности, расходящиеся не более чем на 0,1 — 0,2 см³. По полученным результатам вычислите титр раствора NaOH.

Расчет. Допустим, что 20 см³ раствора едкого натра нейтрализуют 16,5 см³ раствора соляной кислоты, титр которой равен 0,1-н.р. $\times 1,04$.

20 см³ раствора едкого натра содержат столько граммов NaOH, сколько его содержится в 16,5 см³ раствора, имеющего титр 0,1-н. р. $\times 1,04$, т. е. $0,004 \text{ г} \times 1,04 \times 16,5$.

1 см³ будет содержать в 20 раз меньше:

$$\frac{0,004 \times 1,04 \times 16,5}{20} = 0,00343 \text{ г.}$$

Титр раствора NaOH можно выразить также с поправкой. Этот раствор будет слабее 0,1-н. р. $\times 1,04$ во столько раз, во сколько 16,5 меньше 20, т. е.

$$0,1\text{-н. р.} \times 1,04 \times \frac{16,5}{20} = 0,1\text{-н. р.} \times 0,858.$$

Контрольная задача. Количественное определение кислоты. Учащийся получает от преподавателя измерительную колбу, в которую налито некоторое количество раствора кислоты или щелочи; название данного вещества сообщается учащемуся.

Учащийся разбавляет „задачу“ водой до объема колбы, хорошо перемешивает ее содержимое и берет пипеткой соответствующий объем; имею-

щимся у него титрованным раствором кислоты или щелочи титрует задачу до получения близких результатов и вычисляет, сколько граммов вещества было дано ему в задаче.

Пример расчета: Колба, в которой была разбавлена задача — раствор HNO_3 — имеет объем 200 см^3 .

Титр рабочего раствора щелочи = 0,1-н. р. \times 1,02.

При титровании на 20 см^3 разбавленного раствора задачи идет 16,4 см^3 раствора щелочи.

В 20 см^3 разбавленного раствора кислоты содержится столько граммов HNO_3 , сколько и в 16,4 см^3 раствора, имеющего титр 0,1-н. р. \times 1,02, т. е. $0,0063^1 \times 1,02 \times 16,4$ г.

В 200 см^3 содержание кислоты будет в $\frac{200}{20} = 10$ раз больше.

Следовательно, в задаче было дано

$$0,0063 \times 1,02 \times 16,4 \times 10 = 1,053 \text{ г } \text{HNO}_3.$$

6. Оксидиметрия. В основе метода *оксидиметрии* лежит реакция окисления. Существует целый ряд химических соединений, которые могут быть применены для этой реакции. Чаще всего пользуются марганцовокалиевой солью KMnO_4 , называемой также перманганатом.

Метод объемного анализа, основанный на реакции окисления марганцовокалиевой солью, носит название *перманганатометрии*. Этот метод очень часто применяется при различных анализах, в особенности при определении содержания железа в различных соединениях.

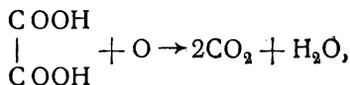
Реакция взаимодействия FeSO_4 с марганцовокалиевой солью разобрана в примерах качественного анализа (стр. 60).

Расчеты перманганатометрических определений. Для вычисления граммэквивалента KMnO_4 можно воспользоваться первым (1) равенством (стр. 61), из которого видно, что 2KMnO_4 выделяют 5 атомов кислорода и, следовательно, эквивалентны 10 Н. Отсюда граммэквивалент = $\frac{2\text{KMnO}_4}{10} = 31,6$ г.

Работа 1. Приготовление рабочего раствора перманганата. На технических весах отвесьте 3,2—3,3 г перманганата, пересыпьте в обыкновенную небольшую колбу, прилейте 50—60 см^3 горячей воды. Изредка взбалтывая раствор с солью, дайте ему постоять минут пять и осторожно слейте в измерительную литровую колбу, не перенося нерастворившегося остатка. После трех-четырех приливаний воды вся навеска соли растворяется. Раствор в колбе дополняется водой до метки, переливается в склянку с пробкой и оставляется для определения его титра.

Работа 2. Установка титра рабочего раствора перманганата. Для этого пользуются щавелевой кислотой или ее солью.

Щавелевая кислота кислородом перманганата окисляется в угольную по следующей схеме:



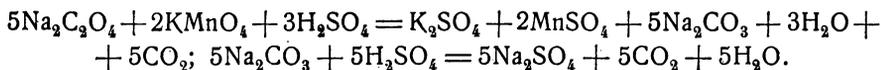
¹ Число 0,0063 г — титр 0,1-н. р. HNO_3 .

откуда граммэквивалент щавелевой кислоты равен половине ее граммолекулы, а так как для навески берется кристаллическая щавелевая кислота, содержащая две молекулы воды, то для расчета граммэквивалента нужно взять формулу $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, половина граммолекулы щавелевой кислоты будет равняться 63 г.

Чаще вместо щавелевой кислоты берут ее натриевую соль (или аммониевую соль), которая не содержит кристаллизационной воды. Граммэквивалент $\frac{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2} = 67 \text{ г}$.

Для приготовления децинормального раствора, которого для установки титра достаточно иметь 200 см³, следует взять 6,7:5 = 1,34 г соли. Соль растворяется в теплой воде. К раствору до наполнения колбы приливается избыток серной кислоты, сверх требующейся по реакциям:



Титрование. В бюретке — раствор перманганата. Пипеткой берется раствор щавелевой соли. При титровании раствор щавелевой соли должен быть горячий (60—70°). Индикатором служит сам перманганат. При вливании перманганата в раствор щавелевой соли, его малиновая окраска пропадает. Отсчет делений при отмеривании раствора перманганата производится по верхнему краю мениска, так как нижний край его вследствие густой окраски раствора незаметен.

Первые несколько см³ прилитого перманганата обесцвечиваются очень медленно, в дальнейшем реакция идет быстро. Концом титрования считается момент, когда от одной капли перманганата раствор в стакане приобретает розовую окраску, не исчезающую при сильном взбалтывании и остающуюся без изменения в течение 2—3 минут.

Вычисление титра. Произведя нужное число титрований, титр перманганата вычисляют из соотношения $5\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 : 2\text{KMnO}_4$ или по данным, полученным при титровании, путем расчета поправки и выражения титра в долях нормального раствора. Пример расчета см. в работе 5 на стр. 73.

Контрольная задача. Количественное определение FeSO_4 в растворе. Порядок работы тот же, что и при контрольной работе по ацидиметрии (стр. 73).

Для вычисления по данным титрования количества FeSO_4 можно взять из итоговой реакции на стр. 61 отношение $10\text{FeSO}_4 : 2\text{KMnO}_4$ или рассчитать по децинормальному раствору с поправкой.

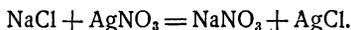
7. Метод осаждения. Определение серебра или соляной кислоты и ее солей.

Эти определения взаимно связаны: имея титрованный раствор азотносеребряной соли, определяют содержание Cl^- в HCl или в какой-либо соли; пользуясь раствором хлористого натрия с точно установленным титром, анализируют соли серебра и сплавы, содержащие серебро.

Изучаемый метод получил широкое применение при исследованиях различных горных пород, минеральных вод и в заводских лабораториях при испытаниях соляной кислоты, натриевых, калиевых, магниевых, бариевых и других хлористых солей. По методу осаждения мы сделаем определение серебра в серебряном сплаве и анализ какой-либо соли соляной кислоты.

Для приготовления титрованного раствора хлористого натрия исходным веществом служит поваренная соль. Путем кристаллизации насыщенного раствора соли, повторенной 2—3 раза, можно получить чистый NaCl и нагреванием удалить из него воду, которая остается внутри кристаллов. Высушенный NaCl хранят в баночке, плотно закрытой пробкой, или в эксикаторе.

Граммэквивалент NaCl вычисляется из равенства реакции:



Он равен весу грамммолекулы — 58,5 г.

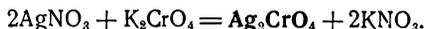
Для приготовления децинормального раствора берется навеска чистого и сухого NaCl из расчета 5,85 г на литр. Взвешивание делается точное на аналитических весах. Навеска растворяется в дистиллированной воде.

Хлористое серебро, образующееся при реакции, выпадает в осадок, откуда и название метода.

При титровании азотносеребряной соли раствором хлористого натрия, ожидание полного выделения в осадок хлористого серебра потребовало бы много времени. Для ускорения работы при анализе пользуются индикатором — растворимой солью хромовой кислоты, например, K_2CrO_4 .

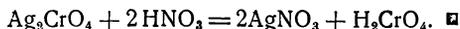
Предварительно необходимо ознакомиться с условиями ее применения. Прodelайте следующие испытания.

■ **Опыт 1.** Прилейте в маленький стаканчик к раствору азотносеребряной соли несколько капель хромовокалиевой соли:



Осадок кирпично-красного цвета — хромосеребряная соль. ■

■ **Опыт 2.** Прилейте в тот же стаканчик азотной или серной кислоты — осадок и красная окраска исчезают, потому что получается растворимая азотно-серносеребряная или серносеребряная соль:



■ **Опыт 3.** Сполоснув стаканчик, налейте в него немного раствора щелочи, например, NaOH, и прибавьте несколько капель азотносеребряной соли. Выпадет черный осадок окиси серебра, получающийся по реакции:



Опыт 2 указывает, что при титровании серебра с солью хромовой кислоты в растворе не должно быть свободной кислоты, опыт 3 указывает, что там не должно быть и щелочи.

■ **Опыт 4.** К раствору поваренной соли (1—2 см³) прибавьте 2—3 капли хромовокалиевой соли и приливайте также по каплям азотносеребряную соль.

Сначала выпадает осадок AgCl и, когда все ионы Ag⁺ будут выделены, образуется красный осадок Ag₂CrO₄. ■

■ **Опыт 5.** Получив осадок Ag₂CrO₄, прилейте несколько капель раствора NaCl — красный цвет пропадает:



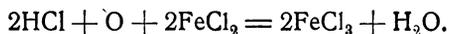
Снова появляется желтый цвет Na₂CrO₄ и увеличивается осадок AgCl. ■

Эти изменения окраски используются при титровании азотносеребряной соли и хлоридов.

Ознакомившись со способом применения индикатора, можно приступить к анализу серебряного сплава.

Контрольная задача 1. Количественное определение серебра в сплаве. Взвесьте точно хорошо вычищенную серебряную пластинку (2—3 г), положите ее в небольшой химический стакан и обработайте разбавленной азотной кислотой, прилив ее 30—40 см³. Стакан поместите под тягой. Когда прекратится бурное выделение окислов азота, раствор нагрейте. Если заметите, что пластинка более

14. При анализе железной руды отвесили ее 1,232 г, обработали соляной кислотой. Полученное FeCl_3 восстановили в FeCl_2 , разбавили раствор до 200 см^3 и протитровали 0,1-н.р. KMnO_4 :



На 20 см^3 раствора FeCl_2 пошло 11 см^3 перманганата. Сколько процентов Fe в руде?

15. 1,04 г мела обработали соляной кислотой, осадили Ca щавелевоаммониевой солью, отделили осадок, разложили его серной кислотой и выделившуюся $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ протитровали нормальным раствором KMnO_4 , употребив на это 20 см^3 .



Сколько процентов CaCO_3 в данном образце мела?

Таблица 1.

РАСТВОРИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ.

P. — вещество, хорошо растворимое в воде; Т.Р. — трудно растворимое; для некоторых веществ, мало или трудно растворимых в воде, указана их растворимость в молях в литре раствора.

Катион \ Анион	Анион						
	Cl'	SO_4''	SO_3''	CrO_4''	$\text{C}_2\text{O}_4''$	CO_3''	OH'
Na'	P.	P.	P.	P.	P.	P.	P.
K'	P.	P.	P.	P.	P.	P.	P.
Ag'	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	Т.Р.	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Ca''	P.	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$
Sr''	P.	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$
Ba''	P.	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	0,22
Al'''	P.	P.	—	—	Т. Р.	—	Т. Р.
Fe''	P.	P.	Т. Р.	—	Т. Р.	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Fe'''	P.	P.	—	P.	Т. Р.	P.	$4,5 \cdot 10^{-10}$

Таблица 2.

ХОД АНАЛИЗА РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО КАТИОНЫ I ГРУППЫ.

1. Предварительное испытание на присутствие ионов NH_4^+			
2. NH_4^+ в смеси содержится		3. NH_4^+ в смеси не содержится	
<p>Весь раствор выпаривают в фарфоровой чашечке, остаток прокаливают до полного выделения „дыма“ и растворяют в малом количестве воды. Раствор делят на две части; в одной производят испытание на Na^+ (графа а'), в другой — на K^+ (графа а'').</p>		<p>Испытывают раствор лакмусом и, если он не нейтрален, — нейтрализуют. Раствор сгущают выпариванием и делят на две части: одну испытывают на Na^+ (графа б'), другую — на K^+ (графа б'').</p>	
а') Испытание на Na^+	а'') Испытание на K^+	б') Испытание на Na^+	б'') Испытание на K^+
К нейтральному или слабощелочному раствору прибавляют KH_2SbO_4	Нейтральный раствор испытывают $\text{NaNH}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Раствор охлаждают и действуют KH_2SbO_4	Раствор охлаждают и действуют $\text{NaNH}_4\text{H}_4\text{O}_6$
4. Поверочное испытание на окрашивание пламени.			

Таблица 3.

ХОД АНАЛИЗА РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО ИОНЫ БАРИЯ И КАЛЬЦИЯ.

<p>1. Испытание на Ba^{++}. К небольшой части раствора (1—2 см³) прибавляют гипсовой воды. Немедленное появление мути свидетельствует о присутствии иона Ba^{++}.</p> <p>Если ион Ba^{++} имеется, то дальнейшее испытание ведут по графе 2, при отсутствии иона Ba^{++} — по графе 3.</p>
<p>2. Осаждение ионов Ba^{++}. Раствор нагревают до кипения и прибавляют по каплям разбавленной серной кислоты, также нагретой до кипения (чтобы осадок был крупнозернистый). Осадку дают отстояться и, чтобы убедиться в полноте осаждения бария, прибавляют еще несколько капель серной кислоты.</p> <p>Отстоявшуюся жидкость сливают через фильтр. Фильтрат испытывают по графе 3.</p>
<p>3. Испытание на ионы Ca^{++}. К раствору прибавляют раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Выпадение осадка свидетельствует о присутствии иона Ca^{++}. Проверка по окрашиванию пламени.</p>

Таблица 4.

ХОД АНАЛИЗА РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО ИОНЫ БАРИЯ, СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ.

1. Проба на Ва ⁺⁺ . К отдельной (небольшой) части раствора прибавляют $K_2Cr_2O_7$. Образование желтого осадка указывает на присутствие иона Ва ⁺⁺ . Если отсутствует ион Ва ⁺⁺ , поступают согласно графе 4.		
2. Осаждение Ва. Ко всему раствору, нагретому до кипения, прибавляют по каплям $K_2Cr_2O_7$ и для полноты осаждения прибавляют еще несколько <i>см</i> ³ CH_3COONa . Раствор должен быть слегка красновато-желтым (избыток бихромата калия). Фильтруют.		
Фильтрат (Са ⁺⁺ , Sr ⁺⁺ и избыток $K_2Cr_2O_7$).		Осадок ВаCrO ₄
3. Осаждение Sr ⁺⁺ и Са ⁺⁺ . Фильтрат нагревают почти до кипения, прибавляют к нему раствора аммиака и по каплям избыток $(NH_4)_2CO_3$ (1). Дают постоять, чтобы осадок мог осесть; осадок промывают, растворяют на фильтре в 2—3 <i>см</i> ³ подогретой уксусной кислоты и раствор нейтрализуют.		Поверочная реакция на Ва ⁺⁺ . Осадок хорошо промывают и испытывают на окрашивание пламени.
4. Проба на Sr ⁺⁺ . К части раствора прибавляют равный объем гипсовой воды и смесь нагревают до кипения. Если стронций присутствует, то в течение минуты появляется муть SrSO ₄ (2). В этом случае поступают по графе 5. При отсутствии стронция — по графе 6.		
5. Осаждение Sr. Весь раствор кипятят 15—20 минут с $(NH_4)_2SO_4$ (3). Фильтруют.		
Фильтрат (Са ⁺⁺)	Осадок (SrSO ₄ , отчасти CaSO ₄)	
6. Открытие Са ⁺⁺ . Нейтрализуют, испытывают $(NH_4)_2C_2O_4$. Осадок CaC ₂ O ₄ (4). Поверочные реакции: а) нерастворимость осадка в уксусной кислоте. б) Окрашивание пламени. Смочить платиновую проволочку в концентр. HCl, коснуться ею осадка и внести в пламя.		
7. Поверочная реакция на Sr ⁺⁺ . Осадок обрабатывают несколько раз при кипячении концентрир. раствором $(NH_4)_2SO_4$, каждый раз сливая жидкость. Фильтруют, осадок промывают водой и переводят кипячением в течение 15 минут с насыщенным раств. Na ₂ CO ₃ в карбонат. Осадок промывают и растворяют в нескольких каплях HCl(5). После этого испытывают на окрашивание пламени.		

Пояснения к таблице 4.

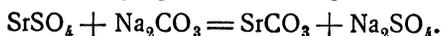
(1) Этим путем мы освобождаемся от избытка $K_2Cr_2O_7$, который может быть отмыт водой от осадка карбонатов.

(2) Если осадок выпадает сразу, то это свидетельствует о том, что не весь барий был отделен.

(3) Продолжительное кипячение необходимо для полноты осаждения стронция.

(4) Оксалат кальция CaC_2O_4 практически нерастворим, но образуется очень медленно.

(5) Прежде чем проводить поверочные испытания на присутствие Sr^{++} , нужно освободить осадок от примеси $CaSO_4$. Это достигается путем кипячения осадка с $(NH_4)_2SO_4$, в котором $CaSO_4$ растворяется.¹ Дальнейшие операции имеют целью перевести трудно летучую серностронциевую соль $SrSO_4$ в хлористый стронций $SrCl_2$. Сначала при взаимодействии с Na_2CO_3 сульфат стронция превращается в карбонат:



Затем карбонат переводят в хлорид растворением в HCl .

Таблица 5.

ХОД АНАЛИЗА РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО КАТИОНЫ I И II ГРУПП.

1. Испытание на NH_4^+ .	
2. Испытание на катионы II группы. К небольшой порции раствора прибавляют аммиака и $(NH_4)_2CO_3$. Появление осадка свидетельствует о присутствии катионов II группы. При отсутствии осадка работу ведут по графе 4.	
3. Осаждение катионов II группы. К раствору прибавляют избыток аммиака, нагревают до кипения и затем приливают небольшими порциями $(NH_4)_2CO_3$, пока не прекратится образование осадка. Закрыв колбу пробкой, оставляют ее на 1 час в теплой воде (1). Сливают жидкость с осадка на фильтр. Затем переносят осадок на фильтр. Промывают его 3—4 раза водой.	
Фильтрат (I группа)	Осадок (карбонаты II группы)
4. Испытание на I группу. Исследуют по таблице 2, начиная с удаления аммония.	5. Испытание на II группу. Растворяют осадок на фильтре в возможно малом количестве теплой уксусной кислоты (2). Дальнейшую работу ведут по таблице 4.

¹ Поэтому для осаждения стронция был применен не Na_2SO_4 или K_2SO_4 , а $(NH_4)_2SO_4$.

Пояснения к таблице 5.

(1) Осаждение при нагревании имеет то преимущество, что карбонаты выпадают в кристаллическом виде. Мелкозернистый осадок часто проходит через фильтр. Полнота осаждения достигается не сразу. Поэтому нельзя фильтровать тотчас же после того, как дальнейшее выделение осадка перестанет быть заметным.

(2) Большой избыток уксусной кислоты вредит полноте последующего осаждения бария в виде хромата бария.

Таблица 6.

ХОД АНАЛИЗА РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО КАТИОНЫ I, II И III ГРУПП.

<p>1. Предварительные испытания: а) Проба на присутствие NH_4^+; б) проба на присутствие Fe^{2+} и Fe^{3+} (см. стр. 61). В случае отсутствия Fe^{2+} поступают по 3.</p>	
<p>2. Окисление Fe^{2+}. Если обнаружено присутствие ионов Fe^{2+}, то раствор сгущают выпариванием до объема 15—20 см³, прибавляют к нему 1 см³ концентрированной HNO_3 и кипятят (под тягой) в течение 5 минут до тех пор, пока проба на Fe^{2+} с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ не даст отрицательного результата.</p>	
<p>3. Осаждение Al^{3+} и Fe^{3+}. К раствору (после предварительного испытания на присутствие III группы) прибавляют 10 см³ 3-н. раствора NH_4Cl и, нагрев до кипения, прибавляют понемногу раствор аммиака, которого берут небольшой избыток. Всю массу нагревают на водяной бане до тех пор, пока запах аммиака будет лишь слабо чувствоваться. Проверив на полноту осаждения, фильтруют и осадок на фильтре промывают слабым раствором NH_4Cl.</p>	
<p>Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$</p>	<p>Фильтрат: II и I групп</p>
<p>4. Отделение $\text{Al}(\text{OH})_3$ от $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Осадок обрабатывают подогр. раств. KOH и фильтруют.</p>	
<p>Раствор Na_2AlO_3 и избыток NaOH</p>	<p>Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$</p>
<p>5. Открытие Al^{3+}. Раствор нейтрализуют HCl, прибавляют аммиак и кипятят. Образование осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ свидетельствует о присутствии Al.</p>	<p>6. Проверочная реакция на Fe^{3+}. Осадок растворяют в нескольких каплях HCl и продолжают реакцию с KCNS или $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$</p>
<p>7. Открытие катионов I и II групп. Раствор выпаривают, сухой остаток нагревают, часто помешивая палочкой, для удаления аммонийных солей. (Большой избыток солей аммония вредит полноте осаждения катионов II группы). Растворяют остаток в небольшом количестве воды, подкисленной HCl, и, нейтрализовав аммиаком, исследуют на присутствие II и I групп (см. таблицу 5).</p>	

УДЕЛЬНЫЙ ВЕС И КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ.

Удельный вес	Граусы Боме	% H_2SO_4	$\frac{2}{n}$ H_2SO_4 в n раств.	Удельный вес	Граусы Боме	% H_2SO_4	$\frac{2}{n}$ H_2SO_4 в n раств.	Удельный вес	Граусы Боме	% H_2SO_4	$\frac{2}{n}$ H_2SO_4 в n раств.	Удельный вес	Граусы Боме	% H_2SO_4	$\frac{2}{n}$ H_2SO_4 в n раств.
1,000	0	0,09	001	1,245	28,4	32,86	409	1,490	47,4	58,74	876	1,735	61,1	80,24	1392
1,005	0,7	0,95	009	1,250	28,8	33,43	418	1,495	47,8	59,22	885	1,740	61,4	80,68	1404
1,010	1,4	1,57	016	1,255	29,3	34,00	426	1,500	48,1	59,70	896	1,745	61,6	81,12	1416
1,015	2,1	2,30	023	1,260	29,7	34,57	435	1,505	48,4	60,18	906	1,750	61,8	81,56	1427
1,020	2,7	3,03	031	1,265	30,2	35,14	444	1,510	48,7	60,65	916	1,755	62,1	82,00	1439
1,025	3,4	3,76	039	1,270	30,6	35,71	454	1,515	49,0	61,12	926	1,760	62,3	82,44	1451
1,030	4,1	4,49	046	1,275	31,1	36,29	462	1,520	49,4	61,59	936	1,765	62,5	83,01	1465
1,035	4,7	5,23	054	1,280	31,5	36,87	472	1,525	49,7	62,06	946	1,770	62,8	83,51	1478
1,040	5,4	5,96	062	1,285	32,0	37,45	481	1,530	50,0	62,53	957	1,775	63,0	84,02	1491
1,045	6,0	6,67	071	1,290	32,4	38,03	490	1,535	50,3	63,00	967	1,780	63,2	84,50	1504
1,050	6,7	7,37	077	1,295	32,8	38,61	500	1,540	50,6	63,48	977	1,785	63,5	85,10	1519
1,055	7,4	8,07	085	1,300	33,3	39,19	510	1,545	50,9	63,85	987	1,790	63,7	85,70	1534
1,060	8,0	8,77	093	1,305	33,7	39,77	519	1,550	51,2	64,26	996	1,795	64,0	86,30	1549
1,065	8,7	9,46	102	1,310	34,2	40,35	529	1,555	51,5	64,67	1006	1,800	64,2	86,92	1564
1,070	9,4	10,19	109	1,315	34,6	40,93	538	1,560	51,8	65,20	1017	1,805	64,4	87,60	1581
1,075	10,0	10,90	117	1,320	35,0	41,50	548	1,565	52,1	65,65	1027	1,810	64,6	88,30	1598
1,080	10,6	11,60	125	1,325	35,4	42,08	557	1,570	52,4	66,09	1038	1,815	64,8	89,16	1618
1,085	11,2	12,30	133	1,330	35,8	42,66	567	1,575	52,7	66,53	1048	1,820	65,0	90,05	1639
1,090	11,9	12,99	142	1,335	36,2	43,20	577	1,580	53,0	66,95	1058	1,821	...	90,20	1643

1,095	12,4	13,67	150	1,340	36,6	43,74	586	1,585	53,3	67,40	1068	1,822	65,1	90,40	1647
1,100	13,0	14,35	158	1,345	37,0	44,28	596	1,590	53,6	67,83	1078	1,823	...	90,60	1651
1,105	13,6	15,03	166	1,350	37,4	44,82	605	1,595	53,9	68,26	1089	1,824	65,2	90,80	1656
1,110	14,2	15,71	175	1,355	37,8	45,35	614	1,600	54,1	68,70	1099	1,825	...	91,00	1661
1,115	14,9	16,36	183	1,360	38,2	45,88	624	1,605	54,4	69,13	1110	1,826	65,3	91,25	1666
1,120	15,4	17,01	191	1,365	38,6	46,41	633	1,610	54,7	69,56	1120	1,827	...	91,50	1671
1,125	16,0	17,66	199	1,370	39,0	46,94	643	1,615	55,0	70,00	1131	1,828	65,4	91,70	1676
1,130	16,4	18,31	207	1,375	39,4	47,47	653	1,620	55,2	70,42	1141	1,829	...	91,90	1681
1,135	17,1	18,96	215	1,380	39,8	48,00	662	1,625	55,5	70,85	1151	1,830	...	92,10	1685
1,140	17,7	19,61	223	1,385	40,1	48,53	672	1,630	55,8	71,27	1162	1,831	65,5	92,43	1692
1,145	18,3	20,26	231	1,390	40,5	49,06	682	1,635	56,0	71,70	1172	1,832	...	92,70	1698
1,150	18,8	20,91	239	1,395	40,8	49,59	692	1,640	56,3	72,12	1182	1,833	65,6	92,97	1704
1,155	19,3	21,55	248	1,400	41,2	50,11	702	1,645	56,6	72,55	1193	1,834	...	93,25	1710
1,160	19,8	22,19	257	1,405	41,6	50,63	711	1,650	56,9	72,96	1204	1,835	65,7	93,56	1717
1,165	20,3	22,83	266	1,410	42,0	51,15	721	1,655	57,1	73,40	1215	1,836	...	93,80	1722
1,170	20,9	23,47	275	1,415	42,3	51,66	730	1,660	57,4	73,81	1225	1,837	...	94,25	1728
1,175	21,4	24,12	283	1,420	42,7	52,15	740	1,665	57,7	74,24	1236	1,838	65,8	94,60	1739
1,180	22,0	24,76	292	1,425	43,1	52,63	750	1,670	57,9	74,66	1246	1,839	...	95,00	1748
1,185	22,5	25,40	301	1,430	43,4	53,11	759	1,675	58,2	75,08	1259	1,840	65,9	95,60	1759
1,190	23,0	26,04	310	1,435	43,8	53,59	769	1,680	58,4	75,50	1268	1,8405	...	95,95	1765
1,195	23,5	26,68	319	1,440	44,1	54,07	779	1,685	58,7	75,91	1278	1,8410	...	96,38	1774
1,200	24,0	27,32	328	1,445	44,4	54,55	789	1,690	58,9	76,38	1289	1,8415	...	97,35	1792
1,205	24,5	27,95	337	1,450	44,8	55,03	798	1,695	59,2	76,76	1301	1,8410	...	98,20	1808
1,210	25,0	28,53	346	1,455	45,1	55,50	808	1,700	59,5	77,17	1312	1,8405	...	98,52	1814
1,215	25,5	29,21	355	1,460	45,4	55,93	817	1,705	59,7	77,60	1323	1,8400	...	98,72	1816
1,220	26,0	29,84	364	1,465	45,8	56,43	827	1,710	60,0	78,04	1334	1,8395	...	98,77	1817
1,225	26,4	30,48	373	1,470	46,1	56,90	837	1,715	60,2	78,48	1346	1,8390	...	99,12	1823
1,230	26,9	31,11	382	1,475	46,4	57,37	846	1,720	60,4	78,92	1357	1,8395	...	99,31	1826
1,235	27,4	31,70	391	1,480	46,8	57,83	856	1,725	60,6	79,36	1369	—	—	—	—
1,240	27,9	32,28	400	1,485	47,1	58,28	865	1,730	60,9	79,80	1381	—	—	—	—

Таблица 8.

УДЕЛЬНЫЙ ВЕС И КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ.

Удельный вес	Градусы Бомэ	% HCl	Граммы HCl в литре раствора	Удельный вес	Градусы Бомэ	% HCl	Граммы HCl в литре раствора
1,000	0,0	0,16	1,6	1,120	15,4	23,82	267
1,005	0,7	1,15	12	1,125	16,0	24,78	279
1,010	1,4	2,14	22	1,130	16,5	25,75	291
1,015	2,1	3,12	32	1,135	17,1	26,70	302
1,020	2,7	4,13	42	1,140	17,7	27,66	315
1,025	3,4	5,15	53	1,142	18,0	28,14	321
1,030	4,1	6,15	63	1,145	18,3	28,61	328
1,035	4,7	7,15	74	1,150	18,8	29,57	340
1,040	5,4	8,16	85	1,152	19,0	29,95	345
1,045	6,0	9,16	96	1,155	19,3	30,55	353
1,050	6,7	10,17	107	1,160	19,8	31,52	366
1,055	7,4	11,18	118	1,163	20,0	32,10	373
1,060	8,0	12,19	129	1,165	20,3	32,49	379
1,065	8,7	13,19	140	1,170	20,9	33,46	391
1,070	9,4	14,17	152	1,171	21,0	33,65	394
1,075	10,0	15,16	163	1,175	21,4	34,42	404
1,080	10,6	16,15	174	1,180	22,0	35,39	418
1,085	11,2	17,13	186	1,185	22,5	36,31	430
1,090	11,9	18,11	197	1,190	23,0	37,23	443
1,095	12,4	19,06	209	1,195	23,5	38,16	456
1,100	13,0	20,01	220	1,200	24,0	39,11	469
1,105	13,6	20,97	232	—	—	—	—
1,110	14,2	21,92	243	—	—	—	—
1,115	14,9	22,86	255	—	—	—	—

ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ.

1. 480 $см^3$. 3. 0,1-н. р. \times 1,056. 5. 300 $см^3$.
 2. 0,1-н. р. \times 1,04. 4. 0,1025. 6. 1-н. р. \times 1,04.
7. Раствор NaOH имеет титр больше, чем децинормальный раствор, раствор KOH — меньше.
8. Объем полученного раствора — 1,5 литра. В нем 0,9 граммэквивалента OH' из NaOH и 0,3 гр.-экв. OH' из KOH, всего 1,2 гр.-экв.
 Концентрация щелочи — 0,8-н.
9. В 5 литрах смешанного раствора содержится 2 граммэквивалента H' из HCl и 0,5 гр.-экв. H' из H_2SO_4 , всего 2,5 гр.-экв. Следовательно, концентрация кислоты — 0,5-н.
10. Концентрация $KMnO_4$ 0,1-н \times 1,1.

$$\text{Содержание } FeSO_4 = \frac{0,0152 \times 20 \times 1,1 \times 1000}{15,2} = 22 \text{ г.}$$

11. 0,006125 г.
12. Концентрация NaOH = 0,1-н \times 1,1. Раствор HNO_3 крепче в $\frac{24}{20}$ раза, следовательно, концентрация раствора HNO_3 = 0,1-н. \times 1,32.
13. В 20 $см^3$ раствора кислот содержится 10 $см^3$ 0,1-н HCl, по весу 0,0365 г. и 18 $см^3$ 0,1-н HNO_3 — 0,1134 г.
 В литре HNO_3 — 5,67 г и HCl — 1,825 г.
14. 1 $см^3$ 0,1-н. р. $KMnO_4$ титрует $Fe \frac{56}{10} : 1000 = 0,0056$.
 В руде 50% Fe.
15. 1 $см^3$ -н. р. $KMnO_4$ титрует

$$\frac{H_2C_2O_4}{2}, \text{ экв. } \frac{CaC_2O_4}{2}, \text{ экв. } \frac{CaCO_3}{2} = \frac{100}{2} : 1000 = 0,05 \text{ г.}$$

Содержание $CaCO_3$ 96,1%.

СОДЕРЖАНИЕ.

	Стр.		Стр.
Предисловие	3	3. Реакции ионов натрия	39
I. Реакции в растворах.		4. Реакции ионов калия	41
1. Концентрация растворов	5	5. Реакции ионов аммония	42
2. Нормальные растворы	7	6. Ход анализа смеси, содержащей ионы натрия, калия и аммония	44
3. Особенности растворов кислот, щелочей и солей	8	В. Катионы второй аналитической группы.	
4. Теория электролитической диссоциации	10	1. Групповой реактив на катионы кальция, стронция и бария	45
5. Объяснение свойств электролитов с точки зрения теории электролитической диссоциации	11	2. Реакции ионов бария	47
6. Свойства ионов	12	3. Реакции ионов стронция	49
7. Прогресс электролитической диссоциации с точки зрения учения о строении атомов	15	4. Реакции ионов кальция	50
8. Механизм электролиза	17	5. Ход анализа смеси катионов II группы	—
9. Вторичные явления при электролизе	18	6. Анализ смеси, содержащей катионы I и II групп	53
10. Степень диссоциации	19	Г. Катионы третьей аналитической группы.	
11. Степень диссоциации и активность электролитов	22	1. Реакции ионов алюминия	54
12. Ионные равновесия	23	2. Реакции трехвалентных ионов железа	56
13. Условия, при которых химические реакции между электролитами идут до конца	24	3. Реакции двухвалентных ионов железа	58
14. Гидролиз солей	26	4. Ход анализа смеси катионов алюминия, двухвалентного железа и трехвалентного железа	61
II. Примеры качественного анализа.		5. Ход анализа смеси, содержащей все три группы катионов	63
A. Анионы.		III. Примеры количественного анализа.	
1. Реакции анионов	30	1. Примеры расчетов	64
2. Реакции карбонат-иона	31	2. Измерительная посуда	66
3. Реакции сульфит-иона	33	3. Пользование приборами	—
4. Реакции сульфат-иона	35	4. Растворы, применяемые при объемном анализе	68
5. Реакции хлор-иона	—	5. Ацидиметрия и алкалиметрия	69
6. Открытие анионов	—	6. Оксидиметрия	74
Б. Катионы первой аналитической группы.		7. Метод осаждения	75
1. Принципы деления ионов на аналитические группы	38	Задачи для расчетов	78
2. Катионы натрия, калия и аммония	—	Таблицы	79
		Ответы и решения задач	87

Цена 1р. 25к.