

**Учреждение образования
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

Кафедра химии

ХИМИЯ

**Теоретический раздел
Лекция
Качественный и количественный анализ**

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

1. Введение. Методы качественного анализа

Аналитическая химия – это наука о методах качественного и количественного исследования состава веществ и смесей. Основной целью изучения её является овладение теоретическими основами и навыками аналитических операций, необходимых для анализа минеральных удобрений, пестицидов, почв, кормов и других объектов.

Химический анализ основан на фундаментальных законах общей химии. Поэтому, чтобы овладеть аналитическими методами, необходимо знать свойства водных растворов, закономерности образования осадков и коллоидных систем, реакции комплексообразования, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства веществ.

Аналитическая химия устанавливает, какие химические элементы, в какой форме и в каком количестве содержатся в изучаемом объекте. В соответствии с этими задачами в аналитической химии выделяют два больших раздела: качественный анализ и количественный анализ. Сначала устанавливают качественный состав вещества, а затем уже определяют точное содержание элементов теми или другими методами. В тех случаях, когда состав анализируемого материала приблизительно известен, сразу приступают к количественным измерениям.

Аналитическая химия занимает особое место в системе естественных наук. С ее помощью ученые накапливают и проверяют научные факты, устанавливают новые правила и законы. Аналитические исследования являются тем фундаментом, на котором строится здание современной химии. Химический анализ необходим для успешного развития таких наук, как биохимия растений и животных, химия космоса, геохимия, минералогия. С помощью методов аналитической химии было доказано, что Земля, Луна, Солнце и другие небесные тела состоят из одних и тех же химических элементов. Это свидетельствует о единстве Вселенной.

Для обнаружения и определения веществ проводят химические реакции в сухом виде или в растворе. Испытания *сухим способом* проводятся при высокой температуре (пирохимический метод) или при нормальных условиях (метод растирания порошков).

При пирохимическом методе исследуемое вещество на конце платиновой проволоки вносят в бесцветное пламя горелки. По окрашиванию пламени судят о наличии в пробе определённого иона. На практике получают перлы бурой: ушко платиновой проволоки нагревают и погружают в $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$, на образовавшийся перл наносят исследуемое вещество;

цвет перла после прокаливания укажет на наличие определенных элементов (марганец – фиолетовый, хром – зелёный).

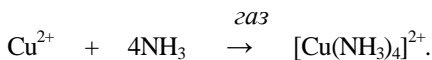
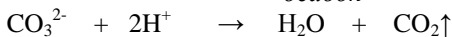
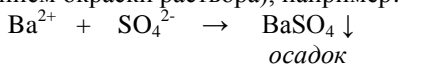
Метод растирания порошков основан на образовании окрашенных соединений в результате реакции между двумя твёрдыми веществами. Пример:



При растирании солей аммония с известью образуется аммиак, который определяют по запаху. Эти реакции применяются для предварительного испытания веществ.

Главную роль играют реакции, проводимые *мокрым путём*, происходящие между веществами в водных растворах. Вещество должно быть растворено в дистиллированной воде или кислотах. Происходят реакции ионного обмена.

Классический качественный анализ основан на применении качественных *аналитических реакций*, т.е. химических реакций, сопровождающихся определенным *внешним эффектом* (выпадением или растворением осадка, выделением газа, изменением окраски раствора), например:



Голубой раствор *Ярко-синий раствор*

2. Классификация методов

Методы анализа в зависимости от количества исследуемого вещества, объёма раствора и техники выполнения классифицируют по номенклатуре ИЮПАК:

Таблица 12.1 – Количественная классификация методов.

Название	Новое название	Масса и объём исследуемого вещества	
		г	мл
Макроанализ	Грам-метод	1 – 10	1 – 100
Полумикроанализ	Сантиграм-метод	0,05 – 0,5	1 – 10
Микроанализ	Миллиграм-метод	$10^{-6} - 10^{-3}$	$10^{-4} - 10^{-1}$
Ультрамикроанализ	Микрограм-метод	$10^{-9} - 10^{-6}$	$10^{-6} - 10^{-4}$
Субмикроанализ	Нанограм-метод	$10^{-12} - 10^{-9}$	$10^{-10} - 10^{-7}$
Субультрамикроанализ	Пикограм-метод	10^{-12}	10^{-10}

Метод анализа выбирают в зависимости от предполагаемого содержания вещества и от предела обнаружения применяемой реакции. В настоящее время при изучении качественного химического анализа в учебных лабораториях применяется полумикроанализ.

3. Характеристика аналитических реакций. Дробный и систематический методы анализа

Важными характеристиками аналитических реакций являются их чувствительность и специфичность.

Чувствительность реакции характеризуется минимальным количеством определяемого компонента или минимальной его концентрацией в растворе, при которых с помощью данного реагента этот компонент может быть обнаружен.

Предельная концентрация C_{\min} – это минимальная концентрация вещества в растворе, при которой данная реакция еще дает положительный результат.

Предельное разбавление G – величина, обратная предельной концентрации. Предельную концентрацию выражают отношением $1:G$, которое показывает, в какой массе растворителя должна содержаться одна массовая часть вещества, чтобы внешний эффект был еще заметен. Например, для реакции Cu^{2+} с аммиаком предельное разбавление равно 250 000 и предельная концентрация 1:250 000, что означает возможность открыть ионы меди в растворе, содержащем 1 г Cu^{2+} в 250 000 г воды. Реакция считается тем чувствительнее, чем больше предельное разбавление.

Чувствительность реакции зависит от многих условий: кислотности среды, температуры, ионной силы раствора и других, поэтому каждую аналитическую реакцию следует проводить в строго определенных условиях. Если не соблюдать требуемых условий, то реакция может или совсем не пойти, или пойти в нежелательном направлении.

Аналитическая реакция, свойственная только данному иону, называется **специфической реакцией**. Это, например, реакция обнаружения иона NH_4^+ действием щелочи в газовой камере, синее окрашивание крахмала при действии йода и некоторые другие реакции. При наличии специфических реакций можно было бы открыть любой ион непосредственно в пробе исследуемой смеси, независимо от присутствия в ней других ионов. Открытие ионов специфическими реакциями в отдельных пробах всего исследуемого раствора в произвольно выбранной последовательности называется **дробным анализом**.

Отсутствие специфических реакций для большинства ионов делает невозможным проведение качественного анализа сложных смесей дробным

методом. Для таких случаев разработан *систематический анализ*. Он состоит в том, что смесь ионов с помощью особых групповых реагентов предварительно разделяют на отдельные группы. Из этих групп каждый ион выделяют в строго определенной последовательности, а потом уже открывают характерной для него аналитической реакцией.

Реактивы, позволяющие в определенных условиях разделять ионы на аналитические группы, называются *групповыми реагентами (реактивами)*. В основе использования групповых реагентов лежит избирательность их действия. В отличие от специфических *избирательные (или селективные) реакции* проходят с несколькими ионами или веществами. Например, Cl^- – ионы образуют осадки с катионами Ag^+ , Hg_2^{2+} и Pb^{2+} , следовательно, эта реакция является селективной для указанных ионов, а соляная кислота HCl может использоваться в качестве группового реагента аналитической группы, включающей эти катионы.

Применение групповых реагентов представляет большие удобства при исследовании состава сложных смесей, так как при этом сложная задача анализа распадается на ряд более простых. Если же какая-либо группа полностью отсутствует, ее групповой реагент не даст с анализируемым раствором ожидаемого осадка.

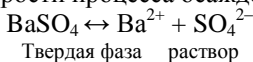
4. Гетерогенные равновесия и процессы

Гетерогенными называются такие системы, которые состоят из нескольких фаз и имеют реальную физическую границу раздела. Фаза – это часть системы с одинаковыми химическими и физико-химическими свойствами. Межфазные процессы заканчиваются установлением гетерогенных динамических равновесий. Например, минеральные компоненты костной и зубной ткани, основу которых составляет гидроксофосфат кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, находятся в состоянии химического равновесия с ионами кальция и фосфата плазмы крови. Смещение этого равновесия под влиянием разнообразных факторов может привести к развитию патологических состояний.

В аналитической химии существует ряд гетерогенных процессов, которые сопровождаются выпадением или растворением осадков. Знание общих закономерностей установления и смещения гетерогенного равновесия в системе осадок \leftrightarrow раствор позволяет управлять процессами разделения, растворения и определения веществ.

Константа растворимости (ПР). Рассмотрим процессы, возникающие при взаимодействии малорастворимого, но сильного электролита BaSO_4 с водой. Под действием диполей воды ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} из кристаллической решетки будут переходить в жидкую фазу. Одновременно с этим процессом под влиянием электростатического поля кристаллической решетки часть

ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} вновь будет осаждаться. При данной температуре в гетерогенной системе, наконец, установится равновесие: скорость процесса растворения (v_1) будет равна скорости процесса осаждения (v_2), т.е. $v_1 = v_2$:



Раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой $BaSO_4$, называется **насыщенным** относительно сульфата бария.

Насыщенный раствор представляет собой равновесную гетерогенную систему, которая характеризуется константой химического равновесия:

$$K_{x.p.} = \frac{a(Ba^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-})}{a(BaSO_4)}$$

где: $a(Ba^{2+})$ – активность ионов бария; $a(SO_4^{2-})$ – активность сульфат-ионов; $a(BaSO_4)$ – активность сульфата бария.

Знаменатель этой дроби – активность кристаллического $BaSO_4$ – является постоянной величиной, равной единице. Произведение двух констант дает новую постоянную величину, которую называют **термодинамической константой растворимости** обозначают K_s^0 :

$$K_s^0 = a(Ba^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-}).$$

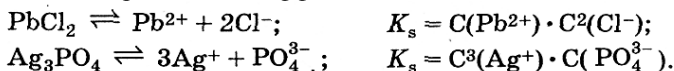
Эту величину раньше называли произведением растворимости и обозначали ПР. Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита произведение равновесных активностей его ионов есть величина постоянная при данной температуре.

Если принять, что в насыщенном растворе малорастворимого электролита коэффициент активности $f \approx 1$, то активность ионов в таком случае можно заменить их концентрациям, так как $a(X) = f(X) \cdot C(X)$. Термодинамическая константа растворимости K_s^0 перейдет в **концентрационную константу растворимости K_s** :

$$K_s = C(Ba^{2+}) \cdot C(SO_4^{2-}),$$

где $C(Ba^{2+})$ и $C(SO_4^{2-})$ – равновесные концентрации ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} (моль/л) в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита сульфата бария. Для упрощения расчетов обычно пользуются концентрационной константой растворимости K_s , принимая $f(X) = 1$.

Если малорастворимый сильный электролит образует при диссоциации несколько ионов, то в выражение K_s (или K_s^0) входят соответствующие степени, равные стехиометрическим коэффициентам:



В общем виде значение концентрационной константы растворимости для электролита $A_m B_n$ имеет вид

$$K_s = C^m(A^{n+}) \cdot C^n(B^{m-}).$$

Величиной K_s принято пользоваться только в отношении электролитов, растворимость которых в воде не превышает 0,01 моль/л.

Взаимосвязь между растворимостью и константой растворимости. Количественно растворимость различных веществ выражается концентрацией насыщенных растворов. Растворимость данного вещества равна его молярной концентрации в насыщенном растворе (молярная растворимость вещества): S моль/л. **Растворимость** часто выражают в граммах растворенного вещества на **100 г** или на **1000 г растворителя**.

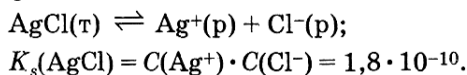
Важное значение при образовании осадков имеет растворимость данных соединений, в виде которых осаждаются определяемый ион. Чем менее растворимо соединение, тем более полно осаждается ион. Например, ионы Pb^{2+} могут осаждаться в виде хлорида, сульфата и сульфида свинца. Растворимость (S) и константы растворимости (K_s) этих соединений имеют следующие значения:

$PbCl_2$	$PbSO_4$	PbS
$K_s, 1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-27}$
$S, \text{ моль/л}$	$0,4 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-14}$	

Сравнение величин K_s и S показывает, что наиболее растворимым соединением является хлорид свинца, менее растворимым сульфид свинца. **Осаждение считается практически полным, когда остаточная концентрация осаждаемого иона в растворе меньше, чем 10^{-6} моль/л.** По приведенным в таблице данным видно, что этому условию соответствует только сульфид свинца. Значит, ионы свинца осаждаются практически полно в виде сульфида свинца. В остальных приведенных примерах происходит егонеполное осаждение.

Связь между величиной K_s и растворимостью зависит от числа ионов, на которые распадается малорастворимый сильный электролит в растворе. Рассмотрим несколько примеров расчета молярной растворимости малорастворимого сильного электролита по величине его K_s , при условии $K_s^0 = K_s$.

Бинарный электролит:



В состоянии равновесия в соответствии с уравнением реакции

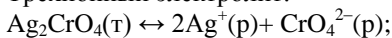
$$C(Ag^+) = C(Cl^-) = S(AgCl).$$

Выразим величину K_s соли через значение ее растворимости:

$$K_s(AgCl) = S^2(AgCl), \text{ следовательно,}$$

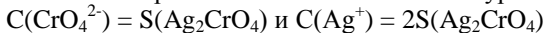
$$S(\text{AgCl}) = \sqrt{K_s(\text{AgCl})} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

Трехионный электролит:



$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = C^2(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{CrO}_4^{2-}) = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

В состоянии равновесия в соответствии с уравнением реакции



Выразим величину K_s соли через значение ее растворимости:

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2(S^2) \cdot S = 4S^3(\text{Ag}_2\text{CrO}_4), \text{ следовательно}$$

$$S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 3\sqrt{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/4} = 3\sqrt{1,1 \cdot 10^{-12} / 4} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

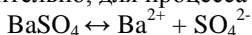
В общем виде зависимость между K_s и S малорастворимого сильного электролита типа

$A_m B_n$ выражается следующим уравнением:

$$S(A_m B_n) = \sqrt[m+n]{K_s(A_m B_n) / m^m n^n}$$

5. Условия образования осадков

Зная концентрации ионов в растворе, можно прогнозировать направление гетерогенного процесса. Если произведение концентрации ионов, образующих малорастворимый сильный электролит, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, будет больше K_s , то произойдет образование твердой фазы, т.е. осадка. Действительно, для процесса



произойдет образование осадка, если $C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) > K_s$, так как раствор становится пересыщенным. Если же $C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) < K_s$, то раствор является ненасыщенным и осадок не образуется. Образование осадков связано с процессом укрупнения частиц, с образованием кристаллической решетки вещества.

Процесс образования осадка можно разделить на три основные стадии:

- 1) возникновение зародышей кристаллизации;
- 2) рост кристаллов из зародышей;
- 3) агрегация кристаллов с образованием поликристаллического осадка.

Эти стадии протекают с разной скоростью. Третья стадия может требовать для своего завершения нескольких часов, а то и суток. Это обстоятельство объясняет, почему в некоторых случаях осадок $A_r B_n$ образуется не сразу, хотя достигается условие $C^r(A^{r+}) \cdot C^n(B^{n-}) > K_s$. Когда произведение $C^m(A^{m+}) \cdot C^n(B^{n-})$ будет равным K_s , выпадение осадка прекратится. Раствор станет насыщенным. Для того чтобы вызвать возникновение зародышей кристаллизации, потирают внутренние стенки пробирки стеклянной палочкой.

Так поступают, например, при обнаружении ионов натрия Na^+ с помощью гексагидроксостибиата (V) калия.

Повышение температуры увеличивает растворимость солей, а вместе с тем и константу растворимости. Поэтому осаждение из растворов проводят при комнатной температуре. Иногда осаждение проводят из подогретых растворов. При медленном охлаждении такого раствора происходит постепенный переход осадка из аморфного состояния в кристаллическое, что позволяет предотвратить образование коллоидных растворов.

Растворимость осадков может увеличиваться в присутствии посторонних электролитов, не имеющих одноименного иона в составе осадка. Например, если к осадку AgCl добавить раствор нитрата натрия, то ионы Ag^+ и Cl^- окружаются оболочками из ионов Na^+ и NO_3^- . Это мешает взаимодействию ионов Ag^+ и Cl^- и полному осаждению хлорида серебра. Происходит уменьшение активности Ag^+ и Cl^- , вследствие чего произведение их активных концентраций уменьшается и наблюдается растворение осадка. Наблюдаемое явление называется *солевым эффектом*.

Зная объем и концентрацию смешиваемых растворов, можно определить, будет ли выпадать осадок образующейся соли.

Задача. Образуется ли осадок карбоната кальция CaCO_3 при смешивании равных объемов 0,02М растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 ?

Решение. $K_s(\text{CaCO}_3) = 5 \cdot 10^{-9}$. После смешивания растворов концентрация каждого из ионов стала в 2 раза меньше первоначальной, т.е. 0,01 моль/л, так как во столько же раз уменьшается концентрация каждой соли. Поэтому произведение концентрации ионов соли CaCO_3 будет равно: $C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) = 0,01 \cdot 0,01 = 1 \cdot 10^{-4}$. Полученное значение больше константы растворимости $K_s(\text{CaCO}_3)$ и поэтому осадок образуется.

Задача. Насыщенный раствор сульфата кальция смешали с вдвое большим объемом раствора оксалата натрия с концентрацией 0,1 моль/л. Образуется ли осадок?

Решение. Запишем уравнение реакции, при протекании которой образуется осадок оксалата кальция: $\text{CaSO}_4 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \leftrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{SO}_4^{2-}$

Осадок образуется, если выполняется термодинамическое условие:

$$P_c > K_s \text{ или } c(\text{Ca}^{2+})c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4).$$

Концентрация оксалат-ионов известна по условию задачи. Концентрацию свободных ионов кальция находим из произведения растворимости (ПР) или константы растворимости K_s

$$C(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt{K_s(\text{CaSO}_4)}.$$

Следует учесть объемные соотношения смешиваемых растворов, так как при смешении растворов концентрация ионов меняется. При смешении исходных растворов концентрация ионов кальция уменьшается в три раза, а концентрация оксалат-ионов - в 1,5 раза. Тогда выражение для P_c принимает вид:

$$\sqrt{K_s(\text{CaSO}_4)/3 \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})/1,5}$$

Вычислим P_c , подставляя значение $K_s(\text{CaSO}_4)$ (PP)= $2,5 \cdot 10^{-5}$ и концентрацию оксалат-ионов, численно равную концентрации оксалата натрия:

$$\sqrt{(2,5 \cdot 10^{-5})/3 \cdot 0,1/1,5} = 1,1 \cdot 10^{-4}$$

Сравним полученное значение P_c с табличным значением $K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$:

$1,1 \cdot 10^{-4} > 2,3 \cdot 10^{-9}$ т.е. соблюдается условие $P_c > K_s$, а это означает, что осадок должен образоваться.

Ответ: осадок образуется.

6. Аналитическая классификация ионов

В основу классификации ионов в аналитической химии положено различие в растворимости образуемых ими солей и гидроксидов, что позволяет отделять или различать одни группы от других. Существует аналитическая классификация катионов и аналитическая классификация анионов.

Для определения катионов применяют разные системы группового разделения ионов: кислотно-основная, сероводородная, аммиачно-фосфатная и др. Каждая из этих систем имеет свои преимущества и недостатки. В каждом конкретном случае используют метод, наиболее подходящий для анализируемой смеси катионов. Классический систематический метод качественного анализа катионов основан на сульфидной классификации катионов, которая базируется на положении катионов в периодической системе и различной растворимости их сульфидов, хлоридов, карбонатов, гидроксидов в воде.

Таблица 12.2 – Сульфидная классификация катионов

Группа катионов	Характеристика группы	Катионы	Групповой реагент
I	Сульфиды и карбонаты растворимы в воде.	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	нет
II	Сульфиды растворимы в воде, карбонаты – нет	$\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
III	Сульфиды или гидроксиды растворимы в разбавленных кислотах	гидроксиды амфотерные.	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$
		гидроксиды неамфотерные.	$\text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$
IV	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах.	Сульфиды нерастворимы в Na_2S	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Hg}^{2+}$
		Сульфиды растворимы в Na_2S	$\text{As}(\text{III}, \text{V}), \text{Sb}(\text{III}, \text{V}), \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}(\text{IV}), \text{Hg}^{2+}$
V	Хлориды нерастворимы в воде	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	H_2S в присутствии HCl

Основным недостатком сероводородного метода является необходимость работы с сероводородом, что требует хорошей вентиляции из-за его токсичности; склонность к образованию коллоидных сульфидных осадков, в результате чего нарушается разделение катионов на группы.

Кислотно-основной метод анализа катионов основан на различной растворимости в воде хлоридов, сульфатов, гидроксидов, а также растворимости последних в избытке раствора NaOH или в водном растворе аммиака. В этом методе катионы классифицируют на шесть групп.

Таблица 12.3 – Кислотно-основная классификация катионов

Группа катионов	Характеристика группы	Катионы	Групповой реагент
I	-	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Нет
II	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных растворах кислот	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	HCl
III	Сульфаты нерастворимы в воде и разбавленных растворах кислот	$\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$	H_2SO_4
IV	Гидроксиды растворимы в избытке гидроксида натрия	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$	NaOH(изб)
V	Гидроксиды нерастворимы в избытке гидроксида натрия и аммиака	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	NaOH
VI	Гидроксиды нерастворимы в NaOH, но растворимы в избытке аммиака	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	Водный раствор аммиака

В кислотно-основной системе при разделении катионов на группы необходимо учитывать концентрации определяемых ионов.

Анионы в основном образуют *p*-элементы и некоторые *d*-элементы, которые имеют переменные степени окисления и способны образовывать анионы с разными окислительно-восстановительными свойствами. В анионах-окислителях (NO_3^- , MnO_4^- , CrO_4^{2-}) кислотообразующий элемент имеет высшую степень окисления, а в ионах-восстановителях (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) – низшую или промежуточную степени окисления.

Классификация анионов основывается в большинстве случаев на растворимости солей бария и серебра соответствующих кислот. В отличие от катионов анионы в большинстве случаев не мешают открытию друг друга. По этой причине анионы обнаруживают дробным методом в отдельных порциях раствора.

Таблица 12.4 – Классификация анионов

Группа анионов	Характеристика группы	Анионы	Групповой реагент
I	Соли бария труднорастворимы в воде	$\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SiO}_3^{2-}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{BO}_2^-, \text{B}_2\text{O}_7^{2-}$	BaCl_2 в нейтральной и слабощелочной среде
II	Соли серебра труднорастворимы в воде и разбавленной HNO_3	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{S}^{2-}, \text{SCN}^-$	AgNO_3 в присутствии HNO_3
III	Соли бария и серебра растворимы в воде	$\text{NO}_3^-, \text{MnO}_4^-, \text{NO}_2^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$	нет

Если в ходе анализа смеси катионов групповые реагенты служат для последовательного отделения групп, то при анализе смеси анионов они используются для предварительного обнаружения той или иной группы. что значительно упрощает работу по проведению качественного анализа.

Таким образом, зная аналитическую классификацию катионов и анионов, а также качественные реакции ионов, владея методиками проведения качественного анализа, можно определить присутствие в анализируемом образце конкретного иона. Изучение качественного анализа и выполнение будущим специалистом самостоятельного исследования состава неизвестного вещества закладывает не только теоретические основы познания специальных дисциплин. связанных с выполнением анализов, но и способствует развитию научно-познавательного мышления и творческого подхода к своей биологической специальности сельскохозяйственного профиля.

Общая характеристика катионов 3-й группы. Разделение ее на подгруппы.

В сульфидной классификации из катионов 3-й группы обычно изучают $\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{F}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ и Co^{2+} , т. е. ионы, относительно устойчивые и широко распространенные при обычных условиях. Их сульфиды, в противоположность сульфидам катионов 1-й и 2-й групп, практически не растворимы в воде (Al_2S_3 и Cr_2S_3 , гидролизуясь, переходят в нерастворимые гидроксиды). Однако они растворяются в разбавленных кислотах, чем и отличаются от сульфидов катионов 4-й и 5-й групп. Групповым реагентом является сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, осаждающий $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ и Co^{2+} в виде сульфидов, а Al^{3+} и Cr^{3+} - в виде гидроксидов. Сероводород непригоден для этой цели: он образует в растворе настолько мало ионов S^{2-} , что произведения растворимости сульфидов 3-й группы (за исключением сульфида цинка ZnS) не достигаются. Использовать в качестве группового реагента сульфид натрия Na_2S или сульфид калия K_2S также нельзя; при этом мы ввели бы в раствор ионы Na^+ или K^+ .

Критерием для разделения катионов 3-й группы на подгруппы является отношение их к действию NH_4OH в присутствии хлорида аммония, подавляющего диссоциацию основания. При этих условиях превышенными оказываются только произведения растворимости гидроксидов алюминия, хрома

(III) и железа (III), которые и выпадают в осадок. Другие катионы 3-й группы остаются в растворе. Поэтому 3-ю группу подразделяют следующим образом: 1-я подгруппа – катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , осаждаемые гидроксидом аммония в присутствии солей аммония; 2-я подгруппа – катионы Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , не осаждаемые таким способом.

Соли катионов 3-й группы, образованные сильными кислотами, имеют в растворах кислую реакцию. Соли алюминия и хрома, образованные слабыми кислотами, гидролизуются практически полностью. Кроме сульфидов, у катионов этой группы не растворимы в воде фосфаты и карбонаты.

Все катионы 3-й группы имеют агробиологическое значение. Кислые подзолистые почвы с pH ниже 5-5,5 содержат значительные количества Al^{3+} в подвижном состоянии. Многие культуры плохо развиваются на таких почвах из-за повышенной кислотности и отчасти из-за ядовитости алюминия. При гидролизе солей, образованных Al^{3+} и сильными кислотами, повышается концентрация ионов H^+ в почвенном растворе. Соли алюминия применяют для очистки природных вод. Если прибавить к воде сульфат алюминия и немного $Ca(OH)_2$, то получается гидроксид алюминия, который, коагулируя, увлекает с собой на дно отстойника взвешенные частицы.

Органические соединения железа содержатся в тканях всех растений и животных. Входя в состав гемоглобина крови, оно участвует в связывании молекулярного кислорода и в доставке его клеткам. Недостаток железа в почве вызывает у растений так называемый хлороз, т. е. отсутствие зеленой окраски из-за пониженного содержания хлорофилла. Избыток железа в почве также вреден для растений. Марганец, цинк, никель, кобальт и хром – микроэлементы, так как необходимы растениям (и животным) в ничтожно малых количествах. При недостатке марганца в почве у злаков и других культур возникают различные, заболевания, снижается урожайность. Все эти нежелательные явления устраняют внесением в почву марганцевых микроудобрений. При недостатке цинка в организме растений ухудшается образование хлорофилла, витаминов, ростовых веществ (ауксинов). Эти болезни излечиваются при подкормке растений солями цинка. В ветеринарии цинксодержащие мази применяют как накожные средства.

Недостаток кобальта в почвах отрицательно сказывается на росте зерновых культур, сахарной свеклы, клевера, льна. Пониженное содержание его в кормах ухудшает состояние крупного рогатого скота и овец. Добавление солей кобальта в рационы увеличивает количество гемоглобина в крови и витаминов в тканях животных. Значение никеля и хрома для растений и животных менее изучено.

Таким образом, обнаружение и количественное определение катионов 3-й группы связано главным образом с анализом почв, микроудобрений, растительного и животного материала.

7. Количественный анализ

Количественный анализ – совокупность химических, физико-химических и физических методов определения количественного соотношения компонентов, входящих в состав анализируемого вещества. Наряду с качественным анализом количественный анализ является одним из основных разделов аналитической химии. По количеству вещества, взятого для анализа, различают макро-, полумикро-, микро- и ульт-рамикрометоды количественного анализа. В макрометодах масса пробы составляет обычно >100 мг, объём раствора >10 мл; в ультрамикрометодах – соответственно $1\cdot 10^{-1}$ мг и $10^{-3}\text{--}10^{-6}$ мл

В зависимости от объекта исследования различают неорганический и органический количественный анализ, разделяемый, в свою очередь, на элементный, функциональный и молекулярный анализ.

Количественный анализ предназначен для установления количественного состава компонентов в анализируемой пробе. Ему предшествует качественный анализ. Количественный анализ бывает трех видов: полный, частичный, общий. При полном количественном анализе устанавливается полный количественный состав всех компонентов, присутствующих в анализируемой пробе. При выполнении частичного анализа определяется содержание лишь заданных компонентов. Общий анализ устанавливает содержание каждого элемента в анализируемом образце независимо от того, в состав каких соединений они входят. Такой анализ обычно называют элементным.

Методы количественного анализа можно разделить на три большие группы: химические, физические, физико-химические.

Химические методы основаны на использовании количественно протекающих, различных по типу химических реакций: обменных, осадительных, окислительно-восстановительных и реакций комплексообразования. К химическим относятся гравиметрический и титриметрический (объемный) методы анализа.

Гравиметрический метод анализа основан на измерении массы определяемого компонента после его выделения в виде гравиметрической формы.

Титриметрический метод анализа основан на введении в точно измеренный объем раствора анализируемого вещества точно отмеренного объема раствора известной концентрации – титранта.

Инструментальные методы анализа, можно разделить на три большие группы: *оптические, электрохимические, хроматографические*.

Гравиметрия (весовой анализ) – метод количественного анализа в аналитической химии, который основан на изменении массы определяемого компонента, выделенном в виде веществ определённого состава. Вещества, находящиеся в растворе, действием реагентов переводят в нерастворимые осадки и взвешивают после проведения соответствующих операций (филь-

трования, промывания, высушивания, прокаливания). Газы с помощью, адсорбции переводятся в твердую фазу;

Объёмный анализ – совокупность методов химического количественного анализа, основанных на измерении объёмов для установления концентрации (содержания) определяемого вещества. К объёмным методам анализа относят распространённые в лабораторной практике различные варианты титриметрического анализа (Титриметрический анализ), основанного на измерении объёма израсходованного раствора реагента известной концентрации, необходимого для достижения точки эквивалентности. Иногда титриметрические методы не совсем точно отождествляют с объёмными методами. К объёмным методам относят также многие методы газового анализа (Газовый анализ), когда при выполнении определения измеряют объём какого-либо поглотившегося или выделившегося газа. Имеются методы, основанные на измерении объёма осадков, например количество серы в чугуне можно определять по объёму осадка сульфата бария в градуированной центрифужной пробирке. Количеству вещества определяют по объёму полученного осадка в ультрамикрхимическом анализе (См. Ультрамикрхимический анализ), когда взвешивание затруднено или невозможно.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: Учеб.пособие/ Е. В. Барковский. – Мн.: Высш. шк., 2004. – 351 с.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб.пос./ Е. В. Барковский, С. В. Ткачев и др. – М.: Высш. шк., 1997. –126 с.
4. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.– М.:ООО«Издательство Астрель»,2004.–383с
5. Ким, А.М. Органическая химия: Учеб.пособие/ А. М. Ким. – 3-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
6. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
7. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
8. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
9. ХИМИЯ. Неорганическая химия:Учебно-методический комплекс: О. В. Поддубная, И.В. Ковалева. – Горки: БГСХА, 2010. – 169 с.
10. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
11. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб.пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

Дополнительная:

1. Алешин, В.А. Практикум по неорганической химии/ В.А. Алешин[и др.] –М.: Издат. Центр "академия", 2004. – 384 с.
2. Волков А.И.Метод молекулярных орбиталей: Учеб.пособие / А.И. Волков. – Минск : Новое знание, 2006. – 133 с.
3. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб.пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Выш. шк., 2003. – 96 с.
4. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.
5. Жарский, И. М.Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб.пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
6. Зайцев, О. С. Исследовательский практикум по общей химия: Учеб.пособие. / О. С. Зайцев. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 480 с.
7. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для вузов/ Ю.А. Ершов, В.А. Попков и др. 6-е изд.,стер. М.: Высш. шк., 2007. – 560с.
- 8.Практикум по общей и биоорганической химии: Учеб.пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
- 9.Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
10. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

Составители

Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна
Мохова Елена Владимировна