

Масштабы выполнения анализа

Название методов		Количество вещества	исследуемого
старое	новое	г	мл
Макроанализ	Грамм-метод	1 - 10	10 - 100
Полумикроана лиз	Сантиграмм- метод	0,05 - 0,5	1 - 10
Микроанализ	Микроанализ Миллиграмм- метод	10^{-3} - 10^{-6}	10^{-1} - 10^{-4}
Ультрамикроа нализ	Микрограмм- метод	10^{-6} - 10^{-9}	10^{-4} - 10^{-6}

Реакции, которые сопровождаются внешним аналитическим эффектом :

Образование или растворение осадка

Например.



белый осадок

бесцветный раствор

Изменение цвета раствора или образование окрашенного соединения:

Например. Реакция окисления - восстановления



Бесцветный

кристаллы

розовый раствор

раствор

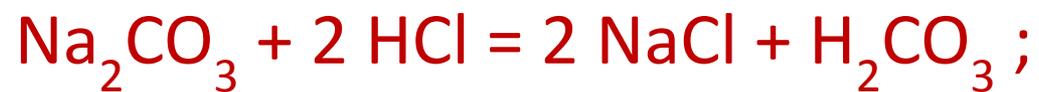
восстановитель

окислитель



Выделение газа

Например.



Частные, характерные аналитические реакции, при которых различные реагенты дают характерные аналитические эффекты с одним ионом.

Например.



Групповые (общие) аналитические реакции, при которых один групповой (общий) реагент образует характерный аналитический эффект с разными ионами. Групповыми реагентами могут быть кислоты - HCl , H_2SO_4 , H_2S , основания - NaOH , KOH , NH_4OH , соли - BaCl_2 , AgNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_3PO_4 .

Например. Групповым реагентом на II аналитическую группу катионов является 2М рас-твор HCl :



Групповым реагентом на I аналитическую группу анионов может быть раствор соли BaCl_2 :



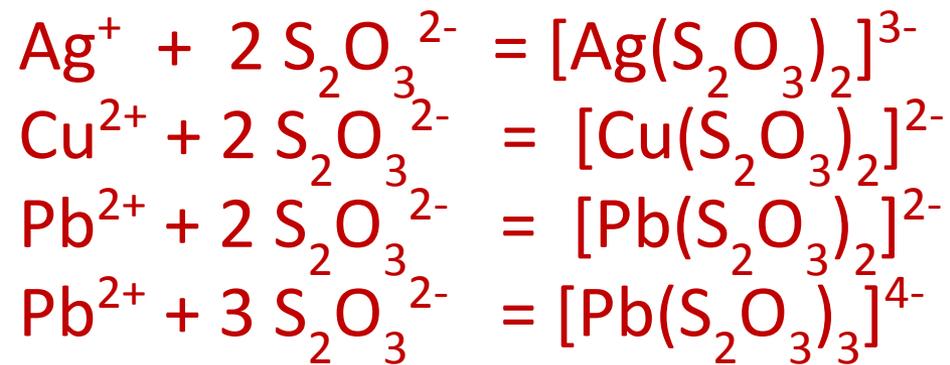


Например, открываемый минимум Ca^{2+} составляет 0,1 мг.) реакцией



$$m = \frac{1}{g} \cdot v \cdot 10^6$$

$\text{Co}^{2+} + 4 \text{SCN}^- = [\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, добавить ацетон
тетратиоцианокобальтат (II) анион голубой раствор



$$K_{\text{нест.}} = 3,4 \times 10^{-14}$$

$$K_{\text{нест.}} = 5,1 \times 10^{-13}$$

$$K_{\text{нест.}} = 7,7 \times 10^{-6}$$

$$K_{\text{нест.}} = 4,5 \times 10^{-7}$$

Например.

CH_3COOH и CH_3COONa pH смеси ~ 4,7 ацетатный
буфер

слабая кислота ее соль

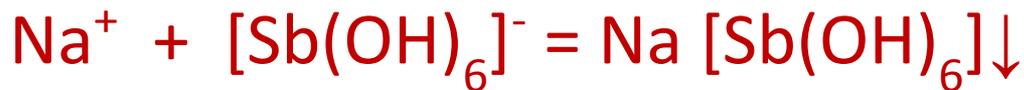
уксусная ацетат натрия

NH_4OH и NH_4Cl pH смеси ~ 9 (аммиачный) буфер

слабое основание соль слабого основания

раствор аммиака хлорид аммония

KH_2PO_4 и Na_2HPO_4 pH смеси ~ 4,8 - 8 фосфатный
буфер



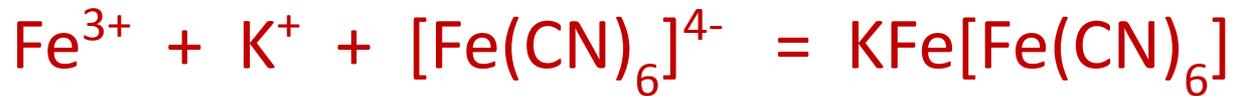
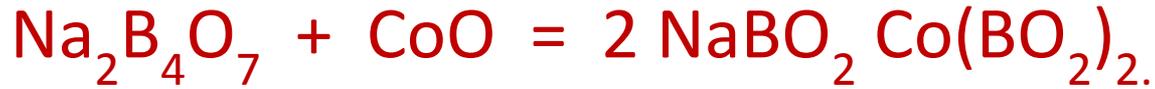
белый мелкокристаллический осадок
гексагидроксостибат (V) натрия



если $[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 < \text{ПР} (\text{PbCl}_2)$. В этом случае следует повторить открытие Pb^{2+} с реагентом KI . Справочные значения произведения растворимости:

$$\text{ПР} (\text{PbCl}_2) = 1,6 \times 10^{-5} , \quad \text{ПР} (\text{PbI}_2) = 1,9 \times 10^{-9}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2 > \text{ПР} (\text{PbI}_2).$$



Метод анализа, основанный на применении реакций, при помощи которых можно обнаружить искомые ионы в отдельных порциях, не прибегая к определенной схеме систематического анализа, называется дробным методом анализа.

Аналитическая кислотно-основная классификация катионов.

Номер группы	Ионы	Характеристика группы	Групповой реагент	Характер Получ-х Соед-ий
I	K^+ , Na^+ , NH_4^+	Хлориды, сульфаты, основания растворимы.	Не имеет	Раствор K^+ , Na^+ , NH_4^+
II	Ag^+ , Pb^{2+}	Хлориды не растворимы в разбавленных кислотах.	2 М раствор HCl	Осадок белый $AgCl$; $PbCl_2$
III	Ca^{2+} , Ba^{2+} , (Pb^{2+})	Сульфаты не растворимы в кислотах.	1 М раствор H_2SO_4	Осадок белый $CaSO_4$, $BaSO_4$, $(PbSO_4)$
IV	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , (Sb^{3+})	Основания амфотерные и растворимы в избытке щелочи.	Избыток 4 М раствора щелочи (KOH, NaOH)	Растворы $[Al(OH)_4]^-$; $[Cr(OH)_4]^-$ $[Zn(OH)_4]^{2-}$; $[Sn(OH)_3]^-$ $([Sb(OH)_4]^-)$
V	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb^{3+}	Основания не растворимы в избытке щелочи.	Избыток 25% раствора аммиака ($NH_3 \cdot H_2O$)	Осадок $Mg(OH)_2$; $Mn(OH)_2$ $Fe(OH)_2$; $Fe(OH)_3$ $Sb(OH)_3$, (H_3SbO_3)
VI	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Растворимые комплексные аммиакаты	Избыток 25% раствора аммиака	Раствор $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

Аналитическая классификация анионов 3

Группа	Анионы	Групповой реагент	Получаемые соединения
I	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}	Раствор BaCl_2	Осадки белого цвета BaSO_4 , BaCO_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaSiO_3
II	Cl^- , S^{2-}	Раствор AgNO_3 в присутствии HNO_3	Осадки AgCl , Ag_2S белый черный
III	NO_3^-	-	-
IV	MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , VO_3^-	Металл Zn, HCl концентрированная	Раствор синий, зеленый, фиолетовый W_2O_5 , Mo_2O_5 , VOCl_2



Например. Можно ли перевести осадок Ag_2CO_3 в AgCl ?

Справочные значения ПР для этих малорастворимых соединений :

$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 8,2 \times 10^{-12}, \text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}.$$

Для превращения можно использовать реакцию :



В этой реакции катион Ag^+ переходит из одного вида осадка в другой, а анион исходного осадка связывается в малодиссоциируемую (слабую) угольную кислоту

($K_1 = 4,4 \times 10^{-7}$, $K_2 = 4,7 \times 10^{-11}$, $K_1 \times K_2 = 20,68 \times 10^{-18}$). Для этого уравнения выражение константы равновесия имеет вид :

$K_p =$



коричневый

$$\text{ПР}(\text{SnS}) = 1 \times 10^{-26}$$

$$1,2 \times 10^{-23}$$

$$\text{ПР}(\text{SnS}) = [\text{Sn}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

Откуда

$$[\text{S}^{2-}] = \text{ПР}/[\text{Sn}^{2+}] = 1 \times 10^{-26}/0,1 = 1 \times 10^{-25} \text{ моль}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1,2 \times 10^{-23}/0,1 = 1,2 \times 10^{-22} \text{ моль}$$

Из расчета следует вывод, что, если $1,2 \times 10^{-22} > [\text{S}^{2-}] > 1 \times 10^{-25}$, то будет осаждаться только **SnS**.



белый

$$\text{ПР}(\text{ZnS}) =$$

$$\text{ПР}(\text{ZnS}) = [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

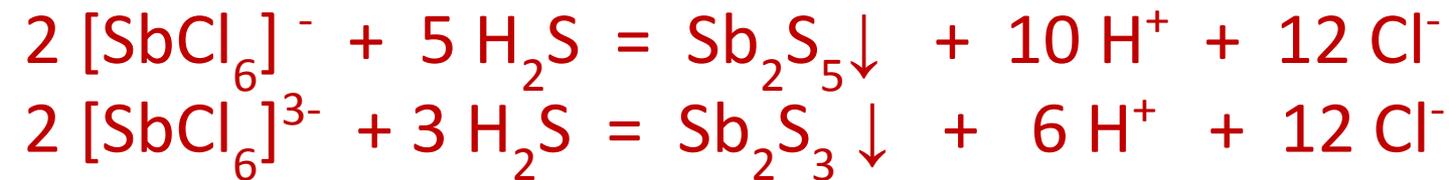


$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,1 \cdot 10^{-21}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-21} \cdot 0,1}{1 \cdot 10^{-25}}} = 33 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-21} \cdot 0,1}{1,2 \cdot 10^{-22}}} = 0,96 \text{ моль/л, } \text{pH} = -\lg 0,96 = 1.$$

$$0,96 < [\text{H}^+] < 33$$



оранжевый
осадок



$$K_p = \frac{\text{ПР}^2(\text{BaCrO}_4)}{K(\text{H}_2\text{O}) \cdot K(\text{HCr}_2\text{O}_7^-)} = \frac{[\text{Ba}^{2+}]^2 [\text{HCr}_2\text{O}_7^-]}{[\text{H}^+]^3}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt[3]{\frac{10^{-14} \cdot 2,3 \cdot 10^{-2} \cdot (10^{-5})^2}{(1,6 \cdot 10^{-10})^2}} = 0,97 \cdot 10^{-2} = 9,7 \cdot 10^{-3},$$

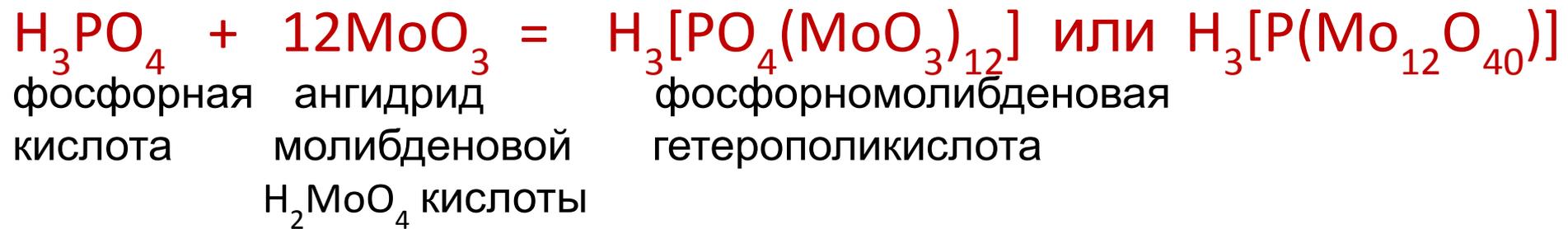


желтый осадок

аммонийная соль

фосфорномолибденовой

гетерополикислоты



$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = [0,25] [2]^2 = 1$$

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = \text{ПР}(\text{PbCl}_2)$$

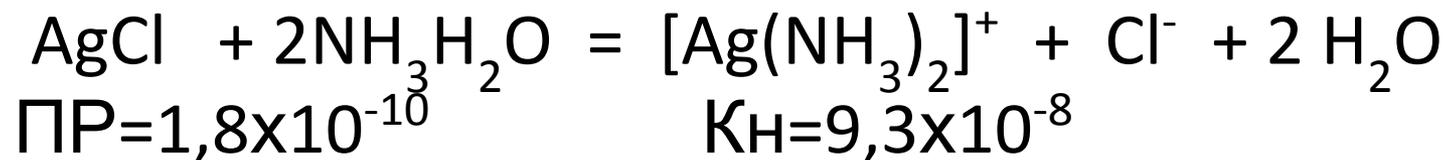
$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{\text{ПР}(\text{PbCl}_2)}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{1,65 \cdot 10^{-5}}{(2)^2} = 4,0 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-6} \times 1 = 4,0 \cdot 10^{-6}$$

Например.

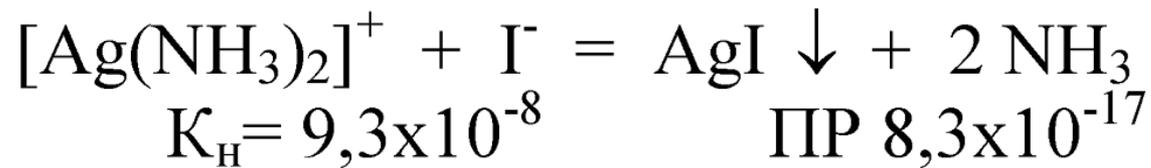
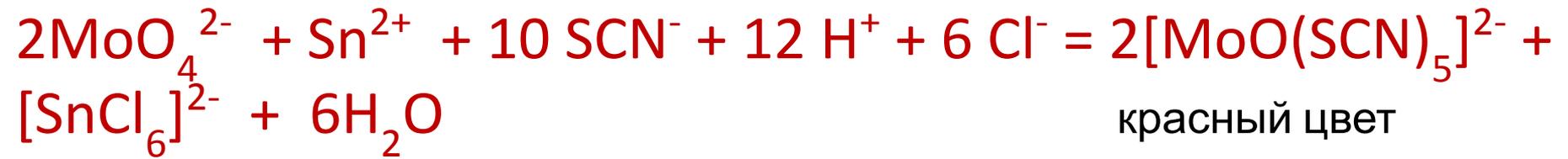


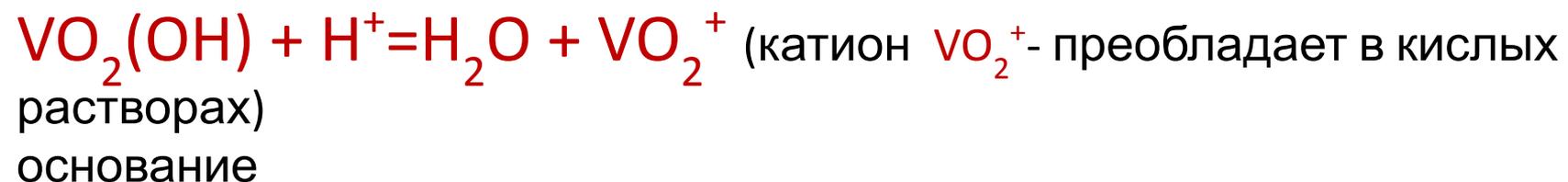
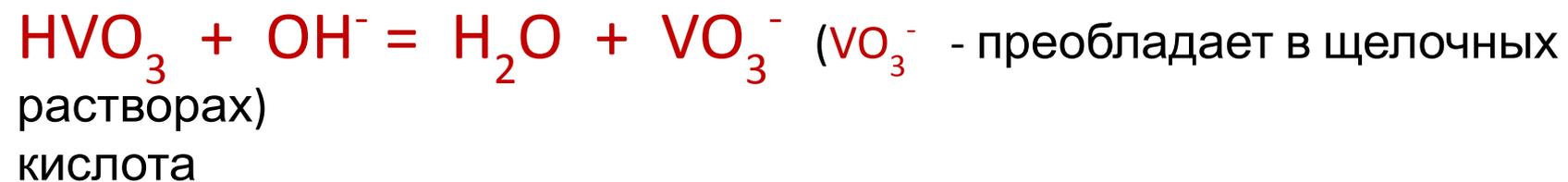
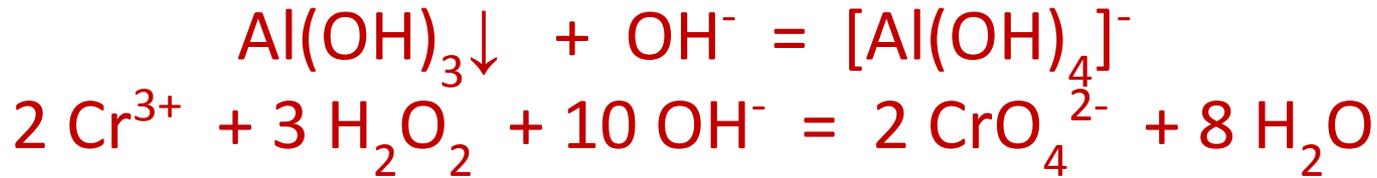
Уравнение реакции в ионно-молекулярном виде:

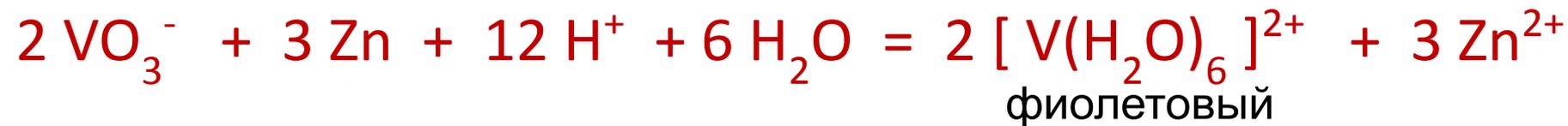
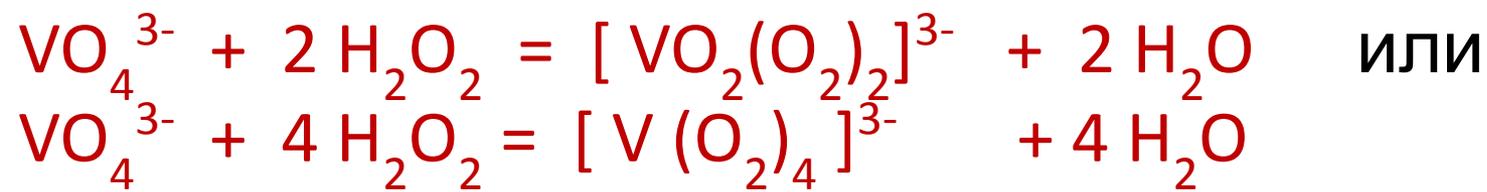


Выражение константы равновесия для этой реакции имеет вид :

$$K_p = \frac{\text{ПР}(\text{AgCl}) \cdot K^2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{K([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \cdot K^2(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10} \cdot (1,8 \cdot 10^{-5})^2}{9,3 \cdot 10^{-8} \cdot (10^{-14})^2} = 6,2 \cdot 10^{15}$$







Ионы ванадия различной степени окисления имеют разную окраску:

Степень окисления ванадия	Формула иона	Цвет
V	VO_3^-	Бесцветный
IV	VO^{++}	Светло-синий
IV	$\text{V}_2\text{O}_2^{++++}$	Синий
III	V^{+++}	Зеленый
II	V^{++}	Фиолетовый