

НА ДОМ
НЕ ВЫДАЕТСЯ

Брызгов Б. В.
Основы качествен-
ного химического
анализа
Днепроград.

P.15031

Научно-Технический Отдѣлъ В. С. Н. Х.
НАУЧНОЕ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

Колокольная 2, кв. 7, тлф. 210—79.

Б. В. БЫЗОВЪ.

ОСНОВЫ
КАЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКАГО
АНАЛИЗА.

Р. 1 5031
Протер. 1935

ПЕТРОГРАДЪ.

„Поступай со благоразмышленіемъ и не предпринимай никакія ручныя работы прежде, доколѣ не будешь совершенно имѣть разума и значенія вещи“.

Теофрастъ Парцельсъ.

Химическая псалтирь 1522 г.

ПРЕДИСЛОВІЕ.

Задача преподаванія аналитической химіи заключается не только въ томъ, чтобы дать занимающемуся практической навѣкъ въ аналитической работѣ, но также и въ томъ, чтобы путемъ основательнаго ознакомленія съ особенностями каждаго элемента вполне освоить начинающаго химика съ условіями и механизмомъ производимыхъ реакцій. Иначе говоря, при занятіяхъ качественнымъ анализомъ учащійся долженъ получить прочное химическое воспитаніе.

Задача эта вызываетъ необходимость появленія учебника, который въ возможно сжатой формѣ содержалъ бы въ себѣ весь необходимый матеріалъ, какъ съ теоретической, такъ и съ практической стороны. Въ русской литературѣ имѣется нѣсколько превосходныхъ оригинальныхъ и переводныхъ руководствъ по качественному анализу, но большинство изъ нихъ слишкомъ обширно по содержанию, затрудняя учащагося, вниманіе котораго въ значительной степени и такъ поглощено экспериментомъ, выборомъ наиболѣе существеннаго. Другія же изъ руководствъ слишкомъ мало обращаютъ вниманія на теорію, перенося центръ тяжести на практическую сторону.

За послѣднее время иностранная литература обогатилась нѣсколькими прекрасными учебниками аналитической химіи, среди которыхъ нельзя не назвать: Strecker, *Qualitative Analyse auf präparativer Grundlage*. Berlin. 1913 и Tower, *A Course of Qualitative Chemical Analysis of Inorganic Substances*, Philadelphia 1915, схема котораго отчасти положена въ основу предлагаемой книги.

Личный опыт по преподаванію въ высшей школѣ убѣждаетъ меня въ потребности учащихся въ пособіи, дающемъ отвѣты на возникающіе вопросы и своимъ содержаніемъ обращающемъ вниманіе на вопросы, которые, можетъ быть, и не возникли бы у самого занимающагося.

Уравновѣсивъ, насколько мнѣ кажется, практическую и теоретическую стороны поставленной себѣ задачи, я полагаю, что читатель, ознакомившись съ основнымъ матеріаломъ, получитъ достаточно прочную подготовку, чтобы самостоятельно разбираться въ болѣе подробныхъ и полныхъ трудахъ по аналитической химіи.

В. Вызовъ.

Петроградъ, весна 1918 г.

ВВЕДЕНИЕ.

Качественный химический анализ, какъ показываетъ само названіе, имѣетъ своимъ предметомъ изученіе методовъ, при помощи которыхъ можно опредѣлить составъ даннаго тѣла, т. е. отвѣтить на два вопроса: 1) изъ какихъ элементовъ состоитъ это тѣло и 2) каково взаимоотношеніе въ немъ элементовъ. Второй вопросъ не менѣе существенъ, чѣмъ первый. Напримѣръ, пусть извѣстно, что анализируемое вещество состоитъ изъ элементовъ Na, S и O; это еще не даетъ возможности сказать, что же собственно представляетъ собой это вещество, такъ какъ мы знаемъ нѣсколько соединений, состоящихъ изъ тѣхъ же элементовъ, напримѣръ: Na_2SO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и т. д. Для рѣшенія этого вопроса слѣдовало бы опредѣлить количества входящихъ въ составъ нашего вещества элементовъ и на основаніи процентнаго состава вычислить его формулу. Этотъ путь, конечно, слишкомъ сложенъ и неудобенъ, въ особенности, если мы имѣемъ дѣло со смѣсями веществъ.

Оказывается, что водные растворы неорганическихъ соединений обладаютъ особенностью, благодаря которой задача качественного анализа осуществляется значительно болѣе просто. Эта особенность заключается въ томъ, что всѣ неорганическія вещества, какъ кислоты, такъ и основанія и соли въ водѣ разлагаются на противоположно заряженныя составныя части или іоны. Такой распадъ носитъ названіе электролитической диссоціаціи, а вещества, разлагающіяся на іоны, называютъ электролитами.

Обнаружить наличность электролитической диссоціаціи очень легко, наблюдая отношеніе испытываемаго раствора къ

электрическому току. Если через раствор электролита пропустить токъ гальванической батареи, то растворъ не будетъ проводить его, какъ металлическій проводникъ, и не останется неизмѣннымъ, но будетъ отлагать на электродахъ свои составныя части: такъ, напр., при прохожденіи тока черезъ растворъ хлористой мѣди на отрицательномъ электродѣ будетъ выдѣляться металлическая мѣдь, а на положительномъ—свободный хлоръ.

Вполнѣ естественъ вопросъ, происходитъ ли такое разложение электролита на составныя части только подъ вліяніемъ электрическаго тока, или самъ растворъ содержитъ ихъ въ свободномъ видѣ, т. е. при раствореніи вещества вода расщепляетъ его на іоны.

Опыты, поставленные въ этомъ направленіи, показали, что разложение вызывается именно дѣйствіемъ воды, такъ что растворъ электролита уже содержитъ готовые іоны, и токъ только переноситъ ихъ къ противоположно заряженнымъ электродамъ.

Разложение электролитовъ подъ вліяніемъ диссоціирующей силы воды не всегда полное, степень его зависитъ отъ многихъ причинъ: отъ природы электролитовъ, отъ температуры и концентраціи раствора.

Не входя пока въ болѣе подробное обсужденіе этого вопроса, мы можемъ для начала ограничиться тѣмъ положеніемъ, что въ водномъ растворѣ электролита должны находиться по крайней мѣрѣ два рода іоновъ. Такъ, поваренная соль— NaCl въ растворѣ образуетъ положительно заряженный іонъ натрія и отрицательный іонъ хлора.

Іоны можно представить себѣ въ видѣ атомовъ соответственныхъ элементовъ, отличающихся отъ самихъ элементовъ тѣмъ, что въ электрическомъ отношеніи они не нейтральны, а несутъ электрическій зарядъ. Поэтому въ отличіе отъ атомовъ элементовъ ихъ и обозначаютъ со знаками несомыхъ зарядовъ. Въ примѣрѣ хлористаго натрія іоны этой соли будутъ Na^+ и Cl^- или Na^{\cdot} и Cl^{\cdot} , такъ какъ чаще вмѣсто знака $+$ ставятъ точку, а вмѣсто знака $-$ запятую.

Благодаря тому, что по характеру іоны отличаются отъ элементарныхъ атомовъ тѣмъ, что несутъ электрическій за-

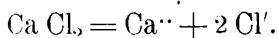
рядъ, этимъ они отличаются отъ элементовъ и по своимъ химическимъ свойствамъ. Мы знаемъ напримѣръ, что натрій представляетъ собой металлъ, дѣйствующій при обыкновенной температурѣ на воду съ образованіемъ водорода, а хлоръ—желто-зеленый газъ удушливаго запаха, между тѣмъ въ растворахъ NaCl нельзя обнаружить присутствія ни металлическаго натрія, ни свободнаго хлора. Выдѣленіе ихъ начинается только тогда, когда черезъ растворъ пойдетъ электрическій токъ, т. е. когда іонъ натрія отдастъ свой положительный электрическій зарядъ катоду, а іонъ хлора—свой отрицательный аноду, и тѣмъ превратятся въ электро-нейтральные атомы элементовъ со всѣми присущими имъ химическими свойствами.

Такимъ образомъ мы видимъ, что іоны отличаются въ своихъ химическихъ свойствахъ отъ элементовъ. Однако, не всѣ іоны имѣютъ такой простой составъ изъ одного атома: встрѣчаются весьма часто болѣе сложные іоны, состоящіе изъ группъ различныхъ элементовъ. Такія группы въ свободномъ видѣ неизвѣстны и могутъ существовать въ растворѣ лишь благодаря находящемуся на нихъ электрическому заряду. Къ болѣе сложнымъ іонамъ относятся, напримѣръ: OH' , ClO_3' , CN' , и т. д.; обычно, положительные іоны, или, какъ ихъ называютъ, катионы, состоятъ изъ простыхъ атомовъ, отрицательные же или анионы—изъ болѣе сложныхъ группъ.

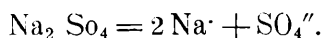
Кромѣ того не всѣ іоны несутъ одинаковыя количества электричества. Законъ Фарадея гласитъ, что одно и тоже количество электричества выдѣляетъ изъ растворовъ электролитовъ количества вещества, пропорціональныя ихъ эквивалентамъ. Этотъ же законъ можетъ быть выраженъ иначе, если принять въ соображеніе описанный уже раньше механизмъ превращенія іоновъ въ элементы подъ вліяніемъ электрическаго тока, а именно: зарядъ іона пропорціоналенъ его валентности. Если принять іонъ водорода за единицу, то всѣ одновалентные катионы вродѣ Na^+ , K^+ , NH_4^+ и т. д. должны нести по одному такому же заряду, двувалентные—напримѣръ, Ca^{++} , Ba^{++} , и т. д.—два, трехвалентные— Al^{+++} , Fe^{+++} —три и т. д. Что касается отрицательнаго заряда, то по за-

кону электронейтральности, т. е. вслѣдствіе того, что растворы электролитовъ не обладаютъ свободными избыточными зарядами, количество положительныхъ и отрицательныхъ зарядовъ въ одномъ и томъ же веществѣ должно быть равно. Въ силу этого заряды аніоновъ должны быть равны зарядамъ катионовъ.

Напримѣръ, въ растворѣ Ca Cl_2 іонъ Ca^{++} эквивалентенъ двумъ іонамъ Cl' :

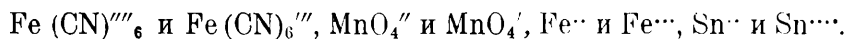


$\text{Na}_2 \text{SO}_4$ распадается на два іона натрія Na^{\cdot} и одинъ двувалентный іонъ SO_4'' .



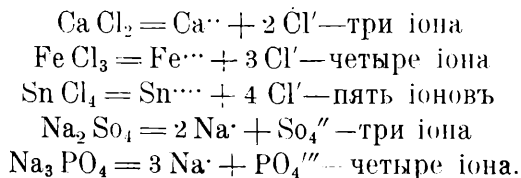
Количество точекъ или запятыхъ обозначаетъ, такимъ образомъ, количество единицъ положительнаго или отрицательнаго электричества, приходящихся на данный іонъ.

Зарядъ іоновъ играетъ большую роль въ реакціяхъ, происходящихъ въ растворахъ, такъ какъ іоны, одинаковые по составу, но отличающіеся зарядомъ, обладаютъ различными химическими свойствами. Напримѣръ:



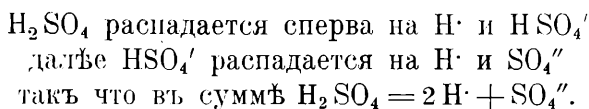
Такіе іоны называются электроизомерными.

Такъ какъ вслѣдствіе электронейтральности растворовъ электролитовъ необходимо, чтобы алгебраическая сумма положительнаго и отрицательнаго зарядовъ іоновъ была равна нулю, то, очевидно, если іоны, на которые распадается электролитъ, не обладаютъ одинаковой валентностью, въ растворѣ будутъ находиться не два, а три и болѣе іоновъ. Напримѣръ:

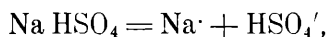


Если электролитъ распадается въ конечномъ счетѣ болѣе чѣмъ на два іона, то въ этомъ распадѣ можно замѣтить двѣ

стадіи (постепенная диссоціація). Сперва образуются только два іона, изъ которыхъ одинъ, болѣе сложный, подвергается затѣмъ дальнѣйшему разложенію, но иногда, если такой сложный іонъ обладаетъ нѣкоторой устойчивостью, распадъ его совершается лишь въ слабой степени. Напримѣръ:

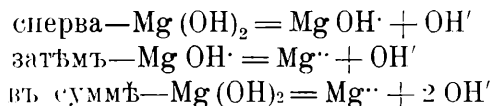


Промежуточное существованіе іона HSO_4' доказывается существованіемъ кислыхъ солей, напр. NaHSO_4



такъ какъ іонъ HSO_4' распадается слабѣе, чѣмъ сама сѣрная кислота.

Точно также распадъ многоосновныхъ оснований, напр., $\text{Mg}(\text{OH})_2$, совершается не сразу:



Болѣе слабое разложеніе MgOH^{\cdot} обуславливаетъ существованіе основныхъ солей магнія.

На первый взглядъ можетъ показаться страннымъ, что практически мало растворимый въ водѣ гидратъ окиси магнія даетъ начало іонамъ, однако, нужно считаться съ тѣмъ обстоятельствомъ, что всѣ вообще неорганическія вещества въ соприкосновеніи съ водой образуютъ іоны, а потому даже и у практически нерастворимыхъ веществъ теоретически слѣдуетъ ожидать присутствія іоновъ, на которые они могутъ расщепляться. Конечно, количество іоновъ будетъ невелико, такъ какъ самого вещества въ растворѣ могутъ быть только слѣды, но это количество имѣетъ большое значеніе, какъ это видно будетъ ниже, когда рѣчь зайдетъ о раствореніи осадковъ.

Какъ уже указано выше, растворенный электролитъ не цѣликомъ распадается на іоны, нѣкоторая часть остается