

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 14.09.2022 16:36:53

Уникальный программный идентификатор:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



РАСТВОРИМОСТЬ. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ.

Методические указания для лабораторной работы
по дисциплине «Неорганическая химия»
для направления подготовки 04.03.01 «Химия»

КУРСК 2019

УДК 543

Составители: О.В. Бурькина

Рецензент

кандидат технических наук, доцент И.В. Савенкова

Растворимость. Произведение растворимости: методические указания для лабораторной работы студентов по дисциплине «Неорганическая химия» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: О.В. Бурькина, Курск, 2019, 48с.: ил. 4, табл. 2, прилож. 4. Библиогр.: 48с.

Содержит основные теоретические положения по теме «Растворимость. Произведение растворимости». Приведено описание лабораторной работы по данной теме и правила оформления отчета по полученным экспериментальным данным.

Методические указания предназначены для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия».

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать 18.09.2019. Форма 60x84 1/16.

Усл. печ. л. 2,5. Уч.-изд.л. 2,3. Тираж 30 экз. Заказ. 568 Бесплатно

Юго-Западный государственный университет.

305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Контрольные вопросы	5
Реакции осаждения и растворения осадков	6
1. Тепловой эффект растворения	6
2. Растворимость	9
2.1. Растворимость газов в газах	12
2.2. Растворимость газов в жидкостях	13
2.3. Взаимная растворимость жидкостей	15
2.4. Растворимость твердых веществ в жидкостях	15
3. Равновесие между раствором и твердой фазой	18
3.1. Механизм образования твердой фазы – теория кристаллизации	18
3.2. Произведение растворимости	21
3.3. Солевой эффект	25
3.4. Условия выпадения осадка	26
3.4.1. Влияние температуры на полноту осаждения	26
3.4.2. Влияние рН на полноту осаждения	27
3.4.3. Влияние на растворимость реакции комплексообразования	29
3.5. Дробное осаждение	30
3.6. Превращение одних малорастворимых соединений в другие	31
4. Расчет количества осадителя и потерь осадка при его промывании	32
Лабораторная работа	35
Приложения	38
Величины ПР труднорастворимых соединений	38
Растворимость различных веществ в воде	41
Зависимость коэффициентов активности от ионной силы	46
Таблица растворимости	47
Список используемой литературы	48

ВВЕДЕНИЕ

Методические указания предназначены для студентов 1 курса направления подготовки 04.03.01 «Химия», изучающих дисциплину «Неорганическая химия».

Цель методических указаний – ознакомление студента с закономерностями физико-химических процессов, протекающих при растворении химического вещества.

Материал обучающей программы разбит на 5 разделов. Первый раздел посвящен тепловым эффектам, которые сопровождают растворение вещества в разных агрегатных состояниях. Во втором разделе рассматривается растворимость газов и жидкостей и факторы, влияющие на величину растворимости. Третий раздел посвящен рассмотрению закономерностей равновесия твердое вещество – жидкость. В четвертом разделе рассматриваются правила расчета количества осадителя и потерь при промывании осадка.

В методических указаниях приведена лабораторная работа по получению различных осадков и исследованию закономерностей их получения и растворения.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Что называется раствором?
2. Энергией растворения и факторы влияющие на неё.
3. Что называется теплотой гидратации?
4. Ненасыщенные, насыщенные и пересыщенные растворы.
5. Понятие индукционного периода растворения.
6. Что такое растворимость? В каких единицах она может быть выражена, и от каких факторов зависит?
7. Понятие коэффициента растворимости.
8. Классификация веществ по растворимости.
9. От чего зависит растворимость газов в газах? Закон Генри.
10. Почему растворимость газов в воде уменьшается с повышением температуры? Как она зависит от давления (Закон Генри-Дальтона)?
11. Понятие коэффициента поглощения.
12. Уравнения Менделеева-Клаузиуса, Сеченова.
13. Факторы, влияющие на растворимость жидкостей в жидкости.
14. Механизм образования твердой фазы.
15. Чем объясняется возможность, как повышения, так и уменьшения растворимости твердых веществ с ростом температуры?
16. Что называют произведением растворимости (ПР)? Какое свойство вещества характеризуется этой величиной?
17. Как связаны между собой ПР и растворимость вещества для многоионных труднорастворимых электролитов?
18. Что такое активность? Коэффициент активности? В каких случаях он равен единице?
19. Что такое ионная сила раствора? Правило ионной силы.
20. В каком случае раствор соли ненасыщен:
1) $[A^+] [B^-] > \text{ПР}_{(AB)}$; 2) $[A^+] [B^-] = \text{ПР}_{(AB)}$; 3) $[A^+] [B^-] < \text{ПР}_{(AB)}$? В каком случае будет выпадать осадок соли?
21. Влияние на растворимость температуры, рН раствора, комплексобразования, введение в его насыщенный раствор одноименного иона?
22. Чем определяются неизбежные потери вещества при его очистке методом перекристаллизации?
23. Солевой эффект осаждения.
24. Понятие дробного осаждения.
25. Закон эквивалентов в расчетах весового анализа.

РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ ОСАДКОВ

Реакции образования труднорастворимых соединений - осадков широко используются в химии для качественного и количественного анализа веществ. Процессы осаждения и растворения соединений являются сложными физико-химическими процессами и имеют большое значение не только в химическом анализе, но и для разделения и выделения различных веществ в химической технологии.

При растворении происходят как физические, так и химические превращения.

При физических - разрушается кристаллическая решетка и происходит диффузия молекул растворенного вещества. Химические превращения - это взаимодействие молекул растворенного вещества с молекулами растворителя.

Способность к осаждению зависит от многих факторов:

- 1) свойств катионов и анионов, входящих в состав труднорастворимого соединения;
- 2) концентрационных условий, в которых проводят процесс осаждения;
- 3) рН раствора;
- 4) температуры;
- 5) ионной силы раствора;
- 6) состава и содержания других веществ в растворе, которые не должны принимать прямого участия в образовании осадка, однако могут соосаждаться с ним или, наоборот, препятствовать осаждению.

Все это необходимо учитывать при проведении реакции осаждения.

1. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РАСТВОРЕНИЯ

Раствором называют гомогенную систему, состоящую из двух или большего числа компонентов. При переходе вещества в раствор происходит разрыв межмолекулярных и ионных связей кристаллической решетки твердого вещества и переход его в раствор в виде отдельных молекул или ионов, которые равномерно распределяются среди молекул растворителя.

Для разрушения кристаллической решетки вещества необхо-

димо затратить большую энергию. Эта энергия освобождается в результате гидратации (сольватации) ионов и молекул, т. е. химического взаимодействия растворяемого вещества с водой (или вообще с растворителем).

Значит, растворимость вещества зависит от разности величин энергии гидратации (сольватации) и энергии кристаллической решетки вещества.

Энергия растворения $\Delta H_{\text{раст}}$ - энергия, поглощающаяся (или выделяющаяся) при растворении 1 моль вещества в таком объеме растворителя, дальнейшее прибавление которого не вызывает изменения теплового эффекта.

Общий тепловой эффект растворения зависит от тепловых эффектов:

- а) разрушения кристаллической решетки (процесс всегда идет с затратой энергии $\Delta H_1 > 0$);
- б) диффузии растворенного вещества в растворителе (затрата энергии $\Delta H_2 > 0$);
- в) сольватации (гидратации) (выделение теплоты, $\Delta H_3 < 0$, так как между растворителем и растворенным веществом образуются непрочные химические связи, что всегда сопровождается выделением энергии).

Общий тепловой эффект растворения ΔH_p будет равен сумме названных тепловых эффектов

Энергия растворения определяется по формуле 1.1:

$$\Delta H_{\text{раст}} = \Delta H_{\text{кр. р.}} + \Delta H_{\text{с}}, \quad (1.1)$$

где $\Delta H_{\text{раст}}$ - энергия растворения вещества, кДж/моль;

$\Delta H_{\text{с}}$ - энергия взаимодействия растворителя с растворяемым веществом (энергия сольватации), кДж/моль;

$\Delta H_{\text{кр.р.}}$ - энергия разрушения кристаллической решетки, кДж/моль.

Если энергия разрушения кристаллической решетки больше энергии сольватации, то процесс растворения будет эндотермическим процессом, поскольку энергия, затраченная на разрушение кристаллической структуры, не будет скомпенсирована энергией, выделяющейся при сольватации.

Если энергия разрушения кристаллической решетки меньше энергии сольватации, то процесс растворения будет экзотермическим процессом, поскольку энергия затраченная на разрушение кри-

сталлической структуры полностью скомпенсирована энергией, выделяющейся при сольватации. Следовательно, в зависимости от соотношения между энергией разрушения кристаллической решетки растворенного вещества и энергией взаимодействия растворенного вещества с растворителем (сольватация) энергия растворения может быть как положительной, так и отрицательной величиной.

Так, при растворении в воде хлорида натрия температура практически не изменяется, при растворении нитрата калия или аммония температура резко снижается, а при растворении гидроксида калия или серной кислоты температура раствора резко повышается.

Растворение твердых веществ в воде чаще бывает процессом эндотермическим, так как во многих случаях при гидратации выделяется теплоты меньше, чем тратится на разрушение кристаллической решетки.

Энергию кристаллической решетки можно рассчитать теоретически. Однако для теоретического расчета энергии сольватации до сих пор нет надежных методов.

Существуют некоторые закономерности, которые связывают растворимость веществ с их составом.

Для солей одного и того же аниона с разными катионами (или наоборот) растворимость будет наименьшей в том случае, когда соль образована ионами одинакового заряда и примерно одинакового размера, т.к. в этом случае энергия ионной кристаллической решетки максимальна.

Например, растворимость сульфатов элементов второй группы периодической системы уменьшается по подгруппе сверху вниз (от магния к бария). Это объясняется тем, что ионы бария и сульфата по размерам больше всего подходят друг к другу. В то время как катионы кальция и магния намного меньше анионов SO_4^{2-} .

Растворимость гидроксидов этих элементов, наоборот, увеличивается от магния к бария, потому что радиусы катионов магния и анионов гидроксида практически одинаковые, а катионы бария по размеру очень отличаются от небольших анионов гидроксила.

Однако бывают исключения, например, для оксалатов и карбонатов кальция, стронция, бария и др.

Энергию растворения можно рассчитать:

1) используя изменение температуры при растворении.

Количество энергии, выделяющейся при нагревании или охла-

ждении тела рассчитывается по уравнению (1.2):

$$\Delta H_{\text{раств}} = -\frac{C_A \cdot m_A \cdot \Delta T}{1000}, \quad (1.2)$$

где $\Delta H_{\text{раств}}$ – энергия растворения вещества, кДж/моль;

c_A – удельная теплоемкость вещества А, Дж/(г·К);

m_1 – масса вещества А, г;

ΔT – изменение температуры, град.

2) используя следствие из закона Гесса: *тепловой эффект химической реакции ($\Delta H^0_{\text{х.р.}}$) равен сумме теплот (энтальпий) образования продуктов реакции ($\Delta H^0_{\text{обр.прод.}}$) минус сумма теплот (энтальпий) образования исходных веществ ($\Delta H^0_{\text{обр.исх.}}$) с учётом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции.*

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H^0_{\text{обр.прод.}} - \sum \Delta H^0_{\text{обр.исх.}}, \quad (1.3)$$

Зная энергию растворения можно рассчитать энергию присоединения кристаллизационной воды (энергию гидратации).

Теплота гидратации $\Delta H^0_{\text{гидрат.}}$ – теплота, выделяемая при взаимодействии 1 моль растворяемого вещества с растворителем – водой.

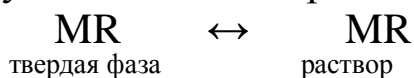
2. РАСТВОРИМОСТЬ

Самый распространенный жидкий растворитель – вода. Она обладает наиболее растворяющей и диссоциирующей способностью. Для воды температура растворения ограничивается интервалом 0–100⁰С.

Большинство растворяющихся в воде веществ являются твердыми.

Процесс растворения вещества сопровождается диффузией, т.е. перемещением молекул из областей более концентрированного раствора в области с меньшей его концентрацией. Другими словами, вещество при растворении равномерно распределяется по всей массе растворителя.

Процесс растворения происходит до тех пор, пока концентрация данного вещества в растворе не доходит до определенного значения, при котором наступает состояние равновесия:



Способность твердого вещества переходить в раствор не беспредельна. При введении в стакан с водой ($T = \text{const}$) первые порции вещества полностью растворяются, и образуется **ненасыщенный**

раствор. В этом растворе возможно растворение следующих порций до тех пор, пока вещество не перестанет переходить в раствор и часть его останется в виде осадка на дне стакана.

Растворение является двунаправленным процессом: твердое вещество переходит в раствор, а растворенное вещество в свою очередь переходит в твердую фазу. Если количество вещества, переходящего в раствор за единицу времени, равно количеству вещества, выделяющегося за то же время в твердую фазу, то это значит, что произошло насыщение раствора. Образующийся при этом раствор называется **насыщенным раствором.** Увеличение концентрации раствора замедляет установление равновесия.

Между веществом в насыщенном растворе и веществом в осадке устанавливается состояние гетерогенного равновесия. Частицы растворенного вещества переходят через поверхность раздела их жидкой фазы (раствора) в твердую фазу (осадок) и обратно, поэтому состав насыщенного раствора остается постоянным при некоторой фиксированной температуре. Насыщенные растворы являются стабильными системами, т. е. они могут существовать при данной температуре без изменения концентрации сколь угодно долго.

С изменением температуры изменяется и концентрация насыщенного раствора. При понижении температуры раствор может в определенных условиях некоторое время сохранять данную концентрацию вещества, т. е. концентрация раствора может оказаться выше, чем в насыщенном растворе при данной температуре. Такие растворы называют **пересыщенными.** Пересыщенные растворы являются нестабильными системами. Достаточно перемешать такой раствор или бросить самый маленький кристаллик растворенного вещества (затравку), чтобы начала выделяться твердая фаза. Этот процесс продолжается до тех пор, пока концентрация вещества не достигнет концентрации насыщенного раствора при данной температуре. Возможность существования пересыщенного раствора объясняется трудностью возникновения центров кристаллизации.

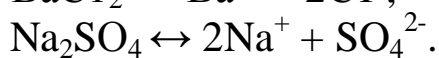
В растворах электролитов непрерывно происходят процессы ионизации и ассоциации. При этом поддерживается равновесие, сохраняется постоянным состав раствора, но процесс электролитической диссоциации не прекращается. Если же в раствор ввести некоторое другое вещество, то его ионы могут вступить в реакцию с первым веществом и образовать новое вещество, которое не вводи-

лось в раствор. Например, в отдельно приготовленных растворах хлорида бария и сульфата натрия устанавливается равновесие:

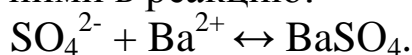
в первом растворе:



во втором растворе:



Оба эти соединения представляют собой соли и относятся к сильным электролитам, т. е. в разбавленных растворах эти вещества находятся преимущественно в виде ионов. Если слить эти два раствора, то ионы SO_4^{2-} встретятся не только с ионами натрия, но и с ионами бария и вступят с ними в реакцию:



Эта реакция происходит, так как сульфат бария является малорастворимым соединением и выпадает в осадок. В растворе остаются катионы натрия и анионы хлора, - но осадка не образуется, потому что хлорид натрия хорошо растворим в воде.

Процесс осаждения происходит постепенно. Сначала образуются очень мелкие кристаллы - зародыши, которые постепенно вырастают в кристаллы большого размера или группу кристаллов. *Время с момента смешивания растворов до образования зародышей — мелких кристаллов называют индукционным периодом*. Продолжительность этого периода зависит от индивидуальных свойств осадка. Так, в случае образования хлорида серебра это время очень мало, в случае образования сульфата бария этот период значительно больше.

Осаждение в химическом анализе следует проводить так, чтобы образовывалось по возможности меньшее количество мелких кристаллов (зародышей), тогда при постепенном прибавлении осадителя будут нарастать имеющиеся центры кристаллизации, т. е. будут расти крупные кристаллы.

Растворимость вещества – качественная и количественная способность вещества образовывать раствор при смешивании с другим веществом (растворителем).

Растворимость веществ определяется концентрацией насыщенного при данной температуре раствора.

Состав насыщенного раствора может быть выражен любым известным способом (массовая доля, молярная концентрация и др.). Чаще других величин применяют **коэффициент растворимости k_s** - отношение массы безводного растворенного вещества к массе растворителя, например, при 20⁰С коэффициент растворимости ра-

вен 0,316 для KNO_3 , что соответствует 24,012%-ному или 2,759М раствору.

Растворимость часто выражают количеством граммов растворимого вещества в 100г растворителя.

В случае растворения твердых или жидких веществ в жидкостях растворимость возрастает с повышением температуры, а для газов – убывает. На растворимость газов большое влияние оказывает давление.

По растворимости при $T = \text{const}$ различают:

1) хорошо растворимые вещества (образуют $>0,1\text{М}$ насыщенные растворы),

2) малорастворимые вещества (образуют 0,1 - 0,001М насыщенные растворы),

3) практически нерастворимые вещества (образуют $<0,001\text{М}$ насыщенные растворы).

Например, MgCl_2 - хорошо растворимое в воде вещество (при 20°C образует 5,75М насыщенный раствор), MgCO_3 - малорастворимое вещество (образует 0,02М раствор) и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - практически нерастворимое вещество (образует $1,2 \cdot 10^{-4}\text{М}$ раствор).

Растворимость вещества зависит от его природы и агрегатного состояния до растворения, а также от природы растворителя и температуры приготовления раствора, а для газов также и от давления.

2.1. Растворимость газов в газах

Газовые растворы представляют собой физическую смесь не взаимодействующих веществ. Газообразное состояние вещества характеризуется слабым взаимодействием между частицами и большими расстояниями между ними. Поэтому газы смешиваются в любых соотношениях (при очень высоких давлениях, когда плотность газов приближается к плотности жидкостей, может наблюдаться ограниченная растворимость). Газовые смеси описываются **законом Генри:**

Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений всех входящих в неё газов.

$$P_{\text{общ}} = \sum P_i = \frac{R \cdot T}{V} \sum \nu_i, \quad (2.1)$$

где $P_{\text{общ}}$ – общее давление смеси, Па;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;

T – температура, К;

V – объем системы, м^3 ;

$\sum \nu_i$ – сумма молей газов системы.

Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений компонентов. $P = \sum p_i$.

Например – воздух содержит 78 % (об.) азота и 21% (об.) кислорода. Общее давление воздуха при н.у. 760 мм. рт. ст. Тогда парциальные давления каждого компонента смеси будут равны:

$$p_{\text{O}_2} = \frac{21 \cdot 760}{100} = 159,6 \text{ мм. рт. ст.}$$

$$p_{\text{N}_2} = \frac{78 \cdot 760}{100} = 592,8 \text{ мм. рт. ст.}$$

Растворимость газов зависит от давления. При высоких давлениях газовые растворы могут вести себя необычно. Повышается растворимость в газах твердых веществ. Например, пар высокого давления растворяет в себе соли, оксиды кремния и другие вещества, которые переносятся, потом оседают в трубах и создают массу проблем. При высоких давлениях и низких температурах газовые растворы могут расслаиваться. Растворимость газов друг в друге становится не бесконечной.

2.2. Растворимость газов в жидкостях

Растворимость газов в жидкостях зависит от ряда факторов: природы газа и жидкости, давления, температуры, концентрации растворенных в жидкости веществ (особенно сильно влияет на растворимость газов концентрация электролитов).

Зависимость растворимости газа в жидкости выражается законами Генри-Дальтона:

1) *Масса газа, растворяющегося при данной температуре в жидкости данного объема, прямо пропорциональна давлению газа на жидкость.*

$$s_r = k \cdot P, \quad (2.2)$$

где k - коэффициент пропорциональности, зависит от вида растворителя и от температуры;

p – давление газа, Па;

s_r – растворимость газа.

2) *Объем газа, растворяющегося в данном объеме жидкости,*

не зависит от давления.

Закон Генри – Дальтона справедлив только для разбавленных растворов при малых давлениях, когда газы можно считать идеальными. **Газы, способные к специфическому взаимодействию с растворителем, данному закону не подчиняются.**

Наибольшее влияние на растворимость газов в жидкостях оказывает природа веществ. Так, в 1 литре воды при $t=18^{\circ}\text{C}$ и $P=1\text{атм.}$ растворяется 0,017л. азота, 748,8л. аммиака или 427,8л. хлороводорода.

Аномально высокая растворимость газов в жидкостях обычно обуславливается их специфическим взаимодействием с растворителем – образованием химического соединения (для аммиака) или диссоциацией в растворе на ионы (для хлороводорода).

Газы, молекулы которых неполярны, растворяются, как правило, лучше в неполярных жидкостях – и наоборот. **Подобное растворяется в подобном.**

Растворимость газов в жидкостях существенно зависит от температуры; количественно данная зависимость определяется уравнением **Клапейрона – Клаузиуса** :

$$\frac{X_1}{X_2} = \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (2.3)$$

где X_1/X_2 – мольная доля газа в растворе;

λ – тепловой эффект растворения 1 моль газа при образовании его насыщенного раствора;

T – температура, К;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К.

Как правило, при растворении газа в жидкости выделяется теплота, поэтому с повышением температуры растворимость уменьшается.

Растворимость газов в жидкости сильно зависит от концентрации других растворенных веществ. Зависимость растворимости газов от концентрации электролитов в жидкости выражается **формулой Сеченова:**

$$\frac{X_0}{X} = k \cdot C, \quad (2.4)$$

где X – растворимость газа в растворе электролита с концентрацией C ;

X_0 – растворимость газа в чистом растворителе;

k – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа.

2.3. Взаимная растворимость жидкостей

В зависимости от природы жидкости могут смешиваться в различных соотношениях (неограниченная взаимная растворимость), быть практически нерастворимыми друг в друге, либо обладать ограниченной растворимостью, например, система анилин – вода.

Если смешать примерно равные количества воды и анилина, система будет состоять из двух слоев жидкости: верхний слой – раствор анилина в воде, нижний – раствор воды в анилине. Для каждой температуры оба раствора имеют строго определенный равновесный состав, не зависящий от количества каждого из компонентов. Зависимость концентрации растворов от температуры принято изображать графически с помощью диаграммы взаимной растворимости. Эта диаграмма для системы анилин-вода приведена на рис. 2.1.

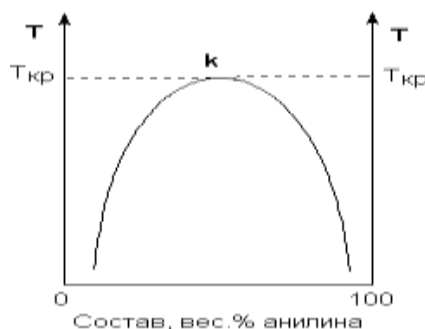


Рис. 2.1. Диаграмма растворимости системы анилин – вода.

Область под кривой – это область расслаивания жидкостей. Повышение температуры приводит к увеличению концентрации каждого из растворов (увеличению взаимной растворимости), и при некоторой температуре, называемой **верхней критической температурой расслоения** ($T_{кр}$ на рис. 2.1) взаимная растворимость воды и анилина становится неограниченной.

Существуют системы, у которых кроме верхней критической температуры расслоения имеется и нижняя критическая температура расслоения.

2.4. Растворимость твердых веществ в жидкостях

Растворимость твердых веществ в жидкостях определяется природой веществ и, как правило, существенно зависит от температуры.

Зависимость между химическим составом соединений и их растворимостью в воде до сих пор приходится описывать некоторыми эмпирическими правилами, имеющими статистический характер.

1. Неорганические и органические кислоты в большинстве случаев хорошо растворимы. Исключением являются кремневая (H_2SiO_3), оловянная (H_2SnO_3) и сурьмяная (HSbO_3) кислоты.

2. Все основания малорастворимы, за исключением щелочей: LiOH , KOH , RbOH , CsOH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$.

3. Соли по растворимости разделяют на две большие группы:

1) соли сильных кислот растворяются хорошо (исключение BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 , CaSO_4 , хлориды, бромиды и иодиды свинца, серебра и одновалентной ртути);

2) соли слабых кислот растворяются плохо (исключение соли лития, натрия, калия, рубидия и цезия, а также нитритов и ацетатов).

Приведенные правила помогают ориентироваться в растворимости соединений разных типов и дают возможность предвидеть направление химических реакций, которые происходят между ионами в растворе и в результате которых образуются малорастворимые соединения.

Например, фосфат висмута - малорастворимая соль, так как фосфорная кислота относится к слабым кислотам, и преобладающее большинство солей этого типа труднорастворимы.

Кроме химического состава, на растворимость соединений в сильной мере влияют внешние условия проведения реакции, в том числе концентрация реагирующих компонентов и температура.

Растворимость большинства солей с повышением температуры повышается. Так, растворимость сульфата кобальта увеличивается почти в два раза с повышением температуры раствора от 15 до 100⁰С. Аналогичная зависимость характерна и для хлорида серебра, сульфата бария и других солей.

В качественном анализе увеличение растворимости солей с повышением температуры иногда используют для обнаружения и разделения некоторых ионов. Например, ионы Pb^{2+} отделяют от ионов Ag^+ , переводя их в хлориды, при дальнейшем нагревании раствора с осадком до температуры кипения. При этом осадок PbCl_2 полностью растворяется, а AgCl остается в твердой фазе.

При повышении температуры растворимость большинства

твердых веществ увеличивается, например:

$T, ^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80
KNO_3, k_s	0,131	0,316	0,639	1,101	1,688

Встречаются твердые вещества, которые уменьшают свою растворимость при повышении температуры:

$T, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	60	80
$\text{Li}_2\text{CO}_3, k_s$	0,154	0,143	0,133	0,125	0,117	0,101	0,087

Графическое изображение зависимости растворимости от температуры называют кривыми растворимости (рис.2.2).

Если принять, что для некоторого твердого вещества растворимость с ростом температуры увеличивается, то после приготовления горячего (почти насыщенного) раствора при охлаждении можно получить холодный насыщенный раствор.

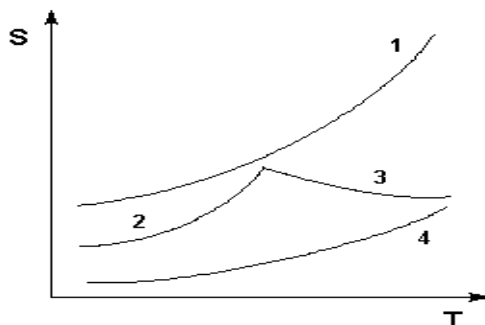


Рис. 2.2. Кривые растворимости некоторых солей в воде.

1 – KNO_3 , 2 – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 3 – Na_2SO_4 , 4 – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Образование последнего будет сопровождаться появлением первых кристаллов вещества, а при интенсивном перемешивании - осадка (массовая кристаллизация). Растворение вещества, содержащего растворимые примеси, в горячей воде, а затем осаждение его из раствора при достаточном охлаждении - это способ очистки вещества от растворимых примесей называют перекристаллизацией. Примеси при этом, как правило, остаются в растворе, так как присутствуют там в следовых количествах и при охлаждении не могут образовать своего насыщенного раствора. Некоторая часть очищаемого вещества также останется в холодном насыщенном растворе, который в лабораторной практике называют маточным. Чем больше уменьшается растворимость вещества при охлаждении раствора, тем выше будет выход перекристаллизованного вещества.

Для определения потерь или выхода продукта при очистке веществ методом перекристаллизации используют кривые растворимости.

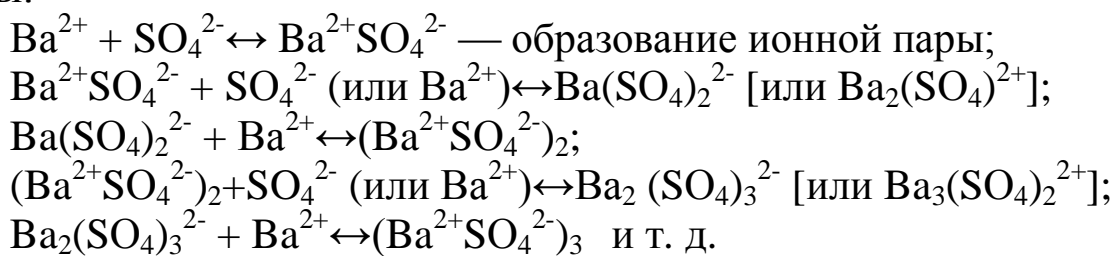
3. РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ РАСТВОРОМ И ТВЕРДОЙ ФАЗОЙ

3.1. Механизм образования твердой фазы - теория кристаллизации

Образование твердой фазы (кристаллизация) - сложный процесс, состоящий из нескольких стадий.

1. Дегидратация ионов, образующих осадок. Ионы в растворе гидратированы, твердая фаза во многих случаях не содержит воды, поэтому ионы перед образованием кристалла должны утратить гидратную воду.

2. Образование первичных центров кристаллизации. Два иона противоположного знака, объединяясь в молекулу, не образуют еще кристаллической формы. Образование первичного кристаллика проходит через ряд промежуточных стадий. Так, при осаждении сульфата бария из пересыщенных растворов происходят такие процессы:



Это так называемый индукционный период.

Таким образом, для образования первичного кристаллика в какой-либо точке раствора должны объединяться между собой по крайней мере по несколько ионов противоположного знака. Только в этом случае может образоваться первичный кристаллик (зародыш), например, кубической формы.

3. Рост первичных центров кристаллизации за счет осаждения на них все большего количества ионов, в результате чего образуются кристаллы большего размера, объединяющиеся между собой в более крупные агрегаты, не способные, однако, еще выделиться из раствора в виде осадка. Это — коллоидная стадия образования нерастворимого соединения.

4. Образование в течение некоторого времени в растворе настолько крупных кристаллов или их агрегатов, что они не могут более удерживаться в растворе, и, наконец, происходит выделение твердой фазы (осадка).

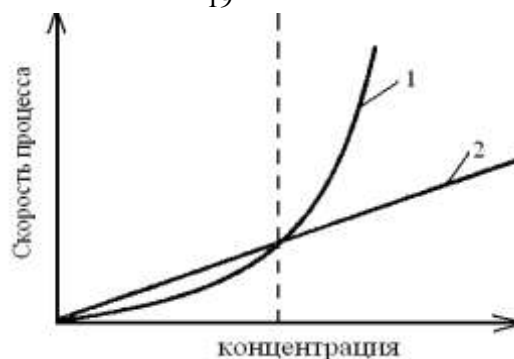


Рис. 3.1. Зависимость скоростей образования зародышей (1) и их роста (2) от относительного пересыщения

Образовавшиеся осадки могут отличаться по своим свойствам. В одних случаях выделяются аморфные осадки, в других – кристаллические.

Характер осадка зависит от соотношения скоростей двух процессов: скорости образования зародышей - первичных центров кристаллизации v_1 и скорости роста размеров зародышей v_2 . Значения v_1 и v_2 определяются относительным пересыщением, возникающим при добавлении раствора осадителя.

Мерой пересыщения раствора является степень пересыщения R , которая определяется выражением:

$$R = \frac{(C - S)}{S}, \quad (3.1)$$

где C - концентрация осаждаемого вещества, которая получается при внесении осадителя;

S – равновесная растворимость осадка в данных условиях

При малых значениях относительного пересыщения $v_2 > v_1$ при его возрастании скорости обоих процессов становятся в некоторый момент времени равными, и, наконец, скорость v_1 начинает преобладать, т. е. v_2 становится меньше v_1 .

На рис. 3.1 видно, что при малых значениях относительного пересыщения (левая часть рисунка) преобладает скорость роста зародышей, а при больших значениях (правая часть рисунка) преобладает скорость образования новых зародышей.

Рассмотренные зависимости объясняют, почему в одних случаях образуются аморфные, а в других - кристаллические осадки.

При добавлении раствора осадителя в первый момент времени образуется пересыщенный раствор труднорастворимого вещества. Если вещество мало растворимо, то достигается большое относительное пересыщение и скорость образования зародышей значи-

тельно больше, чем скорость их роста. В этих условиях при добавлении последующих порций раствора осадителя образуется большое количество новых центров кристаллизации. Эти первичные зародыши слипаются в более крупные агрегаты и выделяются из раствора в виде аморфного осадка.

Наоборот, если растворимость вещества не очень мала, относительное пересыщение меньше, чем в первом случае, и после прибавления раствора осадителя образуется сравнительно мало зародышей, размеры которых быстро увеличиваются. Из раствора выделяются отдельные кристаллы довольно значительных размеров - образуется кристаллический осадок.

Аморфные осадки состоят из множества слабо связанных между собой очень мелких кристалликов. Большинство таких осадков имеют кристаллическую структуру, вследствие чего их называют также скрытокристаллическими.

Степень пересыщения раствора можно изменять, регулируя условия осаждения.

Крупнокристаллический осадок имеет преимущества перед мелкокристаллическим и особенно аморфным осадком. Условия его осаждения можно определить, исходя из величины степени пересыщения раствора: чтобы осадок образовался кристаллический, необходимо уменьшить степень пересыщения R .

Согласно формуле (3.1) для уменьшения R необходимо уменьшить концентрацию осаждаемого вещества (C) и увеличить его растворимость (S).

Уменьшение концентрации осаждаемого соединения можно добиться:

- 1) разбавлением раствора;
- 2) понижением концентрации осадителя (метод «возникающего реагента»): в раствор вводят вещество, которое при соответствующей реакции, обычно идущей с малой скоростью, выделяет в раствор необходимый осадитель.

Увеличение растворимости осадка в процессе осаждения достигают повышением температуры или добавлением электролитов, которые повышают солевой эффект.

Наиболее существенной характеристикой аморфных осадков является очень большая общая поверхность. В связи с этим на поверхности аморфных осадков часто адсорбируются посторонние

вещества. Кроме того, в связи с наличием большого количества очень мелких агрегатов, которые слабо связаны между собой, при промывании аморфные осадки могут образовывать коллоидные растворы.

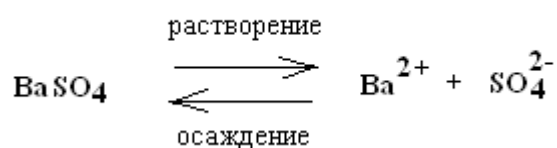
3.2. Производство растворимости

В химии часто используются гетерогенные (неоднородные) системы, состоящие из двух и более фаз, например, реакции осаждения.

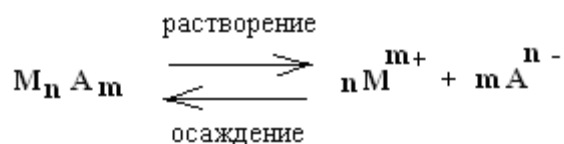
Особенность реакций осаждения заключается в том, что в результате растворения образуется новая фаза – твердое вещество и возникает гетерогенная двухфазная система: раствор – осадок (существует равновесие между осадком, образующимся при осаждении, и раствором, соприкасающимся с осадком соответствующего вещества).

Осадки, используемые в химическом анализе, относятся к различным классам химических соединений - это соли, основания и кислоты. Чаще всего используют малорастворимые соли. Соли неорганических кислот представляют собой, как правило, сильные электролиты и в растворах практически полностью диссоциируют на ионы.

Основные закономерности для случая, когда осадок образован малорастворимым электролитом, кристаллическая решетка которого построена из ионов, можно представить следующим образом:



Таким образом, в насыщенном растворе неорганической малорастворимой соли M_nA_m содержатся в основном только отдельные ионы M^{m+} и A^{n-} , которые находятся в равновесии с твердой фазой M_nA_m :



К такой системе применим закон действующих масс:

$$K = \frac{[M^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m}{[M_nA_m]}$$

Константа равновесия не зависит от абсолютного количества твердой фазы и при данной температуре является величиной постоянной.

При установившемся равновесии скоростей осаждения и растворения осадка в насыщенном растворе малорастворимого электролита при данной температуре и давлении произведение концентраций (активностей) его ионов есть величина постоянная. Эту константу называют произведением растворимости ПР (L_p – в немецкой литературе, S_p – в английской) или произведением активностей :

$$ПР(M_nA_m) = [M^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m \quad (3.2)$$

Из уравнения (3.2) видно, что при увеличении концентрации катионов осадка уменьшается концентрация анионов (и наоборот), поскольку при возрастании концентрации ионов M^{m+} или A^{n-} увеличивается вероятность встречи между ними. При этом скорость осаждения увеличивается по сравнению со скоростью реакции растворения осадка, и поэтому концентрация других разновидностей ионов в растворе уменьшается.

Равновесные молярные концентрации ионов M^{m+} и A^{n-} пропорциональны растворимости S (моль/л) вещества M_nA_m :

$$[M^{m+}] = n \cdot S \quad [A^{n-}] = m \cdot S,$$

тогда
$$ПР = (n \cdot S)^n \cdot (m \cdot S)^m \quad (3.3)$$

По значениям ПР можно сравнивать растворимость различных веществ. Например, из значений ПР для CaF_2 ($4,0 \cdot 10^{-11}$) и BaF_2 ($1,7 \cdot 10^{-6}$) можно заключить, что фторид кальция хуже растворим, чем фторид бария.

Численные значения произведения растворимостей приведены в справочниках (см. приложение). Пользуясь ими, можно вычислить растворимость малорастворимого электролита в системе: раствор - осадок. Напоминаем, что растворимость S малорастворимого соединения - это концентрация его ионов в растворе над осадком.

Под растворимостью обычно понимают концентрацию ионов металла в насыщенном растворе малорастворимой соли.

Соотношения (3.2) и (3.3) позволяют рассчитывать значения ПР по известной растворимости веществ и, наоборот, растворимость

веществ по известным ПР при $T = \text{const}$.

В общем случае для осадка $M_m A_n$ растворимость в воде вычисляют по формуле:

$$S(M_n A_m) = \sqrt[n+m]{\frac{\text{ПР}(M_n A_m)}{m^m \cdot n^n}}, \quad (3.4)$$

где $m+n$ – суммарное число катионов и анионов;

ПР – произведение растворимости вещества;

m – число молей катионов в уравнении диссоциации вещества;

n – число молей анионов в уравнении диссоциации вещества.

Формула (3.4) справедлива в том случае, если можно пренебречь влиянием ионной силы раствора и протеканием конкурирующие реакции.

В реальных условиях анализа сравнительно редко приходится иметь дело с насыщенными растворами малорастворимых соединений, не содержащими каких-либо посторонних ионов, которые способны взаимодействовать с ионами осадка. Эти конкурирующие реакции приводят к увеличению растворимости.

Так, катионы осадка могут вступать во взаимодействие с каким-либо лигандом, образуя комплексы, анионы осадка в свою очередь могут подвергаться протонизации.

Правило постоянства произведения концентраций следует из применения закона действия масс к насыщенному раствору малорастворимого электролита. Однако это правило имеет приближенный характер, потому что равновесие между осадком и раствором характеризуется более сложной зависимостью.

При введении в насыщенный раствор труднорастворимой соли постороннего электролита состояние равновесия нарушается, часть твердой фазы будет переходить в раствор и растворимость осадка увеличится.

Процесс растворения твердой фазы проходит до тех пор, пока активность ионов в растворе, т. е. их способность к взаимным столкновениям, не станет такой же, как и до введения в раствор постороннего электролита. После этого снова установится динамическое равновесие между осадком и ионами раствора. Поэтому постоянной величиной является не произведение концентрации ионов, а произведение их активности.

Активность – величина, учитывающая отклонения от законов идеальных растворов, связанные с различными взаимодействиями

между частицами растворенного вещества, а также растворенного вещества и растворителя.

Правило произведения растворимости: в насыщенном растворе малорастворимой соли произведение активностей ионов при постоянной температуре и давлении является величиной постоянной.

$$PA(M_nA_m) = (a_{M^{m+}})^n \cdot (a_{A^{n-}})^m \quad (3.5)$$

Величину ПА называют **произведением активности**; она, в отличие от произведения растворимости, не зависит от концентрации посторонних ионов в растворе. Формулу (3.5) используют, если нельзя пренебречь влиянием ионной силы раствора.

Связь между произведением растворимости и произведением активности можно установить, исходя из следующей зависимости:

$$a = f \cdot c, \quad (3.6)$$

где а- активность;

f- коэффициент активности;

c- концентрация раствора. моль/л.

Для расчета коэффициентов активности применяют правило **ионной силы раствора:**

$$I = 1/2 (C_A \cdot Z_A^2 + C_B \cdot Z_B^2), \quad (3.7)$$

где I – ионная сила раствора;

C_A- концентрация иона А, моль/л;

Z_A – заряд иона А;

C_B – концентрация иона В. моль/л;

Z_B – заряд иона В.

Тогда коэффициент активности можно рассчитать по формуле:

$$\lg f = -0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I} \quad (3.8)$$

Значением ПР без поправок на ионную силу раствора можно пользоваться только при $I < 0,0001$, когда коэффициенты активностей близки к единице.

С увеличением концентрации ионов возрастает ионная сила раствора (сила электростатического притяжения ионов) и уменьшается кинетическая энергия движения ионов, т.е. уменьшается их активность.

В присутствии посторонних электролитов коэффициенты активности ионов, которые зависят от ионной силы раствора, всегда меньше единицы. Отсюда можно заключить, что произведение растворимости, а также и растворимость малорастворимых соединений

увеличивается в растворах с повышением концентрации сильных электролитов.

При добавлении реактива, в котором содержатся ионы, одноименные с ионами осадка, растворимость осадка уменьшается. Этим широко пользуются в химическом анализе.

3.3 Солевой эффект

Сильные электролиты, присутствующие в растворе, обычно повышают растворимость соприкасающихся с ним осадков. Например, растворимость $PbSO_4$ в присутствии KNO_3 , $NaNO_3$ и т. п. повышается и притом тем сильнее, чем больше общая концентрация всех подобных солей в растворе. Это явление, называемое солевым эффектом.

Произведение растворимости только в первом приближении можно рассматривать как произведение концентраций ионов в насыщенном растворе. В действительности же постоянным является не оно, а произведение активностей ионов в насыщенном растворе.

Например, действительные концентрации ионов H^+ и Cl^- в 0,1M растворе HCl , которая, как сильный электролит считается диссоциированной в водных растворах почти нацело, равны также по 0,1моль/л. Однако действуют эти ионы при различных химических реакциях так, как если бы их концентрация равнялась всего 0,0814 моль/л.

Концентрацию для сильных электролитов вычисляют, исходя из допущения почти полной диссоциации их в растворе. Что же касается коэффициента активности, то, согласно современной теории сильных электролитов, он представляет собой меру влияния электростатических сил притяжения и отталкивания, действующих между ионами на способность иона к химическим действиям.

Если $f_a < 1$, это значит, что и он стеснен в своих движениях междуионными силами. В таком случае $a < C$, т. е. данное количество ионов (C , моль/л) действует так, как если бы их было меньше (a , моль/л). Если $f_a = 1$, то $a = C$. Это значит, что ион действует соответственно своей «концентрации» в растворе. У сильных электролитов это происходит только в очень разбавленных растворах ($C \leq 0,0001M$), где расстояния между ионами настолько велики, что действующие между ними силы практически не играют роли. Аналогично же можно не считаться с междуионными силами и в случае

не слишком концентрированных растворов слабых электролитов, у которых только ничтожная часть всех молекул диссоциирована на ионы. Для таких растворов можно принять, что $f_a = 1$ и $a = C$.

3.4. Условие выпадения осадка

Произведение растворимости является одной из основных характеристик осадка. Пользуясь этой характеристикой, можно изменять растворимость осадка, рассчитывать оптимальные условия осаждения, предвидеть, какими реакциями осаждения лучше пользоваться для определения тех или иных ионов.

Из уравнения (3.1.) вытекают условия образования в растворе осадка:

Осадок малорастворимого электролита образуется только в том случае, когда произведение концентраций его ионов (П) в растворе превышает величину произведения растворимости этого соединения, т.е. когда раствор становится пересыщенным относительно данного малорастворимого соединения. Из ненасыщенного раствора осадок не выделяется, происходит растворение твёрдой фазы.

3.4.1 Влияние температуры на полноту осаждения

Полнота осаждения определяется в первую очередь величиной произведения растворимости осадка. Но указанная величина постоянна только при неизменной температуре. Если же температура изменяется, то изменяется и величина произведения растворимости осадка.

Растворимость большинства осадков тоже увеличивается с повышением температуры, хотя обычно не так сильно. Так, например, растворимость AgCl при 100°C почти в 25 раз больше, чем при 10°C . Иногда встречаются случаи, когда растворимость осадков уменьшается с повышением температуры.

Изменение растворимости в зависимости от температуры связано с тепловым эффектом растворения. У большинства солей растворение сопровождается поглощением тепла. Растворимость таких солей, согласно принципу Ле-Шателье, должна возрастать при повышении температуры. Наоборот, в тех случаях, когда при растворении происходит выделение тепла, растворимость при повышении

температуры уменьшается.

Если при повышении температуры происходит превращение одного кристаллогидрата в другой, т. е. изменяется кристаллическая решетка соли, то может случиться, что разные кристаллогидраты будут различно реагировать на повышение температуры, и, следовательно, изменится растворимость. Например, при комнатной температуре в равновесии с водным раствором находится осадок кристаллогидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворимость которого увеличивается с повышением температуры. Однако при 60°C этот кристаллогидрат теряет часть своей кристаллизационной воды, превращаясь в кристаллогидрат состава $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. В отличие от растворимости $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворимость кристаллогидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ с повышением температуры уменьшается, и кривая растворимости сульфата кальция имеет максимум при 60°C .

Осаждение чаще ведут при нагревании, так как это способствует росту кристаллов осадка или коагуляции коллоидных частиц (при их наличии).

Если растворимость осадка заметно возрастает с повышением температуры, то к отделению осадка фильтрованием необходимо приступать только после полного охлаждения раствора. Так поступают, например, при отделении осадков MgNH_4PO_4 , PbSO_4 , CaC_2O_4 и т. п.

Если растворимость осадка очень мала и мало изменяется с изменением температуры, например, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выгоднее фильтровать раствор горячим, так как горячие жидкости фильтруются быстрее холодных.

В ряде случаев увеличение растворимости может быть в достаточной мере подавлено присутствием в растворе избытка осадителя. Не следует, однако, забывать, что при промывании осадка этот избыток удаляется, так что в конце этой операции растворимость снова повысится.

3.4.2 Влияние рН среды на полноту осаждения

Одним из важнейших факторов, влияющих на полноту осаждения, является концентрация ионов H^+ , т. е. величина рН исследуемого раствора.

1) Осаждение трудно растворимых гидроокисей металлов.

В этом случае осаждающим ионом является ион OH^- . Концен-

трация его связана с концентрацией ионов H^+ соотношением:

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14} \text{ (при } 22^0C) \quad (3.9)$$

Из уравнения (3.9) видно, что с увеличением концентрации ионов H^+ , т. е. с уменьшением рН раствора, концентрация ионов OH^- уменьшается. Но от концентрации ионов OH^- зависит, будет ли данная гидроокись осаждаться и насколько осаднение ее будет полным. Ясно, что чем больше величина произведения растворимости гидроокиси, тем большая концентрация ионов OH^- потребуется для достижения полного осаднения ее, т. е. при тем большем рН это осаднение нужно проводить.

Величину рН, необходимую для достижения полного осаднения какой-либо гидроокиси, нетрудно вычислить из уравнения произведения растворимости ее.

2) Осаждение трудно растворимых солей слабых кислот.

Величина рН имеет важное значение при осаждении трудно растворимых солей слабых кислот, например карбонатов, оксалатов, фосфатов, сульфидов и т. д.

Осаждающими ионами в этом случае являются анионы слабых кислот: CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-} , S^{2-} и т. д. Эти анионы, встречаясь в растворе с ионами H^+ , связываются с ними, образуя сначала анионы HCO_3^- , $HC_2O_4^-$, HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, HS^- , а затем недиссоциированные молекулы H_2CO_3 , $H_2C_2O_4$, H_3PO_4 , H_2S , так как те и другие мало склонны к диссоциации. Следовательно, концентрации в растворе анионов CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-} , S^{2-} зависят от концентрации ионов H^+ , уменьшаясь с ее увеличением, т. е. с уменьшением величины рН раствора. Отсюда видно, что от величины рН должно зависеть выпадение или невыпадение в осадок подобных солей, а также полнота осаднения их.

При малой величине произведения растворимости для осаднения требуется и малая концентрация осаждающего иона. В соответствии с этим полное осаднение соли с малой величиной произведения растворимости нередко может быть достигнуто даже в сильно-кислой среде, т. е. при малой величине рН, например, полное осаднение сульфидов катионов с $PP < 10^{-29}$, достигается в сильноокислой среде при рН=0,5. Осаждение сульфидов с $PP = 10^{-15} - 10^{-23}$, требует нейтральной или щелочной среды (рН>7).

Кроме величины произведения растворимости, большое значение имеет также величина константы диссоциации соответствующей

щей слабой кислоты. Чем меньше константы диссоциации, тем полнее связываются осаждающие ионы ионами H^+ и тем большую величину рН нужно создать, чтобы добиться практически полного осаждения соли.

Например, угольная кислота ($K_1=4,3 \cdot 10^{-7}$; $K_2=5,6 \cdot 10^{-11}$) гораздо слабее щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ ($K_1=5,9 \cdot 10^{-2}$; $K_2=6,5 \cdot 10^{-5}$), осаждение иона Ca^{2+} в виде $CaCO_3$ должно происходить при более высоком значении рН, чем осаждение в виде CaC_2O_4 , хотя величины их произведений растворимости одного порядка ($ПР_{CaCO_3}=4,8 \cdot 10^{-9}$; $ПР_{CaC_2O_4}=2,6 \cdot 10^{-9}$).

3.4.3 Влияние на растворимость реакций комплексообразования

Увеличение растворимости малорастворимых соединений часто связано с образованием комплексов. Во многих случаях осаждаемые ионы способны взаимодействовать с различными лигандами, в результате чего они влияют на состояние равновесия между осадком и раствором. Так, ионы винной кислоты и других оксикислот мешают осаждению железа в виде гидроксида. Растворимость сульфата свинца в присутствии $Pb(NO_3)_2$ увеличивается в результате образования комплексных катионов $[Pb_2SO_4]^{2+}$, $[Pb_3(SO_4)_2]^{2+}$ и др. При осаждении ионов серебра избытком хлороводородной кислоты или хлорида натрия часть осадка хлорида серебра переходит в раствор в виде комплексных анионов $[AgCl_2]^-$ или $[AgCl_3]^{2-}$.

Сдвиг состояния равновесия между осадком и раствором в сторону растворения осадка зависит от произведения растворимости осадка, устойчивости комплекса, концентрации лиганда, кислотности раствора и других условий.

С помощью лигандов можно связать различные ионы, которые мешают анализу, методом осаждения или другими методами. По существу этот процесс соответствует разделению без фильтрования, промывания и т. д., которые требуют много времени.

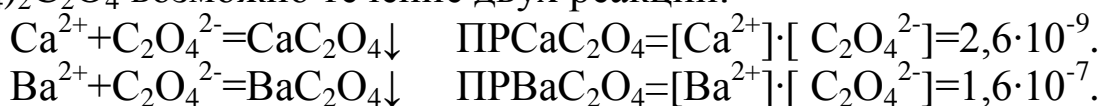
Расчеты растворимости осадков при образовании комплексов связаны с некоторыми затруднениями. Обусловлено это тем, что для многих комплексных соединений пока не установлены константы нестойкости или устойчивости. Кроме того, комплексные ионы, аналогично многоосновным кислотам, образуются и диссоциируют ступенчато. Состояние равновесия между отдельными формами

комплексных групп зависит от концентрации лиганда и кислотности раствора.

3.5. Дробное осаждение

Нередко прибавляемый реагент образует малорастворимое соединение не с одним, а с двумя или несколькими ионами, находящимися в растворе. Используя правило произведения растворимости, можно понять, как происходит осаждение ионов в подобных случаях.

Допустим, что в растворе одновременно присутствуют катионы Ca^{2+} и Ba^{2+} , их концентрации равны 10^{-1} моль/л. При постепенном прибавлении к этой смеси раствора оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ возможно течение двух реакций:



Первым выпадает в осадок то соединение, для которого раньше будет достигнута (и превышена) величина произведения растворимости.

Исходя из значений ПР, можно вычислить, какие концентрации иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ необходимы для начала осаждения оксалата кальция и бария:

$$\begin{aligned} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= \frac{\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{2,6 \cdot 10^{-9}}{10^{-1}} = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л.} \\ [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= \frac{\text{ПР}_{\text{BaC}_2\text{O}_4}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-7}}{10^{-1}} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль / л.} \end{aligned}$$

Из приведенных расчетов видно, что для осаждения оксалата кальция требуется значительно меньшая концентрация оксалат-иона ($2,6 \cdot 10^{-8}$ моль/л), чем для оксалата бария ($1,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

Следовательно, из смеси будет первым осаждаться оксалат кальция, для которого произведение растворимости достигается раньше.

Таким образом, осаждение ионов из их смеси происходит в той последовательности, в какой достигаются произведения растворимости малорастворимых электролитов, образующихся при действии того или иного реактива, т.е. первым выпадет в осадок соединение с меньшим значением произведения растворимости. Такое последовательное осаждение называется фракционированным (или дробным).

Последовательность выпадения осадков зависит не только от величины ПР, но и от концентрации соответствующих ионов в растворе. Например, увеличив концентрацию ионов Ba^{2+} в 100 раз и больше по отношению к концентрации ионов Ca^{2+} , удается вызвать обратную последовательность осаждения оксалатов бария и кальция, т. е. первым выпадает осадок BaC_2O_4 .

Дробное осаждение используют достаточно часто в качественном химическом анализе, осадочной хроматографии и т. д.

3.6. Превращение одних малорастворимых соединений в другие

В аналитической химии часто приходится иметь дело с реакциями, в которых одно малорастворимое соединение переводят в другое, еще менее растворимое в данных условиях. Например, осадок SrSO_4 ($\text{ПР}=3,2 \cdot 10^{-7}$) легко превращается в SrCO_3 ($\text{ПР} = 1,1 \cdot 10^{-10}$) при действии избытка раствора Na_2CO_3 на осадок SrSO_4 .

Это имеет большое практическое значение, т. к. SrSO_4 не растворяется в кислотах, а SrCO_3 – растворим. Поэтому, чтобы перевести SrSO_4 в раствор, его сначала превращают в карбонат, а затем растворяют в кислотах.

Если сравнить произведения растворимости BaSO_4 ($\text{ПР}=1,1 \cdot 10^{-10}$) и BaCO_3 ($\text{ПР}=5,1 \cdot 10^{-9}$), может показаться, что перевести сульфат бария в карбонат нельзя. Однако это не так. Осадок BaCO_3 образуется всегда, когда произведение растворимости его окажется превышенным, т. е. $[\text{Ba}^{2+}] > \frac{\text{ПР}_{\text{BaCO}_3}}{[\text{CO}_3^{2-}]}$.

Преобразование BaSO_4 в BaCO_3 должно происходить при условии:

$$\frac{\text{ПР}_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{\text{ПР}_{\text{BaCO}_3}}{[\text{CO}_3^{2-}]}, \text{ т. е. } \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{\text{ПР}_{\text{BaCO}_3}}{\text{ПР}_{\text{BaSO}_4}},$$

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{5 \cdot 10^{-9}}{1,1 \cdot 10^{-10}} > 50$$

Таким образом, чтобы превращение BaSO_4 в BaCO_3 происходило, надо, чтобы $[\text{CO}_3^{2-}]$ в растворе превышала $[\text{SO}_4^{2-}]$ более, чем в 50 раз.

На практике для более полного перевода осадка осуществляют многократное действие свежей порцией раствора Na_2CO_3 на осадок, сливая при этом жидкость с осадка.

Процессы превращения одних малорастворимых соединений в другие могут быть использованы для разделения ионов, особенно при их дробном обнаружении.

4. РАСЧЁТ КОЛИЧЕСТВА ОСАДИТЕЛЯ И ПОТЕРЬ ОСАДКА ПРИ ЕГО ПРОМЫВАНИИ

Для достижения полного осаждения определяемых ионов к исследуемому раствору прибавляют избыток осадителя. При этом растворимость осадка уменьшается, количество определяемых ионов становится незначительным и практически не влияет на результаты анализа.

Таким образом, казалось бы, что чем больше концентрация осадителя, тем полнее осаждение. Однако иногда большой избыток одноименных ионов приводит к нежелательным результатам, что объясняется посторонними процессами.

Например, чтобы более полно отделить ионы бария от ионов кальция с помощью сульфата аммония, желательно прибавить большой избыток осадителя. В то же время при большом избытке осадителя, кроме сульфата бария в осадок частично переходит и сульфат кальция (часть кальция остается в водном растворе в виде комплекса). Другой пример: кадмий можно отделить от цинка в виде сульфида, действуя сероводородом. Для более полного осаждения CdS желательно увеличить концентрацию ионов сульфида. Этого можно достичь уменьшением концентрации водородных ионов в растворе, однако тогда начнет выпадать и сульфид цинка.

Если разница в растворимости соединений не очень велика, слишком большой избыток реагента особенно отрицательно влияет на процесс разделения.

Известны случаи, когда с увеличением концентрации осадителя растворимость осадка увеличивается. Причиной повышения растворимости является обычно образование комплексных соединений или кислых солей, амфотерность осаждаемого соединения (гидроокиси) и т. д. Например, при осаждении сульфата свинца раствором серной кислоты осадок заметно растворяется в избытке осадителя. Роданид серебра растворяется в избытке SCN^- . Растворение осадков в избытке осадителя связано с образованием комплексных анионов $[Ag(SCN)_2]^-$, которые легко растворяются в воде.

Если происходит связывание каких-либо ионов осадка, должно

происходить и полное или частичное растворение его. Ведь произведение концентраций ионов осадка в растворе становится вследствие этого меньше произведения растворимости осадка, и раствор из насыщенного превращается в ненасыщенный. А так как этот раствор соприкасается с осадком, он должен растворять последний.

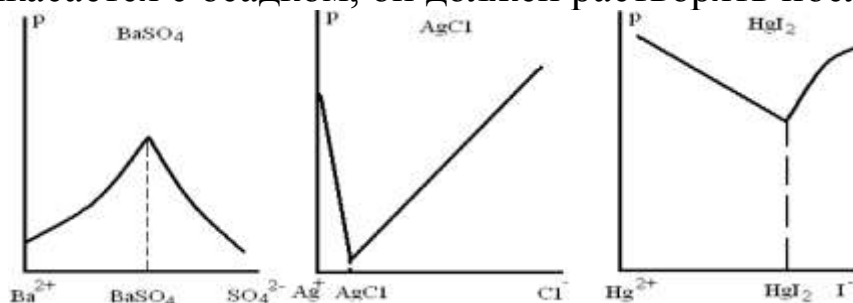


Рис.4.1. Зависимость растворимости осадков от избытка осадителя.

Таким образом, избыток осадителя не всегда способствует более полному осаждению (см. рис. 4.1.).

Поэтому осадителя необходимо прибавлять столько, чтобы количество определяемых ионов, остающихся в растворе, не имело практического значения.

Расчёт количества осадителя относится к приближенным расчётам, в их результатах сохраняется не более одной-двух значащих цифр.

Теоретической основой расчётов служит закон эквивалентов: *вещества реагируют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам.*

$$\frac{m_1}{M_{э1}} = \frac{m_2}{M_{э2}} \quad (4.1)$$

где m_1 - масса осаждаемого вещества, г;

$M_{э1}$ - его эквивалентная масса, г/моль;

m_2 -масса осадителя, г;

$M_{э2}$ - эквивалентная масса осадителя, г/моль.

Если применяемый осадитель не 100%-ный, а $n\%$ - ный, то искомое весовое количество осадителя в граммах вычисляется по формуле:

$$X = \frac{m_2 \cdot 100}{n} \quad (4.2)$$

Наконец, чтобы реакция прошла до конца, найденную величину увеличивают в полтора раза больше расчётного.

Если концентрация осадителя выражена через нормальность (Сн), для расчёта объёма осадителя используют формулу:

$$X = \frac{m \cdot 1000}{C_n \cdot M_э} \quad (4.3)$$

где m - масса осадителя, г;

$M_э$ - его эквивалентная масса, г/моль;

C_n – нормальная концентрация осадителя, моль-экв/л.

Чтобы вычислить потери осадка при его промывании, по произведению растворимости определяют концентрацию ионов в промывной жидкости, которая после соприкосновения с осадком превращается в насыщенный раствор. Далее находят массу осадка в 1 л насыщенного раствора, а затем в объёме промывной жидкости, израсходованной на всё промывание.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. Условия выпадения осадка

а) Получение сульфида железа (II)

В две пробирки внести по 2-3 капли раствора FeSO_4 . В одну из них добавить такой же объем сероводородной воды, а в другую – раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. В каком случае выпадает осадок? Используя правило произведения растворимости, объяснить наблюдаемое явление. Для протекающего процесса написать ионные уравнения реакции.

б) Получение гидроксида магния

В две пробирки внести по 2-3 капли раствора хлорида магния. В одну пробирку добавить 5-6 кристаллов хлорида аммония и, встряхивая, добиться их растворения. Затем в каждую из пробирок добавить по 8-10 капель раствора гидроксида аммония. Объяснить, почему осадок выпадает в пробирке, в которой отсутствует хлорид аммония.

Опыт 2. Дробное осаждение

В две пробирки налить 2-3 капли AgNO_3 . В первую пробирку добавить хлорид калия, во вторую хромат калия по 2-3 капли. Отметить цвета образовавшихся осадков. Написать ионно-молекулярные уравнения протекающих реакций, выражение ПР для полученных осадков. Определить, какое из полученных веществ наименее растворимо? Какое будет в первую очередь выпадать в осадок из раствора, содержащего ионы Cl^- , CrO_4^{2-} , Ag^+ в равных концентрациях?

Проверить предположение опытом. В пробирку внести по 2-3 капли раствора хлорида калия и хромата калия, добавить 5-6 капель воды и перемешать раствор. По каплям прибавить в него 1-2 капли нитрата серебра. Что наблюдается? С какими ионами в первую очередь реагируют ионы серебра? Какое вещество при этом образуется? Добавить в раствор ещё по каплям нитрат серебра. Что происходит?

Опыт 3. Сравнение полноты осаждения ионов различными осадителями

В пробирке смешать 4 капли нитрата свинца и 6 капель хлорида калия. Полученный осадок отфильтровать. Фильтрат разделить на две части. К первой части добавить 2-3 капли хлорида калия, ко второй части 2-3 капли иодида калия. Что наблюдается?

Написать ионные уравнения реакций образования полученных

солей свинца. На основании опыта сделать вывод о сравнительной величине растворимости этих солей. Проверить свое заключение по табличным данным.

Опыт 4. Условия растворения осадков

а) Влияние величины произведения растворимости на растворение осадков.

В три пробирки налить 2-3 капли нитрата серебра. В первую добавит 2-3 капли хлорид калия, во вторую – 2-3 капли бромид калия, в третью – 2-3 капли иодид калия. Отметить цвета полученных осадков. К осадкам в каждую пробирку добавить по 2-3 капли раствора аммиака. Размешать содержимое пробирок стеклянной палочкой. В каком случае осадок растворяется быстро? Осадок какого вещества практически не растворяется?

Написать уравнения образования и растворения осадков, с учетом того, что при растворении образуется комплексное соединение, содержащее комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Записать выражения произведения растворимости для образовавшихся галогенидов и указать их числовые значения.

б) Влияние концентрации ионов на растворение осадков.

В две пробирки налить 2-3 капли оксалата аммония. В каждую пробирку добавить 2-3 капли хлорида кальция. В одну пробирку с образовавшимся осадком добавить 2-3 капли соляной кислоты, во вторую – 2-3 капли уксусной кислоты. Что происходит?

Написать ионные уравнения протекающих процессов и выражения произведения растворимости. Почему осадок оксалата кальция не растворяется в уксусной кислоте и растворяется в соляной?

в) Сравнение растворимости сульфидов железа (II) и меди

В пробирку внести 2-3 капли раствора соли железа (II), в другую – такой же объем раствора соли меди (II). В каждую пробирку добавить несколько капель раствора сульфида аммония до появления осадков. Затем прилить к осадкам немного соляной кислоты. Какой из осадков растворяется? Составить уравнения реакций. Объяснить различие в растворимости осадков, используя значения произведения растворимости

Опыт 5. Переосаждение малорастворимых веществ

а) Получение сульфида свинца (II) из сульфата свинца (II).

В пробирку внести 2 капли раствора ацетата свинца (II) и прибавить 3 капли раствора сульфата натрия. Осадок какого вещества

образовался? Написать ионно-молекулярные уравнения.

Осадку дать отстояться и кусочками фильтровальной бумаги или пипеткой отобрать жидкую фазу. К осадку добавить 3-4 капли сульфида аммония и перемешать осадок стеклянной палочкой. Как изменился цвет осадка? Какое вещество образовалось?

Написать выражения произведения растворимости и их числовые значения. Объяснить переход одного осадка в другой.

б) Получение хромата свинца из сульфата свинца.

В пробирку внести 2 капли раствора ацетата свинца (II) и прибавить 3 капли раствора сульфата натрия. Осадок какого вещества образовался? Написать ионно-молекулярные уравнения.

Осадку дать отстояться и кусочками фильтровальной бумаги или пипеткой отобрать жидкую фазу. К осадку добавить 3-4 капли хромата калия и перемешать осадок стеклянной палочкой. Как изменился цвет осадка? Какое вещество образовалось?

Написать выражения произведения растворимости и их числовые значения. Объяснить переход одного осадка в другой.

в) Получение хромата калия из ацетата бария

Внести в пробирку 2-3 капли раствора хлорида бария и 5-6 капель раствора ацетата натрия. Затем прибавить 4-6 капель раствора хромата калия. При этом выпадает жёлтый осадок хромата бария, не растворимый в уксусной кислоте. Составить уравнение реакции.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1

*Произведения растворимости малорастворимых
в воде электролитов*

<i>Формула соединения</i>	<i>ПР</i>	<i>Примечание</i>
AgBr	$4,90 \cdot 10^{-13}$	
PbBr ₂	$6,6 \cdot 10^{-6}$	
Ca(OH) ₂	$5,02 \cdot 10^{-6}$	
Cd(OH) ₂ , неакт. форма	$7,2 \cdot 10^{-15}$	
Fe(OH) ₂	$4,87 \cdot 10^{-17}$	
Fe(OH) ₃	$2,79 \cdot 10^{-39}$	
Mg(OH) ₂ стаб. форма	$1,32 \cdot 10^{-11}$	
Ni(OH) ₂	$3,16 \cdot 10^{-16}$	
Pb(OH) ₂ ↔ Pb ²⁺ + 2OH ⁻	$1,0 \cdot 10^{-20}$	
Sn(OH) ₂	$5,45 \cdot 10^{-27}$	
Sn(OH) ₄	$1,0 \cdot 10^{-57}$	
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$2 \cdot 10^{-7}$	
AgJ	$9,98 \cdot 10^{-17}$	
BiI ₃	$7,71 \cdot 10^{-19}$	
Hg ₂ J ₂	$4,47 \cdot 10^{-29}$	
HgI ₂	$2,9 \cdot 10^{-29}$	
PbJ ₂	$1,34 \cdot 10^{-8}$	
Ag ₂ CO ₃	$9,49 \cdot 10^{-12}$	
BaCO ₃	$5,93 \cdot 10^{-9}$	
CaCO ₃	$3,26 \cdot 10^{-9}$	
FeCO ₃	$2,09 \cdot 10^{-11}$	
Li ₂ CO ₃	$8,15 \cdot 10^{-4}$	
MgCO ₃	$6,82 \cdot 10^{-6}$	
MnCO ₃	$2,24 \cdot 10^{-11}$	
NiCO ₃	$1,63 \cdot 10^{-7}$	
PbCO ₃	$7,41 \cdot 10^{-14}$	
SrCO ₃	$1,10 \cdot 10^{-10}$	
ZnCO ₃	$1,45 \cdot 10^{-11}$	
AgNO ₂	$3,7 \cdot 10^{-10}$	
Ag ₂ C ₂ O ₄	$5,4 \cdot 10^{-12}$	
BaC ₂ O ₄	$1,49 \cdot 10^{-7}$	

Формула соединения	ПР	Примечание
CaC_2O_4	$2,60 \cdot 10^{-9}$	
FeC_2O_4	$3,05 \cdot 10^{-7}$	
MgC_2O_4	$1 \cdot 10^{-8}$	
NiC_2O_4	$4,42 \cdot 10^{-10}$	
PbC_2O_4	$5,32 \cdot 10^{-10}$	
SrC_2O_4	$7,61 \cdot 10^{-8}$	
Ag_2SO_4	$5,02 \cdot 10^{-5}$	
BaSO_4	$1,05 \cdot 10^{-10}$	
CaSO_4	$2,30 \cdot 10^{-5}$	
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$3,14 \cdot 10^{-5}$	
PbSO_4	$1,96 \cdot 10^{-8}$	
SrSO_4	$5,29 \cdot 10^{-7}$	
Ag_2S	$6,31 \cdot 10^{-50}$	
CdS	$2 \cdot 10^{-28}$	
CuS	$6,31 \cdot 10^{-36}$	
Cu_2S	$2,51 \cdot 10^{-48}$	
FeS	$4,3 \cdot 10^{-17}$	
FeS_2	$5,4 \cdot 10^{-27}$	
HgS чёрн.	$1,59 \cdot 10^{-52}$	
HgS красн.	$3,98 \cdot 10^{-53}$	
MnS розов.	$2,51 \cdot 10^{-10}$	
MnS зелён.	$2,51 \cdot 10^{-13}$	
NiS α	$3,16 \cdot 10^{-19}$	
NiS β	$1,0 \cdot 10^{-24}$	
NiS γ	$2,0 \cdot 10^{-26}$	
PbS	$2,51 \cdot 10^{-27}$	
Sb_2S_3	$2,2 \cdot 10^{-90}$	
SnS	$1,0 \cdot 10^{-25}$	
ZnS α	$1,59 \cdot 10^{-24}$	
ZnS β	$2,51 \cdot 10^{-22}$	
Ag_2SO_3	$1,51 \cdot 10^{-14}$	
BaSO_3	$5 \cdot 10^{-10}$	
CaSO_3	$1,59 \cdot 10^{-8}$	
MgSO_3	$3 \cdot 10^{-3}$	
SrSO_3	$5,14 \cdot 10^{-8}$	

Формула соединения	ПР	Примечание
Ag_3PO_4	$8,89 \cdot 10^{-12}$	
AlPO_4	$9,84 \cdot 10^{-21}$	20^0
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$6 \cdot 10^{-39}$	
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,07 \cdot 10^{-33}$	
CrPO_4 , зелён	$2,4 \cdot 10^{-23}$	20^0
FePO_4	$1,29 \cdot 10^{-22}$	
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	$4,74 \cdot 10^{-32}$	
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	$7,94 \cdot 10^{-43}$	
$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	$1 \cdot 10^{-31}$	20^0
BaF_2	$2,43 \cdot 10^{-6}$	
CaF_2	$4,70 \cdot 10^{-11}$	26^0
CdF_2	$6,44 \cdot 10^{-3}$	
FeF_2	$2,36 \cdot 10^{-6}$	
LiF	$1,84 \cdot 10^{-3}$	
MgF_2	$5,16 \cdot 10^{-11}$	
PbF_2	$3,3 \cdot 10^8$	
SrF_2	$3,37 \cdot 10^{-9}$	
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	
CuCl	$1,72 \cdot 10^{-7}$	
Hg_2Cl_2	$1,32 \cdot 10^{-18}$	
PbCl_2	$6,02 \cdot 10^{-5}$	
Ag_2CrO_4	$1,44 \cdot 10^{-12}$	
BaCrO_4	$1,18 \cdot 10^{-10}$	
CaCrO_4	$3,67 \cdot 10^{-3}$	
Hg_2CrO_4	$1,13 \cdot 10^{-8}$	
PbCrO_4	$7,4 \cdot 10^{-5}$	
SrCrO_4	$2,24 \cdot 10^{-5}$	

Растворимость различных веществ в воде
(в граммах безводного вещества на 100г раствора, вес. %)

Вещество	Температура, °С					
	0	20	40	60	80	100
Неорганические вещества						
AgF	46,2	63,2	69,0	-	-	67,2
AgNO ₃	55,6	69,5	77,0	82,5	86,7	90,0
Ag ₂ SO ₄	0,6	0,8	1,0	1,1	1,3	1,4
AlCl ₃	30,5	31,4	32,1	32,5	32,7	32,9
Al(NO ₃) ₃	37,8	43,0	46,3	50,9	57,0	-
Al ₂ (SO ₄) ₃	23,8	26,7	2,9	37,2	42,2	47,1
As ₂ O ₃	1,2	1,8	41,6	4,1	5,8	7,7
As ₂ O ₅	37,3	39,7	3,8	42,2	42,9	43,4
B ₂ O ₃	1,1	2,2	53,2	5,8	8,7	13,5
BaBr ₂	49,5	51,0	28,9	55,1	57,4	60,0
BaCl ₂	24,0	26,3	33,2	31,3	34,4	37,0
Ba(ClO ₃) ₂	16,9	25,3	78,2	40,0	45,9	51,2
Ba(ClO ₄) ₂	67,3	74,3	69,6	80,1	83,2	84,9
BaI ₂	62,5	67,2	12,4	70,7	-	73,4
Ba(NO ₃) ₂	4,7	8,3	7,6	16,9	21,4	25,6
Ba(OH) ₂	1,65	3,7	55,1	17,3	50,3	-
Be(NO ₃) ₂	49,4	51,9	31,4	64,8	-	-
BeSO ₄	27,0	28,0	68,1	34,7	40,2	45,3
CaBr ₂	55,5	42,7	53,4	73,5	74,7	75,7
CaCl ₂	37,3	14,3	14,5	57,8	59,5	61,4
CaHCO ₃	14,2	67,6	70,8	14,9	15,1	15,5
CaI ₂	64,6	56,4	66,4	74,0	78,0	81,0
Ca(NO ₃) ₂	50,5	31,4	0,14	-	-	-
Ca(OH) ₂	0,19	0,17	0,14	0,12	0,08	-
CaSO ₄	0,176	0,202	0,211	0,201	-	-
CdBr ₂	36,0	49,7	-	60,4	-	61,1
CdCl ₂	47,3	53,1	57,5	57,7	58,3	59,5
CdI ₂	44,0	45,8	47,9	50,1	52,6	55,5
CdSO ₄	43,0	43,4	44,0	45,0	46,7	37,8
CoCl ₂	30,3	34,6	41,0	48,4	49,4	51,5

Вещество	Температура, °C					
	0	20	40	60	80	100
CoI ₂	58,0	65,2	75,0	-	80,0	81,0
Co(NO ₃) ₂	45,7	49,3	55,9	-	68,0	-
CoSO ₄	20,3	26,5	32,8	62,0	35,0	28,0
CrO ₃	62,0	62,6	63,5	34,3	65,5	67,4
CsCl	61,7	65,1	67,5	65,1	71,4	73,0
CsNO ₃	8,5	18,7	32,1	69,7	57,3	66,3
Cs ₂ SO ₄	62,6	64,1	65,5	-	67,8	68,8
CuBr ₂	51,8	55,9	-	66,7	-	-
CuCl ₂	40,7	42,2	44,7	-	49,8	54,6
Cu(NO ₃) ₂	45,5	55,5	62,0	-	-	71,2
CuSO ₄	12,5	17,2	22,5	64,5	67,5	43,0
FeBr ₂	-	53,7	56,9	28,5	35,5	64,8
FeCl ₂	-	38,4	40,8	43,9	47,5	48,3
FeCl ₃	42,7	47,9	-	78,9	84,0	84,3
Fe(NO ₃) ₃	40,1	45,3	51,2	-	-	-
FeSO ₄	13,5	21,0	28,7	35,5	30,5	-
H ₃ BO ₃	2,5	4,8	8,0	12,9	19,1	28,7
HIO ₃	70,3	71,7	73,7	75,9	78,3	80,8
HgCl ₂	3,5	6,1	9,3	14,0	23,1	38,0
KAl(SO ₄) ₂	2,9	5,6	10,5	19,8	41,5	-
KBr	34,9	39,5	43,0	46,1	48,7	51,0
KBrO ₃	3,0	6,5	11,7	18,5	25,4	33,3
K ₂ CO ₃	51,2	52,5	53,9	55,9	58,3	60,9
KCl	21,9	25,5	28,6	31,4	33,9	36,0
KClO ₃	3,2	6,8	12,2	19,2	27,3	36,0
KClO ₄	0,7	1,7	3,6	6,8	11,8	18,2
KCNS	63,8	68,5	-	-	-	87,5
KCr(SO ₄) ₂	-	11,1	-	-	-	-
K ₂ CrO ₄	37,2	38,7	40,1	41,5	42,9	44,1
K ₂ Cr ₂ O ₇	4,8	10,7	21,2	31,9	41,2	49,2
KF	30,9	48,7	58,1	58,7	60,0	-
K ₃ Fe(CN) ₆	30,2	46,0	65,0	70,7	80,1	-
K ₄ Fe(CN) ₆	12,5	22,0	29,9	35,9	40,1	43,6
KHCO ₃	18,4	25,2	32,2	39,6	-	-

Вещество	Температура, °C					
	0	20	40	60	80	100
KH_2PO_4	12,9	18,4	25,1	33,4	41,3	-
KI	56,1	59,1	61,7	63,8	65,6	67,3
KIO_3	4,4	7,5	11,2	15,5	19,9	24,4
KMnO_4	2,75	6,00	11,20	20,0	-	-
KNO_3	11,7	24,0	39,0	52,0	62,8	71,1
KOH	49,2	52,8	58,0	-	61,7	64,0
K_2SO_4	6,9	10,0	12,9	15,4	17,6	19,4
K_2SO_3	51,4	-	-	-	-	52,9
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	2,9	-	-	-	-	0,7
LiBr	58,8	63,9	67,2	69,1	71,0	72,8
LiCl	40,9	45,3	47,3	49,6	52,8	56,2
LiI	60,2	62,2	64,2	66,9	81,3	82,8
LiOH	10,6	11,0	11,7	12,8	14,2	16,0
Li_2SO_4	26,2	25,7	24,5	24,0	23,1	22,8
MgBr_2	49,4	50,3	51,6	52,7	-	55,6
MgCl_2	34,6	35,3	36,5	37,9	39,8	42,3
MgI_2	54,7	58,3	63,4	-	65,0	-
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	-	41,2	44,1	47,7	51,5	-
MgSO_4	18,0	25,2	30,8	35,3	35,8	33,5
MnBr_2	56,0	59,5	62,8	66,3	69,2	69,5
MnCl_2	38,8	42,5	47,0	52,1	53,0	53,5
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	50,5	58,8	-	-	-	-
MnSO_4	34,6	38,6	37,5	34,9	31,3	25,0
MoO_3	-	-	0,5	1,1	1,7	-
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$	2,0	7,2	12,9	21,1	-	52,3
NH_4Br	37,7	43,3	47,7	51,9	55,7	59,3
NH_4Cl	22,70	27,1	31,4	35,6	39,6	43,6
NH_4CNS	54,5	63,0	70,1	77,6	-	-
$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	20,0	25,3	-	-	41,8	-
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	15,4	26,2	36,9	46,2	53,5	60,9
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	11,1	18,4	24,8	31,4	-	-
$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	-30,5	-	-	-	-	-
NH_4HCO_3	10,6	17,8	26,8	37,2	52,2	78,0
NH_4I	60,7	63,3	65,6	67,6	69,6	71,4

Вещество	Температура, °C					
	0	20	40	60	80	100
NH_4NO_3	54,2	65,2	73,7	80,7	86,4	91,4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	41,2	43,0	44,8	46,6	48,5	50,4
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1,1	2,5	6,2	16,0	23,9	34,4
NaBr	44,5	47,6	51,4	54,1	54,2	54,8
NaBrO_3	21,6	26,7	32,8	38,5	43,1	47,6
Na_2CO_3	6,5	17,7	33,2	31,4	31,4	31,3
NaCl	26,3	26,4	26,7	27,0	27,5	28,1
NaClO_3	44,1	50,2	55,7	60,8	65,4	68,8
NaClO_4	62,6	66,5	70,9	74,3	76,0	76,8
Na_2CrO_4	24,1	44,2	49,0	53,5	55,5	55,7
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	62,0	64,3	68,3	72,9	79,0	80,6
NaI	61,4	64,1	67,2	72,0	74,7	75,2
NaIO_3	2,4	7,8	11,7	16,5	21,0	24,8
NaHCO_3	6,5	8,8	11,3	13,8	57,0	62
NaNO_2	41,9	45,8	49,6	-	57,0	62
NaNO_3	42,2	46,7	50,5	54,5	59,7	64,3
NaOH	29,6	52,2	56,3	63,5	75,8	77,6
Na_3PO_4	4,3	10,8	16,8	28,5	37,5	43,5
Na_2HPO_4	1,8	7,2	-	47,6	49,3	-
NaH_2PO_4	36,1	46,6	56,4	65,7	68,4	-
Na_2S	-	-	-	28,1	32,9	-
Na_2SO_4	4,8	16,3	32,8	31,2	30,4	29,8
Na_2SO_3	12,6	20,9	27,2	24,5	-	21,7
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	33,4	41,2	59,4	65,7	69,9	72,2
Na_2VO_3	-	17,4	20,8	24,8	28,0	-
Na_2WO_4	41,6	42,1	43,8	45,6	47,6	49,3
NiBr_2	53,0	56,7	59,1	60,4	60,6	60,8
NiCl_2	34,8	37,9	42,3	44,8	-	46,7
NiI_2	55,4	59,7	63,5	64,8	65,2	-
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	21,8	27,4	54,3	61,2	65,5	69,2
NiSO_4	20,7	27,4	33,5	35,4	39,2	43,4
PbCl_2	-	1,0	-	-	-	3,1
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	27,3	35,2	41,9	47,8	52,7	57,1
RbCl	43,5	47,7	50,9	53,6	56,0	58,9

Вещество	Температура, °С					
	0	20	40	60	80	100
RbNO ₃	16,3	34,6	53,9	66,7	75,6	81,9
Rb ₂ SO ₄	27,3	32,5	36,9	40,3	42,9	45,0
SbCl ₃	85,7	90,1	93,2	97,8	полностью	
SbF ₃	79,4	81,6	-	-	-	-
SnCl ₂	4,6	73,1	-	-	-	-
SnI ₂	-	1,0	1,4	2,1	2,9	4,0
SrBr ₂	46,0	50,6	55,2	60,0	64,5	69,0
SrCl ₂	30,3	34,6	39,5	45,0	47,5	50,2
SrI ₂	62,3	64,0	65,7	68,5	73,0	79,3
Sr(NO ₃) ₂	28,3	41,5	47,7	48,5	49,3	50,3
Sr(OH) ₂	0,9	1,7	3,8	7,8	16,8	47,7
TlNO ₃	3,8	8,7	17,3	31,6	52,6	80,5
TlOH	20,2	-	33,1	42,2	51,5	59,8
Tl ₂ SO ₄	2,6	4,6	7,1	9,9	12,8	16,1
UO ₂ (NO ₃) ₂	19,4	55,6	-	78,3	-	-
ZnBr ₂	79,5	-	85,5	86,1	86,6	87,0
ZnCl ₂	67,5	78,6	81,9	83,0	84,4	86,0
ZnI ₂	81,1	81,2	81,7	82,4	83,0	83,6
Zn(NO ₃) ₂	48,8	54,5	58,1	87,8	-	-
ZnSO ₄	29,4	35,0	41,4	46,0	46,2	44,0
Органические кислоты						
Бензойная	0,17	0,29	0,55	1,14	2,64	5,55
Винная	53,5	58,2	63,8	68,6	73,2	77,5
Лимонная	49,0	59,4	68,3	73,5	78,8	84,0
Органические кислоты						
Пикриновая	1,04	1,2	1,9	3,1	4,4	5,9
Салициловая	0,12	0,20	0,42	0,90	2,2	7,5
Щавелевая	3,42	8,69	17,7	30,7	45,8	54,5
Яблочная	47,0	55,8	64,6	73,3	82,1	-
Янтарная	2,72	6,28	13,9	26,4	41,5	54,7
Соли органических кислот						
Ацетат бария	36,9	41,6	44,0	42,9	42,5	42,9
Ацетат натрия	26,6	31,7	39,6	58,2	60,5	63,0
Ацетат калия	68,4	71,9	76,4	77,8	79,2	-

Вещество	Температура, °С					
	0	20	40	60	80	100
Ацетат кальция	27,2	25,8	24,9	24,6	25,1	22,9
Ацетат свинца	16,5	30,7	53,7	18,9	25,2	-
Ацетат серебра	7,2	10,4	14,1	18,9	25,2	-
Ацетат стронция	27,0	29,1	27,7	-	26,5	-
Битартарат калия	0,34	0,57	1,37	2,40	4,17	6,15
Оксалат аммония	2,3	4,3	7,6	12,2	18,3	25,7
Оксалат калия	20,3	26,7	30,4	34,7	38,9	44,9
Оксалат натрия	2,6	3,3	4,0	4,7	5,4	6,1
Тартарат аммония	31,0	38,6	43,3	46,5	-	-
Тартарат калия-натрия	-	38,8	-	-	-	-
Салицилат калия	44,1	52,3	58,2	61,2	-	68,3
Салицилат натрия	22,0	50,0	52,7	56,8	59,5	-
Формиат натрия	30,5	44,8	52,0	55,0	57,6	61,4
Формиат калия	-	77,0	79,4	82,2	85,3	86,8
Некоторые органические вещества						
Гидрохинон	-	1,16	2,10	5,45	12,6	24,5
Глицин	12,4	18,4	24,9	31,1	-	40,2
Глюкоза	-	-	54,6	70,9	81,5	-
Манит	7,1	15,1	26,1	37,5	47,8	57,1
Мочевина	40,0	52,0	62,5	71,5	80,0	88,0
Пирокатехин	-	6,9	21,9	40,2	64,7	93,2
Сахароза	64,2	67,1	70,4	74,2	78,4	83,0
Фурфурол	-	8,3	9,5	11,7	14,8	18,9

Приложение 3

Приближенные коэффициенты активности отдельных ионов

Ионы	Ионная сила раствора				
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
Водорода	0,98	0,95	0,92	0,88	0,84
Однозарядные	0,98	0,95	0,92	0,85	0,80
Двухзарядные	0,77	0,65	0,58	0,40	0,30
Трехзарядные	0,73	0,55	0,47	0,28	0,21

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа в 2-х томах. Том 1/ под редакцией А.А. Ищенко/М.: Академия, 2010.-352с.
2. Ханина Т.И., Никитина Н.Г. Аналитическая химия. М.: Юрайт. Высшее образование, 2010.-288с.
3. Ю. А. Золотов Основы аналитической химии. В 2-х томах. М.: Наука, 2009.- 320с.
4. Танганов Б.Б. Химические методы анализа. Улан-Удэ.: ВСГТУ, 2003.-548с.
5. Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Мир, 2001.-267с.
6. Харитонов Ю.Я., Григорьева В.Ю. Примеры и задачи по аналитической химии. М. ГЭОТАР-Медиа, 2009.-304с.
7. Романцева Л.М., Лещинская З.Л., Суханова В.А. Сборник задач и упражнений по общей химии, М.: Высшая школа, 1991.-288с.
8. Задачи и упражнения по общей химии. /Под редакцией Н.В. Коровина, М.: Высшая школа, 2010.-393с.
10. Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика-аналитика. И.:Химия,1976.- 184с.
- 11 Краткий справочник физико-химических величин (Н.М. Барон, Э.И. Квят, Е.А. Подгорная, А.М. Пономарева, А.А. Равдель, З.Н. Тимофеева) (издание пятое переработанное и дополненное), Л.: «Химия», 1967.-325с.

