

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Оренбургский государственный университет»

Е.В. Сальникова, Т.М. Достова

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

Часть 1

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Рекомендовано Учёным советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программам высшего профессионального образования по специальности 020201.65 Фундаментальная и прикладная химия и направлению подготовки 020100.62 Химия

Оренбург  
2012

УДК 543.061(075.8)  
ББК 24.4я7  
С 16

Рецензент – доцент, кандидат технических наук Т.Ф. Тарасова

**Сальникова, Е.В.**  
С 16 Аналитическая химия: практикум. – Ч. 1. Качественный анализ /  
Е.В. Сальникова, Т.М. Достова; Оренбургский гос. ун-т. -  
Оренбург: ОГУ, 2012.- 135 с.  
ISBN

В практикуме даны практические рекомендации по методам химической идентификации веществ на основе кислотно-основной системы анализа. Приведены характерные частные реакции катионов и анионов, схемы обнаружения элементов в сложных растворах и смесях

Практикум предназначен для студентов, обучающихся по программам высшего профессионального образования по специальности 020201.65 Фундаментальная и прикладная, направлению подготовки 020100.62 Химия.

УДК 543.061(075.8)  
ББК 24.4я7

ISBN

© Сальникова Е.В.,  
Достова Т.М., 2012  
© ОГУ, 2012

## Содержание

1 Общие сведения о работе в лаборатории аналитической химии .....	6
1.1 Посуда для качественного химического анализа.....	8
1.2 Оформление лабораторного журнала .....	9
2 Основы качественного анализа.....	10
2.1 Способы и техника выполнения реакций обнаружения ионов .....	10
3 Качественный анализ катионов .....	18
3.1 Первая аналитическая группа катионов .....	18
3.1.1 Частные реакции на катион $\text{Na}^+$ .....	19
3.1.2 Частные реакции на катион $\text{K}^+$ .....	21
3.1.3 Частные реакции на катион аммония $\text{NH}_4^+$ .....	24
3.1.4 Контрольная задача. Анализ смеси катионов первой группы.....	26
3.2 Вторая аналитическая группа катионов.....	28
3.2.1 Частные реакции на катион серебра $\text{Ag}^+$ .....	30
3.2.2 Частные реакции на катион ртути $\text{Hg}_2^{2+}$ .....	31
3.2.3 Частные реакции на катион свинца $\text{Pb}^{2+}$ .....	32
3.2.4 Контрольная задача. Анализ смеси катионов второй группы .....	34
3.3 Третья аналитическая группа катионов .....	36
3.3.1 Частные реакции на катион бария $\text{Ba}^{2+}$ .....	37
3.3.2 Частные реакции на катион стронция $\text{Sr}^{2+}$ .....	39
3.3.3 Частные реакции на катион $\text{Ca}^{2+}$ .....	40
3.3.4 Контрольная задача. Анализ смеси катионов третьей группы.....	41
3.3.5 Контрольная задача. Анализ смеси катионов I, II, III аналитических групп .....	42
3.4 Четвёртая аналитическая группа катионов .....	45
3.4.1 Частные реакции на катион $\text{Al}^{3+}$ .....	46
3.4.2 Частные реакции на катион $\text{Cr}^{3+}$ .....	49
3.4.3. Частные реакции на катион $\text{Zn}^{2+}$ .....	53
3.4.4 Частные реакции на катион $\text{Sn}^{2+}$ .....	55

3.4.5 Частные реакции на катион $\text{Sn}^{4+}$ .....	56
3.4.6 Частные реакции на катионы $\text{As}^{3+}$ и $\text{As}^{5+}$ .....	57
3.4.7 Контрольная задача. Анализ смеси катионов IV аналитической группы .....	58
3.5 Пятая аналитическая группа катионов.....	59
3.5.1 Частные реакции на катион $\text{Fe}^{2+}$ .....	60
3.5.2 Частные реакции на катион $\text{Fe}^{3+}$ .....	61
3.5.3 Частные реакции на катион $\text{Mn}^{2+}$ .....	62
3.5.4 Частные реакции на катион $\text{Bi}^{3+}$ .....	64
3.5.5 Частные реакции на катион $\text{Mg}^{2+}$ .....	66
3.5.6 Частные реакции на катион $\text{Sb}^{3+}$ .....	67
3.5.7 Частные реакции на катион $\text{Sb}^{5+}$ .....	68
3.5.8 Контрольная задача. Анализ смеси катионов пятой группы.....	69
3.6 Шестая аналитическая группа катионов.....	70
3.6.1 Частные реакции на катион $\text{Cu}^{2+}$ .....	70
3.6.2 Частные реакции на катион $\text{Hg}^{2+}$ .....	72
3.6.3 Частные реакции на катион $\text{Cd}^{2+}$ .....	74
3.6.4 Частные реакции на катион $\text{Co}^{2+}$ .....	75
3.6.5 Частные реакции на катион $\text{Ni}^{2+}$ .....	77
3.6.6 Контрольная задача. Анализ смеси катионов шестой группы .....	78
3.6.7 Контрольная задача. Анализ смеси катионов IV, V, VI групп .....	79
3.7 Контрольная задача. Анализ смеси катионов I-VI групп.....	81
3.8 Вопросы для самоконтроля по реакциям обнаружения катионов .....	83
4 Качественный анализ анионов.....	85
4.1 Первая аналитическая группа анионов .....	89
4.1.1. Реакции сульфат-иона.....	89
4.1.2 Реакции сульфит-иона.....	91
4.1.3 Реакции тиосульфат-иона .....	92
4.1.4 Реакции фосфат-иона.....	94
4.1.5 Реакции силикат-иона.....	96

4.1.6 Реакции оксалат-ионов .....	98
4.1.7 Реакции хромат- и бихромат–ионов.....	99
4.1.8 Реакции карбонат-иона.....	100
4.2 Вторая аналитическая группа анионов .....	101
4.2.1 Реакции хлорид-ионов .....	101
4.2.2 Реакции бромид-иона.....	104
4.2.3 Реакции иодид-иона.....	106
4.2.4 Реакции сульфид - иона .....	108
4.3 Третья аналитическая группа анионов.....	110
4.3.1 Реакции нитрат - иона.....	111
4.3.2 Реакции нитрит - иона .....	115
4.3.3 Реакции ацетат - иона .....	116
4.4.4 Реакции роданид - иона .....	117
4.4 Анализ смеси анионов в растворе .....	119
4.4.1 Предварительные испытания .....	120
4.4.2 Обнаружение отдельных анионов в смеси .....	121
4.5 Анализ неизвестного твёрдого вещества.....	127
4.5.1 Предварительные испытания .....	127
4.5.2 Растворение анализируемого образца.....	129
4.6 Вопросы для самоконтроля по реакциям обнаружения анионов.....	133
Список использованных источников .....	135

# **1 Общие сведения о работе в лаборатории аналитической химии**

При проведении лабораторных работ необходимо соблюдать общие правила работы в химических лабораториях и правила техники безопасности.

## **Общие правила**

1. Содержать рабочее место в чистоте и порядке. На рабочем столе должны находиться только необходимые приборы и рабочая тетрадь.

2. Приступать к выполнению опыта лишь тогда, когда отчетливо уяснены цель и задачи его, когда обдуманы отдельные этапы выполнения опыта. Каждый опыт выполнять тщательно, аккуратно, без торопливости. Результаты измерений записывать немедленно.

3. После использования реактива его необходимо сразу ставить на место, чтобы не создавать беспорядка на рабочем месте и не перепутать реактивы при расстановке их в конце занятий.

4. Запрещается сливать в раковины отходы органических растворителей. Для этого в лаборатории должны стоять специальные емкости для слива.

5. В лаборатории необходимо соблюдать тишину, запрещается есть, пить и заниматься посторонними делами.

6. После окончания работы нужно вымыть руки.

## **Техника безопасности**

1. Работы с ядовитыми, летучими и едкими веществами производить только в вытяжном шкафу.

2. Не наклоняться над сосудом с кипящей жидкостью. Нагреваемую пробирку держать отверстием от себя, так как может произойти выброс жидкости. Прогреть все содержимое пробирки, а не только снизу.

3. Нюхать вещество следует, направляя пары к себе движением руки, а не вдыхая их полной грудью.

4. Нельзя употреблять для опытов вещество из банок, упаковок и капельниц без этикеток или с неразборчивыми надписями.

5. При разбавлении концентрированной серной кислоты вливать кислоту в воду (а не наоборот) небольшими порциями при перемешивании.

6. Воспрещается работать с огнеопасными веществами вблизи включенных электроприборов и горящих спиртовок или горелок.

7. Немедленно убирать со стола и пола все пролитое, разбитое, рассыпанное. После работы рабочее место привести в порядок. Гранулы и кусочки металла не бросать в раковину, а сливать в специальный сосуд и сдавать лаборанту. Никаких веществ из лаборатории нельзя брать домой.

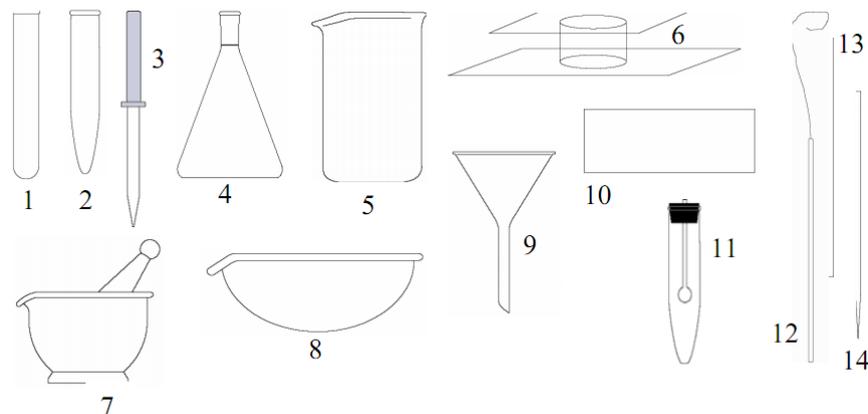
8. При попадании на кожу кислоты или щелочи необходимо промыть обожженное место большим количеством воды, а затем – при ожогах кислотой – 3%-ным раствором соды, а при ожогах щелочами – 1%-ным раствором борной кислоты.

9. При попадании реактива в глаза следует промыть их струей воды, а при отравлении газами – обеспечить пострадавшему приток свежего воздуха.

Обо всех нарушениях правил техники безопасности и непредвиденных ситуациях немедленно сообщать преподавателю или инженеру [11].

## 1.1 Посуда для качественного химического анализа

При проведении реакций обнаружения ионов используют небольшие количества твердых веществ или растворов, поэтому нужна специальная химическая посуда (рисунок 1.1).



О б о з н а ч е н и я: 1 - пробирка для выполнения реакций в растворах; 2 - пробирка для отделения осадка от раствора центрифугированием; 3 - пипетка для отбора и перенесения части раствора; 4 - колба для растворов; 5 - стакан для твердых веществ; 6 - устройство для обнаружения иона  $\text{NH}_4^+$ ; 7 - ступка для растирания и измельчения твердых веществ; 8 - фарфоровая чашка для выпаривания раствора; 9 - воронка для фильтрования раствора; 10 - предметное стекло для микрокристаллоскопических реакций; 11 - устройство для проведения реакций с выделением газа, например, для обнаружения  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов; 12 - нихромовая проволока для выполнения пирохимических реакций; 13 - палочка с тупым концом для перемешивания раствора в пробирке; 14 - палочка с тонким концом для выполнения микрокристаллоскопических реакций.

Рисунок 1.1 – Химическая посуда, используемая в химическом анализе

В лаборатории также есть:

- микроскоп для рассматривания кристаллов;
- прибор для наблюдения свечения при УФ-облучении;
- горелка Бунзена для выполнения пирохимических реакций;
- водяная баня (заполнять только дистиллированной водой!) для нагревания раствора в пробирке;
- песочная баня для выпаривания раствора в фарфоровой чашке;

- центрифуга для отделения осадка от раствора [1].

## 1.2 Оформление лабораторного журнала

Записи, даже черновые, на клочках бумаги делать нельзя. Очень важно научиться сразу работать без черновиков.

Результаты выполнения работ в практикуме нужно записывать:

- только в лабораторный журнал;
- сразу же после выполнения опыта;
- обязательно чернилами – ошибочную запись можно аккуратно вычеркнуть.

Страницы в лабораторном журнале желательно пронумеровать и не вырывать. Очень полезно отдельную страницу озаглавить “Содержание” и постепенно заполнять ее. Это в дальнейшем позволит быстро найти в журнале нужную запись.

Записи должны быть химически грамотными и краткими. Для этого их представляют в виде таблицы. В таблице обязательно указывают название и формулу реагента, записывают уравнение реакции в ионной и молекулярной форме.

В графе «Условия выполнения» указывают способ выполнения реакции, условия (рН, температура) и мешающие ионы. Все графы в таблице, кроме последней «наблюдения» нужно заполнять дома заранее. Обязательно указывают дату выполнения работы (рисунок 1.2).

02.03.12			
Реакции обнаружения катионов I группы			
Реагент	Уравнение реакции	Условия выполнения	Наблюдения
Реакции иона $K^+$			
Гидротартрат натрия $NaHC_4H_4O_6$	$KCl + NaHC_4H_4O_6 \leftrightarrow KHC_4H_4O_6 \downarrow + NaCl$ $K^+ + HC_4H_4O_6^- \leftrightarrow KHC_4H_4O_6 \downarrow$	Пробирка, комнатная температура, pH 4-5, отсутствие $NH_4^+$	Белый осадок кристал-кий

Рисунок 1.2 - Пример записи в лабораторном журнале

## 2 Основы качественного анализа

Качественный анализ является начальным этапом изучения аналитической химии, его практическое значение важно и весьма разнообразно.

**Предмет качественного анализа** – развитие теоретических основ, усовершенствование существующих и разработка новых, более совершенных методов определения элементного состава веществ.

**Задача качественного анализа** – обнаружение отдельных элементов или ионов, входящих в состав исследуемого соединения. Изучение неизвестного вещества всегда начинается с качественного анализа, так как от него зависит выбор метода количественного определения компонентов.

Качественный анализ имеет большое методологическое и философское значение, поскольку изучение химических свойств и явлений в их взаимосвязи развивают наблюдательность, логическое мышление, способствуют развитию научного подхода к изучению природы [1, 3, 4, 6].

### 2.1 Способы и техника выполнения реакций обнаружения ионов

Большинство аналитических реакций выполняют «мокрым» способом - реакции проводят в растворах. В качестве растворителей

используют дистиллированную воду, уксусную и минеральные кислоты, растворы аммиака и щелочей. При анализе неорганических веществ реакции в растворах протекают между ионами анализируемых веществ и реактивов, а механизм протекающих реакций выражается ионным уравнением. Такие реакции называются характерными для данного иона.

Характерные реакции можно проводить **пробирочным** (в пробирке), **капельным** (на фарфоровой пластинке или фильтровальной бумаге) или **микрористаллоскопическим** (форму выпавших кристаллов наблюдают с помощью микроскопа) способами.

Анализ «сухим» способом проводят без перевода исследуемого твердого вещества в раствор. Этот способ анализа играет вспомогательную роль и применяется для предварительных испытаний. Его осуществляют с помощью таких приемов, как проба на окрашивание пламени и получение окрашенных перлов.

**Проба на окрашивание пламени** основана на том, что летучие соединения некоторых элементов окрашивают бесцветное пламя в определенный цвет: натрий – в желтый, калий – фиолетовый, барий – зеленый, кальций – кирпично-красный и т. д.

Для получения **окрашенных перлов** в ушке платиновой или нихромовой проволоки сплавляют исследуемое вещество с тетраборатом натрия (или фосфатом натрия) и отмечают цвет образовавшегося перла. Например, зеленый цвет придают соли хрома, синий – соли кобальта.

При анализе «сухим» способом часто применяется **метод растирания** испытуемого твердого вещества с твердым реагентом.

По характерной окраске продуктов реакции судят о присутствии в пробе соответствующих элементов или ионов. Например, при растирании кристаллов сульфата кобальта (II) с тиоцианатом аммония появляется синее окрашивание вследствие образования комплексной соли  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ .

В зависимости от того, с каким количеством вещества проводят аналитические реакции, различают следующие методы качественного анализа:

1) **макрометод** – обычно для анализа берется проба от 0,1 до 1 г, которая растворяется в 30-50 мл растворителя. Реакции проводят в пробирках с 2-3 мл полученного раствора;

2) **микрометод** – масса анализируемого вещества колеблется от 0,001 до 0,01 г. Реакции проводят капельным методом или микрокристаллоскопическим методом, о присутствии определяемого иона судят по форме кристаллов, которые рассматриваются в микроскоп;

3) **полумикрометод** – анализ проводят с количеством вещества от 0,01 до 0,1 г. Объем раствора пробы составляет 0,1–2 мл.

Принципиально ход анализа макро- и полумикрометодом не различается, но при выполнении анализа полумикрометодом для быстрого отделения малых количеств осадка необходимы центрифуга и посуда меньших размеров.

Применяемые в качественном анализе реакции должны быть достаточно **чувствительными**. Чувствительность аналитических реакций определяет возможность обнаружения вещества (ионов, молекул) в растворе. Она характеризуется предельным разбавлением, предельной концентрацией, минимальным объемом предельно разбавленного раствора и открываемым минимумом (пределом обнаружения).

**Предельное разбавление** ( $V_{lim}$ , мл/г) – максимальный объем раствора, в котором может быть обнаружен 1 г данного вещества при помощи данной аналитической реакции.

**Предельная концентрация** ( $C_{lim}$  ( $C_{min}$ ), г/мл) – наименьшая концентрация, при которой определяемое вещество может быть обнаружено в растворе данной аналитической реакцией. Предельная концентрация является обратной величиной предельного разбавления:

$$C_{lim} = 1/V_{lim}.$$

**Минимальный объем предельно разбавленного раствора** ( $V_{min}$ , мл)

– наименьший объем анализируемого раствора, необходимый для обнаружения открываемого вещества данной аналитической реакцией.

**Открываемый минимум** ( $m$ , мкг) – наименьшая масса

определяемого вещества, которую при определенных условиях можно открыть действием данного реагента в минимальном объеме предельно разбавленного раствора.

Взаимосвязь между показателями чувствительности реакции выражается формулой:

$$m = C_{lim} \cdot V_{min} \cdot 1 \cdot 10^6, \text{ или } m = \frac{V_{min} \cdot 1 \cdot 10^6}{V_{lim}}.$$

Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше ее открываемый минимум, минимальный объем предельно разбавленного раствора и чем больше предельное разбавление.

Чувствительность аналитических реакций не является постоянной величиной и во многих случаях зависит от условий их выполнения, а также свойств образовавшихся продуктов реакции:

1. Например, осадки, растворимые в кислотах, не могут выпадать из растворов в присутствии кислот, а осадки, растворимые в щелочах, не выпадают из растворов в щелочной среде. Если осадок растворим в кислотах и щелочах, его можно получить только в нейтральной среде. Таким образом, среда раствора оказывает существенное влияние на ход реакции.

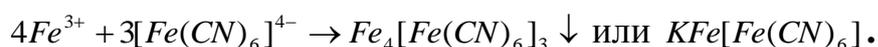
2. Другим условием протекания реакции является температура раствора. Осадки, растворимые при нагревании, могут образоваться только

при комнатной температуре. Некоторые аналитические реакции протекают лишь при нагревании.

3. Очень большое значение при проведении аналитических реакций имеет концентрация реагирующих веществ. От концентрации определяемого иона непосредственно зависит чувствительность реакции, и с возрастанием ее чувствительность реакции обычно повышается.

4. Присутствие в растворе посторонних ионов, даже если они и не взаимодействуют с прибавляемым реагентом, обычно снижает чувствительность аналитической реакции. Для устранения мешающего влияния посторонних ионов используют **маскирование**. В качестве маскирующих неорганических веществ наиболее часто применяют фториды и фосфаты щелочных металлов и аммония. Из органических соединений маскирующим действием обладают винная, лимонная, щавелевая и некоторые другие кислоты. Эти вещества образуют с мешающими ионами прочные комплексные соединения, в результате чего их мешающее действие устраняется.

Наряду с чувствительностью реакций, большое значение для анализа имеет их **специфичность**. Специфическими называют реакции, аналитический эффект которых характерен только для одного иона в присутствии других ионов. Примером специфической реакции является образование темно-синего осадка «берлинской лазури» при действии гексацианоферрата(II) калия



Специфические реакции представляют большой интерес для аналитической химии, так как они позволяют открывать нужный ион в присутствии других ионов из отдельных порций раствора в произвольной последовательности. Такой метод анализа называется **дробным**. Однако,

специфических реакций известно немного. Поэтому в качественном анализе применяют **систематический ход анализа**, при котором открытие ионов ведется в строгой последовательности, путем выделения групп катионов и анионов с помощью **групповых реагентов**. После чего внутри каждой группы с помощью тех или иных реакций разделяют и открывают индивидуальные катионы и анионы. Например, ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  образуют с ионами  $\text{Cl}^-$  труднорастворимые хлориды  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Эти ионы составляют группу, а  $\text{HCl}$  называют групповым реагентом.

Групповой реагент должен удовлетворять следующим требованиям:

- групповой реагент должен осаждать отделяемые ионы практически полностью, то есть их концентрация в растворе после осаждения не должна превышать  $10^{-6}$  моль/л;
- полученный после действия группового реагента осадок должен легко переводиться в раствор (растворяться в кислотах, растворах комплексообразующих лигандов и т.д.);
- избыток группового реагента не должен мешать определению ионов, оставшихся в растворе.

Систематический анализ используют в основном для обнаружения ионов в сложных многокомпонентных смесях. Он очень трудоемок и в настоящее время часто применяют дробно-систематический метод. При таком подходе используется минимальное число групповых реактивов, что позволяет наметить ход анализа в общих чертах, который затем осуществляется дробным методом [2, 6, 3].

Существует несколько разновидностей систематического хода анализа: сероводородный, кислотно-основной, аммиачно-фосфатный.

В основе разделения катионов на аналитические группы в сероводородном методе лежит различная растворимость сульфидов катионов в зависимости от pH среды (таблица 2.1).

Таблица 2.1 - Классификация катионов по сероводородному методу

Группа	Катионы	Групповой реагент	Растворимость соединений
I	$K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$ , $Mg^{2+}$	Нет	Сульфиды, карбонаты, хлориды и гидроксиды, растворяются в воде
II	$Ba^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Ca^{2+}$	$(NH_4)_2CO_3$ , pH=9,25	Карбонаты, не растворяются в воде
III	$Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Al^{3+}$ , $Mn^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Co^{2+}$	$(NH_4)_2S$ , pH=9,25	Сульфиды, не растворяются в воде, но растворяются в разведенных кислотах
IV	$Cu^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Bi^{3+}$ , $Sn^{2+}$ , Sn (IV), Sb (III), Sb (V)	$H_2S + HCl$ , pH=0,5	Сульфиды, не растворяются в воде и разведенных кислотах
V	$Ag^+$ , $Pb^{2+}$ , $Hg_2^{2+}$	HCl	Хлориды, не растворяются в воде и разведенных кислотах

Сероводородный метод анализа в настоящее время применяется редко, так как он требует получения и применения токсичного сероводорода. В связи с этим на первый план выходит кислотно-основная (таблица 2.2), хотя она менее детально проработана и менее совершенна, чем сероводородная.

Кислотно-основная система анализа имеет ряд преимуществ перед сероводородной. Во-первых, в ней более широко и разносторонне используются кислотно-основные свойства катионов, их амфотерность и способность к комплексообразованию, что даёт возможность полнее увязывать теоретические основы анализа с курсом общей и неорганической химии. Во-вторых, анализ катионов как по отдельным группам, так и на смесь катионов всех аналитических групп занимает значительно меньше времени, что также имеет большое значение при сравнительно небольшом количестве часов, отводимых на изучение этого раздела аналитической химии. В-третьих, в практикуме по качественному анализу почти полностью исключается применение сероводорода, работа с которым требует специально оборудованного помещения.

Таблица 2.2 - Классификация катионов по кислотно-основному методу

Группа	Катионы	Групповой реагент	Растворимость соединений
I	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$	Нет	Хлориды, сульфаты и гидроксиды, растворяются в воде
II	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$	HCl	Хлориды, не растворяются в воде
III	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Сульфаты, не растворяются в воде
IV	$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Sn (II)}$ , $\text{Sn (IV)}$ , $\text{As (III)}$ , $\text{As (V)}$	раствор NaOH или KOH	Гидроксиды, не растворяются в воде, но растворяются в избытке щелочи
V	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Sb (III)}$ , $\text{Sb (V)}$	NaOH или $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гидроксиды, не растворяются в воде, избытке щелочи и аммиака
VI	$\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$	25%-ный раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гидроксиды, не растворяются в воде, избытке раствора едкого натра, но растворяются в избытке аммиака

Аммиачно-фосфатный метод, основан на различной растворимости фосфатов катионов (таблица 2.3).

С целью экономии времени и реактивов практические работы по качественному анализу рассчитаны на использование полумикрохимического метода, в котором оперируют с пробами вещества массой от 0,05 до 0,5 г и объемами растворов от 1 до 10 мл [3, 6, 8, 10].

Таблица 2.3 - Классификация катионов по аммиачно-фосфатному методу

Группа	Катионы	Групповой реагент	Растворимость соединений
I	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$	HCl	Хлориды, не растворяются в воде
II	$\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}(\text{IV})$ , $\text{Sb}(\text{III})$ , $\text{Sb}(\text{V})$	$\text{HNO}_3$	Метасурьмяная и метаоло-вянная кислоты, не растворяются в воде
III	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Фосфаты, не растворяются в воде и в избытке аммиака
IV	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Фосфаты, не растворяются в воде, но растворяются в избытке аммиака
V	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$	Нет	Хлориды, нитраты и фосфаты, растворяются в воде

### 3 Качественный анализ катионов

#### 3.1 Первая аналитическая группа катионов

К первой аналитической группе относятся катионы, не имеющие общего группового реактива ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ). Все они, кроме иона  $\text{NH}_4^+$ , входят в первую группу периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева и обладают ярко выраженными металлическими свойствами. Их ионы имеют законченные восьмиэлектронные оболочки. Большинство солей калия, натрия и аммония и их гидроксиды хорошо растворимы в воде. Гидроксиды калия и натрия – сильные щелочи, которые в водных растворах полностью ионизированы. Соли калия и натрия, образованные слабыми

кислотами, подвергаются гидролизу, и растворы их имеют  $\text{pH} > 7$ . Соли же их, образованные сильными кислотами, не подвергаются гидролизу, и растворы их имеют нейтральную реакцию.

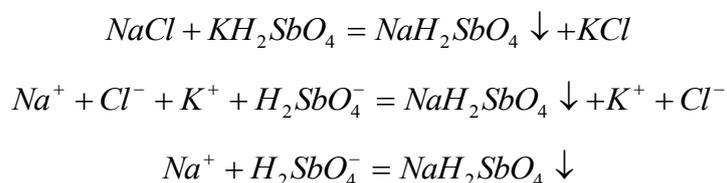
Раствор аммиака в воде (гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) – слабое основание. Соли, образованные им и сильными кислотами, подвергаются гидролизу, и растворы их имеют  $\text{pH} < 7$ . В отличие от солей калия и натрия, соли аммония разлагаются при нагревании, а поэтому могут быть удалены прокаливанием. Это свойство солей аммония используется для удаления катионов  $\text{NH}_4^+$ .

По некоторым аналитическим свойствам (большинство солей хорошо растворимы в воде) к этой группе близок магний, поэтому иногда ион  $\text{Mg}^{2+}$  включают в первую группу катионов [4, 5, 8, 9].

### 3.1.1 Частные реакции на катион $\text{Na}^+$

#### Дигидроантимонат калия $\text{KH}_2\text{SbO}_4$

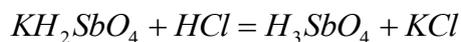
Возьмите 5-6 капель раствора соли натрия, прибавьте такой же объем раствора дигидроантимоната калия  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$  и потрите стенки пробирки внутри стеклянной палочкой. Выпадает белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия:



Условия проведения реакции:

1. Анализируемый раствор должен быть достаточно концентрированным (разбавленный раствор нужно предварительно упарить).
2. Реакцию следует проводить без нагревания (лучше на холоду).

3. Среда раствора должна быть нейтральной. Кислоты разлагают дигидроантимонат калия с образованием белого аморфного осадка метасурьмяной кислоты  $HSbO_3$ :



Щелочи ( $KOH$  или  $NaOH$ ) растворяют осадок  $NaH_2SbO_4 \downarrow$ , так как образуется средняя соль  $K_3SbO_4$  или  $Na_3SbO_4$ .

4. Необходимо применять механическое воздействие, вызывающее ускорение кристаллизации осадка (трение палочкой о стенки пробирки).
5. Многие катионы мешают анализу, поэтому обнаружение натрия в смеси проводят после отделения катионов других групп.

#### **Микрокристаллоскопическая реакция**

Уранилацетат  $UO_2(CH_3COO)_2$  с ионами натрия в нейтральной среде образует характерные бесцветные или желтоватые кристаллы натрий-уранилацетата  $NaCH_3COO \cdot UO_2(CH_3COO)_2$ . Они представляют собой правильные тетраэдры или октаэдры.

Для проведения реакции каплю раствора соли натрия осторожно выпаривают досуха на предметном стекле. Рядом помещают каплю раствора уранилацетата  $UO_2(CH_3COO)_2$  и стеклянной палочкой соединяют с анализируемым сухим остатком. В присутствии ионов натрия через некоторое время появляются характерные октаэдрические и тетраэдрические кристаллы. Реакция специфична для ионов натрия. При совместном присутствии солей аммония и больших количеств ионов калия форма кристаллов меняется (игольчатые кристаллы  $CH_3COOK(CH_3COO)_2UO_2$ ). Открытию ионов натрия мешают ионы серебра, сурьмы.

Чувствительность реакции повышается в присутствии солей магния и цинка. При этом образуются кристаллы более сложного состава, например,  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

### **Окрашивание пламени**

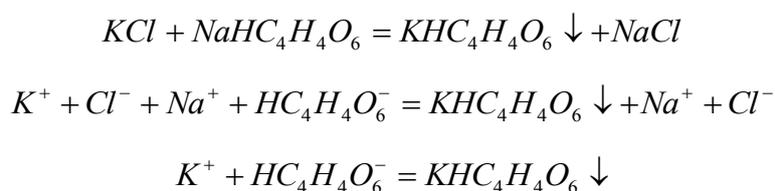
Платиновую или нихромовую проволоку тщательно очищают от следов солей прокаливанием. Для этого ее смачивают в соляной кислоте и прокаливают в пламени горелки до полного исчезновения окраски пламени.

Смочите проволоку исследуемым раствором и внесите ее в бесцветное пламя горелки. Даже незначительное количество солей натрия окрашивает пламя в ярко-желтый цвет. Наиболее интенсивное окрашивание дают летучие соли, в частности хлориды. Если испытанию подвергается неизвестная твердая соль, для образования хлорида её необходимо смочить на платиновой проволочке соляной кислотой.

Реакция очень чувствительна, поэтому о присутствии натрия можно судить в том случае, если интенсивно-желтая окраска не исчезнет через 10-15 секунд [7, 10].

### **3.1.2 Частные реакции на катион $\text{K}^+$**

**Винная кислота**  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  **или гидротартрат натрия**  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  выделяют из нейтральных или слабокислых растворов солей калия белый кристаллический осадок гидротартрата калия:

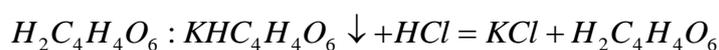


В пробирку налейте 4-5 капель раствора соли калия и прибавьте такой же объем раствора гидротартрата натрия  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Перемешайте содержимое

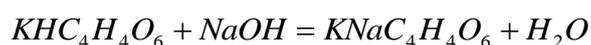
пробирки стеклянной палочкой – выпадет белый кристаллический осадок  $KHC_4H_4O_6$ .

Для исследования свойств осадок взбалтывают и разливают в четыре пробирки. Одну порцию нагревают, причем осадок растворяется. Затем пробирку охлаждают под краном, осадок образуется снова. К нему добавляют 3-5 мл воды, и осадок растворяется.

Во вторую пробирку с осадком добавляют уксусную кислоту  $CH_3COOH$ . В ней осадок не растворяется, так как уксусная кислота слабее, чем винная. В третью пробирку прибавляют сильную кислоту (серную или соляную), осадок растворяется, образуется слабая кислота.



В четвертую пробирку добавляют сильную щелочь ( $KOH$  или  $NaOH$ ). Осадок растворяется, так как образуется средняя соль  $KNaC_4H_4O_6$ , растворимая в воде:

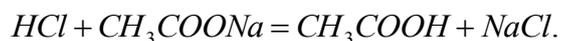
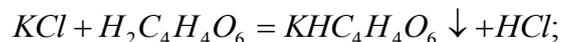


Условия проведения реакции:

1. Испытуемый раствор должен быть достаточно концентрированным.
2. Реакцию следует проводить “на холоду” (без нагревания).
3. Среда раствора должна быть нейтральной.
4. Для ускорения осаждения необходимо применить внешнее воздействие (трение стеклянной палочкой о стенку пробирки).

Для создания необходимых условий открытия катиона катиона  $K^+$  раствор концентрируют упариванием, затем охлаждают и нейтрализуют (если он кислый или щелочной). Для нейтрализации кислого раствора нельзя применять щелочь  $KOH$ , содержащую катион  $K^+$ . Если для открытия катиона

применяют не соль  $NaHC_4H_4O_6$ , а кислоту  $H_2C_4H_4O_6$ , реакцию проводят в присутствии ацетата натрия, прибавляемого для нейтрализации выделяющейся сильной кислоты, в которой растворим осадок:



Эта реакция является сравнительно малочувствительной (предельное разбавление 1:1000).

**Кобальтинитрит натрия (гексанитритокобальтат натрия)  $Na_3[Co(NO_2)_6]$**  с катионами калия образует желтый кристаллический осадок двойной комплексной соли кобальтинитрита калия-натрия:



Реакцию следует проводить в отсутствии щелочей и минеральных кислот, так как щелочи разлагают реактив  $Na_3[Co(NO_2)_6]$  с выделением бурого осадка  $Co(OH)_3$ :



Соли аммония с кобальтинитритом натрия образуют аналогичный осадок и поэтому мешают открытию калия.

Условия проведения реакции:

1. Среда должна быть нейтральной или слабокислой (уксуснокислой), но не щелочной.
2. Соли аммония должны отсутствовать.
3. Иодиды и другие восстановители, окисляющие нитрит-ионы реактива, также должны отсутствовать.

4. Выпадение осадка может быть ускорено трением стеклянной палочкой.

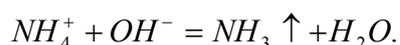
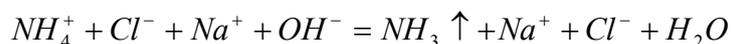
Данная реакция является лучшей из всех реакций на ион калия, как по чувствительности, так и по селективности.

### **Окрашивание пламени соединениями калия**

Перед проведением опыта необходимо тщательно очистить применяемую платиновую или нихромовую проволочку. Для этого её смачивают раствором  $HCl$  и прокалывают до исчезновения окраски пламени. Убедившись в чистоте проволочки, её раскаляют, касаются ею порошка соли калия или смачивают раствором, и вносят в пламя горелки. Соли калия окрашивают пламя в фиолетовый цвет [7, 10].

### **3.1.3 Частные реакции на катион аммония $NH_4^+$**

Едкие щелочи  $NaOH$  и  $KOH$  при нагревании с солями аммония выделяют аммиак:



В пробирку поместите от 1 до 2 мл раствора (или несколько крупинок соли), содержащей ионы аммония, прилейте щелочь и нагрейте. Выделяющийся аммиак обнаруживается несколькими способами:

а) по запаху (при значительных количествах);

б) по посинению влажной красной лакмусовой бумажки, внесенной в пары аммиака. Появление окраски синего цвета вызывается действием  $NH_4OH$ , образующегося на бумажке:



П р и м е ч а н и е - лакмусовую бумажку надо держать в верхней части пробирки, не касаясь ее краев, которые могут быть смочены добавленной щелочью, и следить за тем, чтобы на бумажку не попадали брызги из пробирки. В противном случае лакмусовая бумажка может посинеть от добавленной щелочи и в отсутствии аммиака, т.е. иона аммония в исследуемом растворе;

в) по образованию белого “дыма”, тумана около кончика стеклянной палочки, смоченной концентрированной  $HCl$  и внесенной в пары аммиака:

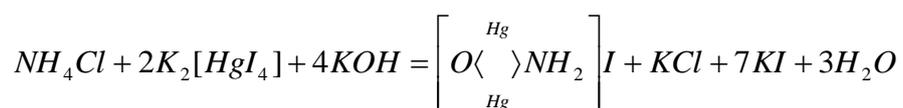


Условия проведения реакции:

1. Реакцию следует проводить при  $pH > 9$ . Раствор необходимо нагревать (пробирка нагревается на водяной бане).
2. Влажную индикаторную бумажку надо держать так, чтобы она не касалась стенок пробирки и жидкости.

Реакция разложения аммонийных солей щелочами является специфической, так как ни одно из других соединений, с которыми имеют дело в неорганическом анализе, не может выделять аммиак под действием щелочи. Реакции со щелочами используются также для разложения и удаления из растворов солей аммония.

**Реактив Несслера (щелочной раствор тетрайодомеркурата калия  $K_2[HgI_4] + KOH$ )** с солями аммония образует красно-бурый осадок йодистого оксимеркураммония по уравнению:



В пробирку налейте 3-5 капель испытуемого раствора и 5-7 капель реактива Несслера, перемешайте. В присутствии солей аммония выпадает красно-бурый осадок.

Условия проведения реакции:

1. При выполнении опыта необходимо брать избыток реактива Несслера, так как осадок растворим в солях аммония.
2. Для проведения реакции нужна щелочная среда, для чего реактив всегда подщелачивают  $KOH$ . В кислой среде реактив разлагается с выделением ярко-красного осадка йодистой ртути.
3. Открытию катиона  $NH_4^+$  мешают катионы:  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и др., которые дают окрашенные осадки со щелочами. В этом случае рекомендуется реакцию вести в присутствии 50%-ного раствора тартрата калия-натрия  $KNaC_4H_4O_6$ , который с большинством указанных катионов дает комплексные соединения [7, 10].

### **3.1.4 Контрольная задача. Анализ смеси катионов первой группы**

#### **Определение pH среды**

Анализ смеси катионов следует начинать с определения среды, так как она позволяет в некоторых случаях упрощать ход исследований. На лакмусовую (красную и синюю) или универсальную индикаторную бумажку, смоченную дистиллированной водой, чистой стеклянной палочкой наносят каплю исследуемого раствора. Изменение окраски индикаторной бумажки указывает соответственно  $pH$  среды.

#### **Определение иона $NH_4^+$**

Катион  $NH_4^+$  можно открыть в присутствии катионов  $Na^+$  и  $K^+$  реакцией с гидроксидом натрия. К отдельной пробе анализируемого раствора приливают едкую щелочь и нагревают. Выделяющийся при этом аммиак определяют: 1) по запаху; 2) по посинению влажной красной лакмусовой бумажки, внесенной в пары аммиака; 3) по почернению белой фильтровальной бумажки, смоченной раствором  $Hg_2(NO_3)_2$  и внесенной в пары аммиака. Открытие  $NH_4^+$  продублируйте с помощью реактива Несслера.

Открытие катионов  $Na^+$  и  $K^+$  мешает катион  $NH_4^+$ . Поэтому, если в исследуемом растворе обнаружен катион  $NH_4^+$ , перед открытием катиона  $Na^+$  и  $K^+$  его следует удалить из раствора.

#### **Удаление солей $NH_4^+$**

15-20 капель исследуемого раствора поместить в тигель или фарфоровую чашку, выпарить досуха. Остаток в тигле прокалить до полного прекращения выделения белого “дыма”. Охладить содержимое тигля и обработать 8-10 каплями дистиллированной воды, тщательно перемешать, после этого проверить на полноту удаления солей аммония. Только после отрицательной реакции на реактив Несслера можно приступить к открытию катионов  $Na^+$  и  $K^+$ .

Формальдегид (водный 40%-ный раствор) при взаимодействии со щелочными растворами аммонийных солей образует белый кристаллический осадок гексаметиленetetрамина (уротропина):



Эта реакция используется в качественном анализе для маскировки ионов аммония при обнаружении калия. Она таким образом заменяет длительную операцию удаления солей аммония прокаливанием.

Выполнение реакции: к 2-3 мл испытуемого раствора приливают 3 мл 40%-ного формальдегида и каплю раствора фенолфталеина. Затем раствор подщелачивают раствором соды до получения красной окраски. Из раствора выпадает осадок уротропина, который отфильтровывают. Раствор проверяют на полноту удаления аммонийных солей обычными реакциями.

#### **Обнаружение иона $K^+$**

Анализ проводят в отдельной пробе. Если раствор кислый, его нейтрализуют  $NaOH$  или  $CH_3COONa$ , если щелочной - то раствором уксусной кислоты. Затем к нейтральному или уксуснокислому раствору прибавляют

$NaHC_4H_4O_6$  или  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ , трут стеклянной палочкой о внутренние стенки пробирки и по образованию белого осадка или желтого кристаллического осадка судят о наличии иона  $K^+$ .

### **Обнаружение иона $Na^+$**

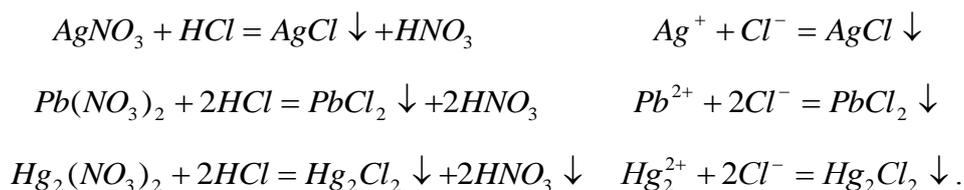
Отдельную пробу раствора нейтрализуют при помощи  $KOH$ , если он кислый, и  $CH_3COOH$ , если он щелочной, и затем на часть раствора действуют  $KH_2SbO_4$ . Образование белого кристаллического осадка  $NaH_2SbO_4$  указывает на присутствие катиона  $Na^+$ . Каплю исследуемого раствора выпаривают на предметном стекле досуха и обрабатывают по охлаждению каплей раствора уранилацетата. Образование характерных желто-зеленых кристаллов  $NaUO_2(CH_3COO)_3$ , указывает на присутствие ионов  $Na^+$ . Следовательно, катионы  $NH_4^+$  и  $Na^+$  можно открыть в отдельных пробах анализируемого раствора в присутствии катиона  $K^+$ .

Полученные выводы о наличии или отсутствии ионов  $K^+$  и  $Na^+$  обязательно следует подтвердить реакциями окрашивания пламени. Вследствие сравнительно малой чувствительности реакций ионов  $K^+$  и  $Na^+$  и большой потери их в процессе общего хода анализа (из-за соосаждения с катионами других аналитических групп ) эти ионы иногда можно недооткрыть, т.е. “потерять”. В таком случае необходимо попытаться их обнаружить дробным методом.

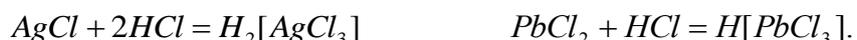
После проведения работы сделайте вывод о присутствии катионов первой группы в исследуемом растворе [5, 7, 9].

## **3.2 Вторая аналитическая группа катионов**

Групповой реактив – соляная кислота  $HCl$ . Катионы  $Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}$  находятся в разных группах периодической системы, но все они при взаимодействии с  $HCl$  образуют труднорастворимые в воде и в разбавленных кислотах осадки:



Следует избегать избытка соляной кислоты, так как могут образоваться комплексные соединения:



Растворимость хлоридов катионов второй группы различна. Осадок  $PbCl_2$  белого цвета, отличается хорошей растворимостью в горячей воде. Этим пользуются для отделения его от осадка  $AgCl$  и  $Hg_2Cl_2$ . Следует помнить, что хлорид свинца имеет значительную растворимость и в холодной воде (2 г/л при 20°С). Поэтому ионы свинца  $Pb^{2+}$  действием соляной кислоты осаждаются неполностью.

Белый творожистый осадок  $AgCl$  на свету становится фиолетовым или даже черным (разложение  $AgCl$  до свободного серебра). В разбавленных кислотах  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  хлорид серебра, как соль, образованная сильной кислотой, не растворяется. При действии аммиака или карбоната аммония  $(NH_4)_2CO_3$  хлорид серебра переходит в растворимый бесцветный комплекс:



Этой реакцией пользуются для отделения  $AgCl$  от  $Hg_2Cl_2$ . Если аммиак, входящий в состав комплексной соли, связать действием кислоты в ион аммония  $NH_4^+$ , то хлорид серебра снова выпадет в осадок:



Этой реакцией пользуются для обнаружения ионов серебра. В отличие от  $AgCl$ , белый осадок хлорида закисной ртути  $Hg_2Cl_2$  (каломель) при действии  $NH_4OH$  не растворяется, а темнеет, при этом сначала образуется амидохлорид ртути (I):



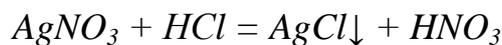
$[NH_2Hg_2]Cl$  - неустойчивое соединение, разлагается с выделением свободной ртути (почернение осадка) и образованием амидохлорида ртути (II):



Эта реакция характерна для открытия иона  $Hg_2^{2+}$ . Прodelайте описываемые ниже реакции, отметьте окраску и изучите свойства полученных осадков [4, 5, 8, 9].

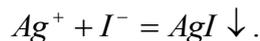
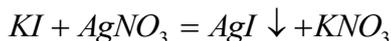
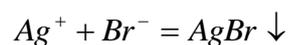
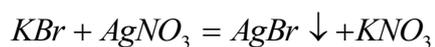
### 3.2.1 Частные реакции на катион серебра $Ag^+$

**Соляная кислота  $HCl$  и растворимые хлориды  $NaCl$**  образуют с ионом серебра белый творожистый осадок хлорида серебра  $AgCl$ :



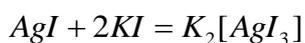
Проведите эту реакцию, приливая по 2-3 капли соответствующих реактивов. Разделите осадок на две части и проверьте действие на него избытка кислот и аммиака.

**Бромид и иодид калия  $KBr$  и  $KI$**  образуют с ионами серебра бледно-желтый осадок бромида серебра  $AgBr$  и желтый осадок иодида серебра  $AgI$ :



Проведите эти реакции, приливая по 2-3 капли соответствующих реактивов.

Бромид серебра в аммиаке труднорастворим, а иодид серебра практически нерастворим (в отличие от хлорида серебра), зато оба соединения растворяются в избытке цианида калия и тиосульфата натрия, а  $AgI$  - в избытке  $KI$ :



**Гидроксид аммония** при добавлении по каплям к концентрированному раствору  $AgNO_3$  образует бурый осадок  $Ag_2O$ , растворимый в избытке реактива с образованием комплексного аммиаката серебра:



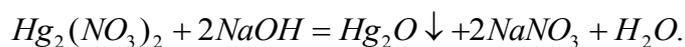
Комплекс легко разрушается действием  $HNO_3$ , при этом снова образуется осадок:



### 3.2.2 Частные реакции на катион ртути $Hg_2^{2+}$

**Внимание!** Все соединения ртути ядовиты. Работы со ртутью проводите с минимальным количеством вещества, все остатки сливайте в специальную посуду для нейтрализации.

**Едкие щелочи**  $NaOH$  и  $KOH$  образуют с ионами  $Hg_2^{2+}$  черный осадок закиси ртути  $Hg_2O$ :

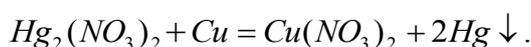


Осадок растворяется в азотной и концентрированной уксусной кислотах.

**Гидроксид аммония**  $NH_4OH$  образует с ионами  $Hg_2^{2+}$  черный осадок, состоящий из смеси амидонитрата ртути (II)  $[HgNH_2]NO_3$  белого цвета и металлической ртути черного цвета:



**Восстановление**  $Hg_2^{2+}$  до металлической ртути. Если поместить каплю раствора  $Hg_2(NO_3)_2$  на блестящую медную пластинку (или монету) и дать постоять, то на пластинке образуется серое пятно металлической ртути:

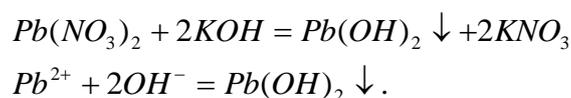


Если смыть раствор водой и пятно протереть тряпкой или фильтровальной бумагой, оно становится блестящим [7, 10].

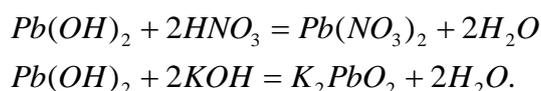
### 3.2.3 Частные реакции на катион свинца $Pb^{2+}$

Свинец имеет четыре валентных электрона и проявляет переменную валентность. Соответственно своему положению в периодической системе он имеет максимальную валентность, равную четырем, однако, за исключением диоксида свинца и некоторых комплексных соединений, соединения  $Pb^{4+}$  неустойчивы. Более устойчивы, в частности, в природных объектах, соединения двухвалентного свинца. Все соединения свинца ядовиты.

**Гидроксиды**  $KOH, NaOH, NH_4OH$  образуют с катионами  $Pb^{2+}$  белый осадок  $Pb(OH)_2$ :

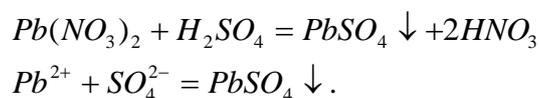


Осадок обладает амфотерностью, т.е. растворяется в кислотах и щелочах:



В  $NH_4OH$  осадок не растворяется.

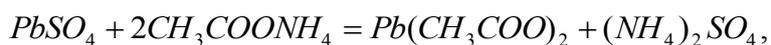
**Серная кислота и сульфаты** осаждают катионы свинца в виде белого кристаллического осадка  $PbSO_4$ :



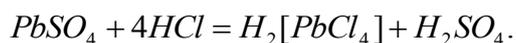
Осадок при нагревании растворяется в избытке  $NaOH$  или  $KOH$  с образованием плюмбитов:



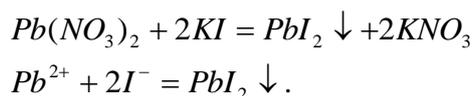
Сульфат свинца растворяется в горячем растворе уксуснокислого аммония:



а также растворяется в концентрированной соляной и серной кислотах с образованием комплексных солей:

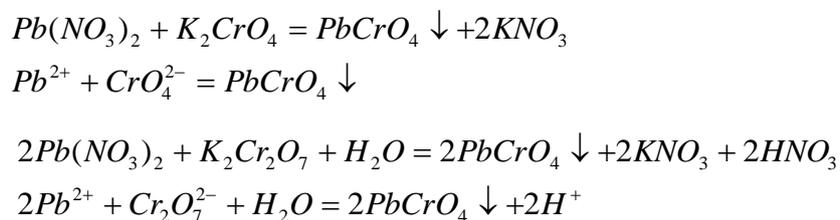


**Иодистый калий**  $KI$  образует с ионами свинца желтый осадок  $PbI_2$ , несколько растворимый в избытке реактива (с образованием комплекса  $[PbI_4]^{2-}$ ) и в горячей воде:



Если осадок растворить в горячей воде с несколькими каплями  $CH_3COOH$ , а затем раствор охладить, то выпадают кристаллы золотисто-желтого цвета; реакция позволяет открыть ионы свинца в присутствии катионов всех аналитических групп.

**Хромат калия**  $K_2CrO_4$  и **дихромат калия**  $K_2Cr_2O_7$  образуют труднорастворимый желтый осадок хромата свинца  $PbCrO_4$ :



Осадок не растворим в  $CH_3COOH$ , 2М  $HNO_3$  и в  $NH_4OH$ , но растворяется в более концентрированной азотной кислоте и в щелочах [7, 10].

### 3.2.4 Контрольная задача. Анализ смеси катионов второй группы

Практически нет ни одного реактива, которым можно было бы открывать тот или иной катион второй группы в присутствии других катионов. Поэтому необходимо применить систематический ход анализа, т.е. последовательно выделить каждый катион из этой смеси и затем открывать их.

К исследуемому раствору добавить 2М раствор соляной кислоты. Через 1-2 минуты осадок отцентрифугировать и промыть холодной водой, содержащей несколько капель 2М раствора соляной кислоты. Центрифугат и промывные воды не используются. Осадок содержит  $AgCl, Hg_2Cl_2, PbCl_2$  (рисунок 3.1).

**Отделение  $PbCl_2$  и открытие катиона  $Pb^{2+}$ .**

Осадок обработать 2-3 раза горячей водой и быстро в горячем состоянии раствор отделить от осадка центрифугированием. К одной части раствора прибавить  $K_2CrO_4$ , к другой -  $KI$ . Выпадение желтого осадка  $PbCrO_4$ , растворимого в едких щелочах, и образование желтого осадка  $PbI_2$  который при нагревании растворяется, а при охлаждении вновь выпадает в виде золотисто-желтых кристаллов, указывает на присутствие иона свинца  $Pb^{2+}$ .

**Открытие  $Hg_2^{2+}$  и отделение  $Ag^+$ .**

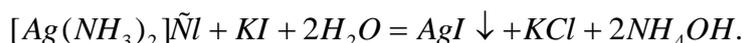
К оставшемуся в центрифугируемой пробирке осадку ( $AgCl, Hg_2Cl_2$ ) прилить избыток раствора аммиака и перемешать. Почернение осадка указывает на присутствие иона  $Hg_2^{2+}$ . Хлорид серебра под действием раствора аммиака переходит в раствор в виде комплексной соли  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ .

1. Анализируемый раствор обрабатывают на холоде 2М раствором $HCl$ , центрифугируют.	
2. Центрифугат (I) отбрасывают	3. Осадок (I) $AgCl, Hg_2Cl_2, PbCl_2$ промывают горячей водой, центрифугируют.
4. В центрифугате (II) открывают $Pb^{2+}$ раствором $KI$ или $K_2CrO_4$ в $CH_3COOH$	5. Осадок (II) $AgCl, Hg_2Cl_2$ обрабатывают 2М раствором $NH_4OH$
6. Центрифугат (III) содержит $[Ag(NH_3)_2]Cl$ . Ионы $Ag^+$ открывают действием $KI$ или $HNO_3$	7. Осадок (III) $[NH_2Hg]Cl + Hg$ (черного цвета)

Рисунок 3.1 - Схема систематического хода анализа смеси катионов группы соляной кислоты

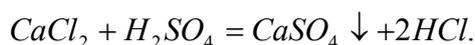
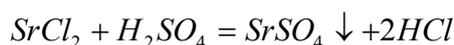
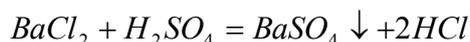
Открытие катиона  $Ag^+$ .

К части аммиачного раствора прилить раствор азотной кислоты, а к другой - иодида калия. При наличии катиона  $Ag^+$  в первой пробирке выпадет белый осадок хлорида серебра, во второй - желтый осадок иодида серебра. В том и другом случае происходит разрушение комплекса [5, 7, 9]:

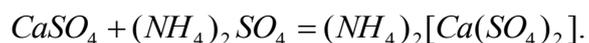


### 3.3 Третья аналитическая группа катионов

К третьей группе относятся катионы щелочноземельных элементов  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ . Их атомы имеют по два электрона на внешней оболочке и легко их отдают, вступая в реакции, с образованием двухвалентных ионов. Сульфат-ион с этими катионами образует осадки, т.е. разбавленная серная кислота является групповым реагентом:



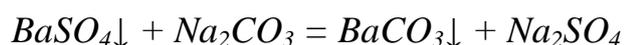
Все эти осадки нерастворимы ни в щелочах, ни в кислотах, но обладают различной растворимостью в воде: растворимость сульфата бария в ней равна 0,0025 г/л, сульфата стронция – 0,097 г/л и сульфата кальция - 2,0 г/л. Следовательно, при взаимодействии сульфат-ионов с катионами  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  первые два из них осаждаются в виде сульфатов ( $BaSO_4$  и  $SrSO_4$ ) практически полностью, а катионы кальция при этом в значительной мере остаются в растворе. В отличие от  $BaSO_4$  и  $SrSO_4$  растворимость сульфата кальция повышается в присутствии сульфата аммония. При этом образуется очень неустойчивая комплексная соль:



В присутствии спирта (метилового или этилового), а также ацетона растворимость  $CaSO_4$  очень сильно понижается. Если осаждение катионов кальция серной кислотой производить в водном растворе с добавлением к нему 50-60% спирта или ацетона, то они при этом полностью перейдут в осадок.

Указанные выше различия в растворимости в воде сульфатов бария, стронция и кальция и изменение растворимости  $CaSO_4$  в присутствии  $(NH_4)_2SO_4$  и спирта (или ацетона) широко используются при открытии катионов  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  из их растворов.

Для растворения сульфатов  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  их вначале переводят в карбонаты кипячением с избытком карбоната натрия или калия:



Произведения растворимости этих осадков близки ( $PP(BaCO_3) = 5,1 \cdot 10^{-9}$ ,  $PP(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ), поэтому для более полного превращения требуется 2-3-кратная обработка осадка свежими порциями карбоната натрия с удалением раствора сульфата натрия. Далее осадки карбонатов  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  легко растворяются в соляной или азотной кислоте.

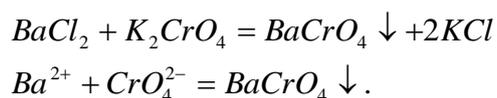
Проведите частные реакции на ионы третьей аналитической группы, отметьте вид и цвет осадков, изучите их свойства [4, 5, 8, 9].

### 3.3.1 Частные реакции на катион бария $Ba^{2+}$

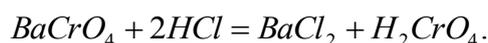
Барий - один из активнейших щелочноземельных металлов, он легко разлагает воду с образованием сильного основания  $Ba(OH)_2$ , энергично растворяется в кислотах. Большинство растворимых в воде его соединений являются ядовитыми веществами.

Растворимы в воде следующие соли бария: галогениды, нитрат, ацетат и роданид. Из нерастворимых солей важное значение в анализе имеют: карбонат, сульфат, хромат, оксалат, фосфат, сульфид, фторид, ферроцианид.

**Хромат калия**  $K_2CrO_4$  образует с ионами  $Ba^{2+}$  бледно - желтый кристаллический осадок хромата бария:

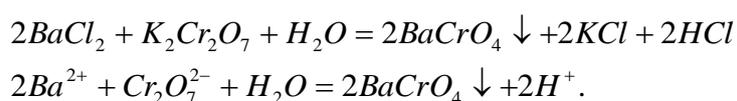


Осадок  $BaCrO_4$  не растворим в уксусной кислоте, но растворим в соляной и азотной кислотах:

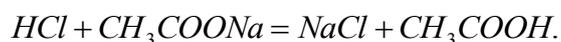


Ионы  $Sr^{2+}$  с  $K_2CrO_4$  также образуют осадок  $SrCrO_4$ , но в отличие от  $BaCrO_4$ , растворимый в уксусной кислоте. Ионы  $Ca^{2+}$  с  $K_2CrO_4$  осадка не дают.

**Дихромат калия**  $K_2Cr_2O_7$  образует с ионами  $Ba^{2+}$  желтый осадок хромата бария:



Эта реакция отчасти обратима, т.к. осадок  $BaCrO_4$  растворяется в образовавшейся соляной кислоте. Для достижения полноты осаждения связывают соляную кислоту добавлением ацетата натрия (или ацетатной буферной смеси):

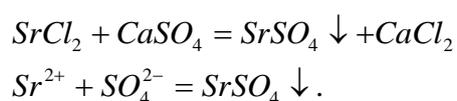


При этом вместо сильной кислоты  $HCl$  образуется слабая  $CH_3COOH$ , в которой осадок  $BaCrO_4$  не растворим [7, 10].

### 3.3.2 Частные реакции на катион стронция $Sr^{2+}$

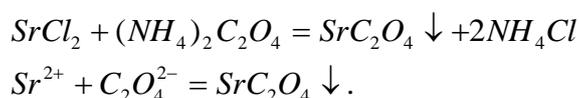
Стронций в свободном состоянии во влажном воздухе быстро окисляется; разлагает воду и бурно растворяется в кислотах. Он содержится во многих горных породах (совместно с кальцием), в очень малых количествах в различных тканях живого организма, в основном в костях и зубах. В лабораторной практике используются следующие растворимые соли стронция:  $SrCl_2$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $Sr(CH_3COO)_2$ ,  $SrS$ . Из нерастворимых солей имеют значение в анализе:  $SrSO_4$ ,  $SrCO_3$ ,  $SrC_2O_4$ ,  $SrCrO_4$ .

**Гипсовая вода** (насыщенный раствор гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) вызывает образование мути не сразу, а после некоторого стояния или кипячения. Соли кальция с гипсовой водой осадка не дают, а соли бария дают осадок тотчас после приливания реактива. Этот признак различного отношения солей стронция и бария к гипсовой воде имеет важное значение для качественных реакций на стронций и барий:



Серноокислый стронций не растворим в соляной, азотной и уксусной кислотах.

**Оксалат аммония**  $(NH_4)_2C_2O_4$  осаждает катион  $Sr^{2+}$  в виде белого осадка:



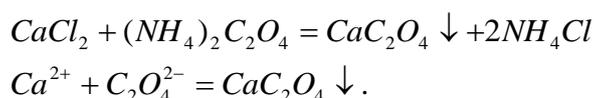
Оксалат стронция легко растворяется в минеральных кислотах и незначительно в уксусной кислоте при кипячении; оксалат кальция в уксусной кислоте вообще нерастворим (важный аналитический признак!).

**Окрашивание пламени.** Летучие соли стронция окрашивают бесцветное пламя горелки в карминово-красный цвет [7, 10].

### 3.3.3 Частные реакции на катион $Ca^{2+}$

Кальций в свободном состоянии устойчив только в отсутствии влаги. Разлагает воду с образованием основания средней силы  $Ca(OH)_2$  и бурно растворяется в кислотах. Содержание различных солей кальция в воде обуславливает её “жесткость”. Растворимые соли кальция:  $CaCl_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Ca(CH_3COOH)_2$ ,  $CaS$ . К числу нерастворимых соединений относятся:  $CaCO_3$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $CaC_2O_4$ ,  $CaF_2$  и другие.

**Оксалат аммония**  $(NH_4)_2C_2O_4$  и другие растворимые соли щавелевой кислоты осаждают из нейтральных, уксуснокислых и щелочных растворов солей кальция кристаллический осадок  $CaC_2O_4$ , растворимый в минеральных кислотах:



Реакция образования оксалата кальция принадлежит к числу самых чувствительных реакций на ион кальция.

**Микрокристаллоскопическая реакция.** На предметное стекло помещают каплю раствора соли кальция, действуют каплей 2н.  $H_2SO_4$  и слегка упаривают до появления каемки по краям капли. Образовавшиеся игольчатые кристаллы (в виде пучков или звездочек) гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  рассматривают под микроскопом.

Этой реакцией можно открыть кальций в присутствии ионов  $Ba^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ , так как последние характерных крупных кристаллов сульфатов не образуют. Можно вначале отделить ионы  $Ba^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  в виде осадка сульфатов, а раствор отфильтровать, упарить и наблюдать появление кристаллов гипса.

#### **Окрашивание пламени.**

Летучие соли кальция ( $CaCl_2, Ca(NO_3)_2$ ) окрашивают бесцветное пламя горелки в кирпично - красный цвет [7, 10].

### **3.3.4 Контрольная задача. Анализ смеси катионов третьей группы**

Катионы  $Ba^{2+}$  отделяют от катионов  $Ca^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ , добавляя к испытуемому раствору уксусную кислоту и раствор дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$ . При этом катионы  $Ba^{2+}$  переходят в осадок  $BaCrO_4$ , а катионы  $Ca^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  и избыток хромат-ионов  $CrO_4^{2-}$  остаются в растворе. Осадок отфильтровывают или отделяют центрифугированием и проверяют на полноту осаждения.

К части центрифугата добавляют гипсовую воду и нагревают на водяной бане 7-10 минут. Если при стоянии выпадает осадок, то в растворе находятся катионы  $Sr^{2+}$ . Катионы  $Ca^{2+}$  при действии гипсовой воды осаждаются не будут.

Если в растворе есть катионы  $Sr^{2+}$ , то к центрифугату (фильтрату), который не содержит гипсовой воды, добавляют раствор карбоната натрия и отделяют осадок карбонатов  $SrCO_3$  и  $CaCO_3$ , промывают его два раза дистиллированной водой, растворяют в уксусной кислоте. К раствору добавляют сульфат аммония, при этом катионы  $Sr^{2+}$  образуют осадок сульфата стронция  $SrSO_4$ , а катионы  $Ca^{2+}$  (в значительной мере) остаются в растворе в виде комплексной соли  $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$ . Осадок отделяют, а фильтрат (центрифугат) делят на две части. К первой части добавляют раствор оксалата аммония  $(NH_4)_2C_2O_4$ , а ко второй - приливают ацетон или спирт. Появление в обоих случаях осадка указывает на наличие катионов  $Ca^{2+}$  [5, 7, 9] (рисунок 3.2).

1. К испытуемому раствору добавляют $CH_3COOH$ и $K_2Cr_2O_7$ , центрифугируют. Проверяют на полноту осаждения $Ba^{2+}$ .		
2. Осадок (1) $BaCrO_4$ не исследуется	3. Центрифугат (1) содержит катионы $Sr^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $(CrO_4^{2-})$	
	4. Осаждают катионы $Sr^{2+}$ , $Ca^{2+}$ действием $Na_2CO_3$ (pH>10)	
	5. Осадок (2) промывают водой и растворяют в $CH_3COOH$ .	6. Центрифугат (2) не исследуется.
	7. Центрифугат (3) $Sr(CH_3COO)_2$ , $Ca(CH_3COO)_2$ . Открывают катионы $Sr^{2+}$ раствором $CaSO_4$ при нагревании и отделяют действием $(NH_4)_2SO_4$ .	
	8. Осадок (3) $SrSO_4$ Катионы $Sr^{2+}$ проверяют на пламя.	9. Центрифугат (4) $Ca^{2+}$ ; Открывают $Ca^{2+}$ проверочными реакциями.

Рисунок 3.2 - Схема систематического хода анализа смеси катионов III группы (раствор без осадка)

### 3.3.5 Контрольная задача. Анализ смеси катионов I, II, III аналитических групп

Исследуемый раствор, содержащий смесь катионов трех групп, может быть с осадком и без осадка. Осадок может содержать хлориды:  $AgCl$ ,  $PbCl_2$ ,  $Hg_2Cl_2$  или сульфаты:  $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$ ,  $CaSO_4$  или все вместе. Поэтому различают два случая: анализ раствора без осадка и раствора с осадком.

В отдельной пробе открывают катион  $NH_4^+$  нагреванием с раствором гидроксида натрия.

Анализируемую смесь делят на две части. Первую половину используют для контрольных определений. В пробирку берут 30 капель (1,5 мл) исследуемого раствора, добавляют 3-4 капли концентрированной соляной кислоты, перемешивают стеклянной палочкой и центрифугируют. Осадок промывают водой (15-20 капель), подкисленной 2М раствором соляной

кислоты (для понижения растворимости хлорида свинца  $PbCl_2$ ). Осадок (I) состава  $AgCl, PbCl_2, Hg_2Cl_2$  анализируют, как указано в п.2.4. Центрифугат (I) содержит катионы I и III групп и некоторое количество катионов  $Pb^{2+}$ . К центрифугату (I) приливают 12-15 капель раствора сульфата аммония, нагревают 5-6 минут на кипящей водяной бане, дают отстояться и центрифугируют. Осадок (II) обрабатывают 30%-ным раствором ацетата аммония при нагревании до полного удаления сульфата свинца (рисунок 3.3).

1. В отдельной пробе определяют катионы $NH_4^+$ нагреванием с раствором $NaOH$	
2. К исследуемому раствору добавляют 2М раствор $HCl$ . Центрифугируют, промывают осадок 0,5%-ным раствором соляной кислоты.	
3. Осадок (I) $AgCl, Hg_2Cl_2, PbCl_2$ анализируют	4. Центрифугат (I) содержит катионы $Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, K^+, NH_4^+, Na^+$ . Добавляют $(NH_4)_2SO_4$ , дают стоять и центрифугируют.
5. Осадок (II) $BaSO_4, SrSO_4, CaSO_4, PbSO_4$ обрабатывают горячим 30%-ным раствором $CH_3COONH_4$ , удаляют $PbSO_4$ , центрифугируют, промывают водой.	6. Центрифугат (II) $K^+, Na^+, NH_4^+, Ca^{2+}$ . а) открывают $Ca^{2+}$ в отдельной пробе ацетоном или спиртом. Проверяют на пламя. б) в присутствии катиона $Ca^{2+}$ открывают катион $Na^+$ из отдельной пробы центрифугата, добавляя $K_2CO_3$ . Отделяют $CaCO_3$ и в центрифугате открывают катион $Na^+$ раствором $KH_2SbO_4$ и на пламени горелки, предварительно удалив $NH_4^+$ . в) в присутствии катионов $Ca^{2+}$ открывают катион $K^+$ , упаривают часть центрифугата, растворяют в горячей воде, добавляют $Na_2CO_3$ , отделяют $CaCO_3$ и открывают катион $K^+$ раствором $Na_3[Co(NO_2)_6]$ в слабоуксуснокислой среде. Проверяют на окрашивание пламени.
7. Осадок (III) $BaSO_4, SrSO_4, CaSO_4$ переводят в карбонаты обработкой $K_2CO_3$ или $Na_2CO_3$	
8. Центрифугат (III) отбрасывают.	

Рисунок 3.3 - Схема систематического хода анализа смеси катионов I, II, III групп (раствор без осадка)

С целью растворения катионы третьей группы из сульфатов переводят в карбонаты. Для этого осадок (III) сульфатов  $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$  и  $CaSO_4$  промывают два раза дистиллированной водой, переносят в фарфоровую чашку, добавляют 3-4 мл раствора карбоната калия и кипятят 5 минут, нагревая на асбестовой сетке. После охлаждения в фарфоровую чашку добавляют 2 мл воды, перемешивают, дают отстояться и прозрачный слой жидкости сливают. Затем снова добавляют 3 мл раствора карбоната калия, опять нагревают 5 минут и фильтруют (центрифугируют). Осадок промывают теплой водой до полного удаления ионов  $SO_4^{2-}$ . Осадок растворяют на фильтре (или в пробирке) в 10-12 каплях уксусной кислоты и разбавляют его 6-8 каплями дистиллированной воды. Катионы  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  открывают по способу, изложенному в п. 3.4. Центрифугат (II) может содержать катионы  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  и  $NH_4^+$ . Обнаружение их проводят частными реакциями [5, 7, 9] (рисунок 3.4).

1. Из отдельной пробы открывают катион $NH_4^+$ нагреванием с $NaOH$	
2. К анализируемому раствору добавляют 2М раствор $HCl$ и центрифугируют, промывают осадок 0,5%-ным раствором $HCl$ или водой.	
3. Осадок (I) может содержать соли $Hg_2Cl_2$ , $AgCl$ , $PbCl_2$ , $PbSO_4$ , $CaSO_4$ , $SrSO_4$ , $BaSO_4$ Промывают горячей водой, отделяют $PbCl_2$ , открывают катион $Pb^{2+}$ с $KI$ .	4. Центрифугат (I) может содержать ионы $Pb^{2+}$ , $K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$ , $Ba^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$
5. Осадок (II) $AgCl$ , $PbSO_4$ , $Hg_2Cl_2$ , $BaSO_4$ , $CaSO_4$ , $SrSO_4$ Добавляют концентрированный раствор $NH_4OH$ , перемешивают, центрифугируют и промывают водой.	7. Центрифугат (II) $[Ag(NH_3)_2]Cl$ , $Ag^+$ . Открывают $Ag^+$ : а) подкисляя $HNO_3$ ; б) добавляя $KI$ .
6. Осадок (III) $BaSO_4$ , $SrSO_4$ , $CaSO_4$ , $PbSO_4$ , $[HgNH_2]Cl + Hg$ обрабатывают 30%-ным раствором $CH_3COONH_4$ и центрифугируют.	9. Центрифугат (III) $Pb^{2+}$ , $Hg_2^{2+}$ . Поступают, как указано при анализе смеси без осадка
8. Осадок (IV) $BaSO_4$ , $SrSO_4$ , $CaSO_4$ . Переводят в карбонаты, растворяют, открывают $Ba^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Ca^{2+}$ .	

Рисунок 3.4 - Схема систематического хода анализа смеси катионов I-II-III групп (раствор с осадком)

### 3.4 Четвёртая аналитическая группа катионов

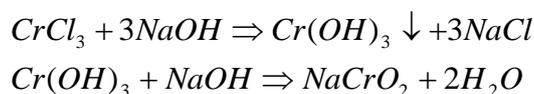
К четвертой группе относятся катионы  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$  (в зависимости от условий эти элементы в обозначенных степенях окисления могут входить и в состав анионов). Алюминий, находясь в начале третьего малого периода периодической системы Д. И. Менделеева, имеет законченные двух- и восьмиэлектронные слои внешней оболочки. Другие элементы размещены в средней части четвёртого большого периода, у них происходит достройка третьего электронного слоя от 8 до 18 электронов.

Хром является переходным элементом. Он находится в первой половине четвёртого периода, в конце чётного ряда и имеет несколько отличные свойства от всех остальных катионов этой группы. Он обладает выраженной способностью к комплексообразованию. Гидратированный гидроксид хрома по своим свойствам очень близок к гидратированному гидроксиду алюминия.

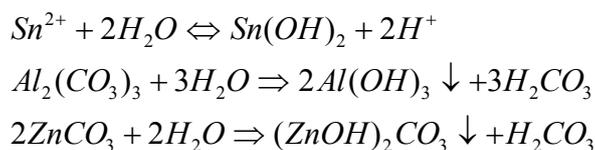
Цинк расположен во второй половине четвертого большого периода и имеет законченный 18-электронный слой.

Алюминий и цинк обладают постоянной, а остальные элементы переменной степенью окисления.

Групповой реагент – гидроксид натрия ( $NaOH$ ) или калия ( $KOH$ ), в избытке щелочей эти катионы образуют растворимые соли:



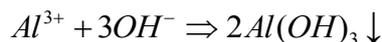
Большинство солей катионов IV группы подвергаются гидролизу:



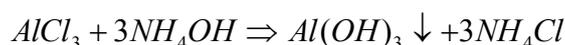
Вследствие этого при действии на соли  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$  карбоната натрия выпадают осадки не карбонатов, а гидроксидов этих элементов.

### 3.4.1 Частные реакции на катион $Al^{3+}$

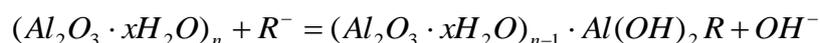
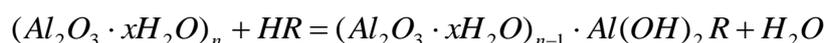
**Раствор аммиака** осаждает катион  $Al^{3+}$ :



Гидроксид алюминия не растворяется в растворах солей аммония, но растворяется в щелочах. Алуминат растворяется в минеральной кислоте:



**Ализарин** (1,2-диоксиантрахинон  $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ ) в аммиачной среде образует с  $Al(OH)_3$  труднорастворимое соединение ярко-красного цвета, называемое алюминиевым лаком. Предполагают, что осадок является адсорбционным соединением гидроксида алюминия и ализарина. Соединение образуется в результате химической адсорбции, т.е. ализарин или его анион взаимодействует с ионами алюминия на поверхности частичек геля гидроксида алюминия:



гель

лак

Однако это взаимодействие не приводит к образованию  $AlR_3$  в качестве отдельной фазы. Ионы алюминия связывают ализарин, оставаясь в составе частичек геля.

Железо (III), хром (III), марганец (II) мешают определению алюминия, так как образуют окрашенные ализариновые лаки. Для их маскировки используют  $K_4[Fe(CN)_6]$ , с которым мешающие ионы образуют нерастворимые в воде гексацианоферраты. Реакцию проводят капельным методом и в пробирке. При выполнении реакции капельным методом предел обнаружения алюминия – 0,15 мкг.

Выполнение реакции:

1. На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ , затем в центр влажного пятна наносят каплю раствора, содержащего ионы алюминия, прикасаясь к бумаге кончиком капилляра. Далее в то же место наносят каплю раствора ализарина и обрабатывают пятно газообразным аммиаком, помещая бумагу над отверстием склянки с концентрированным раствором аммиака. Образующееся фиолетовое пятно обрабатывают 2-3 каплями 1 М  $CH_3COOH$ . Фиолетовая окраска реагента переходит в желтую и можно наблюдать красную окраску алюминиевого лака.

2. В пробирке к 2-3 каплям кислого раствора, содержащего ионы алюминия, добавляют 2-3 капли раствора ализарина, твёрдый ацетат натрия до слабокислой среды и нагревают. Выпадает красный хлопьевидный осадок.

**Алюминон** (аммонийная соль ауристрикарбоновой кислоты) дает с катионом  $Al^{3+}$  нерастворимую в воде (но хорошо растворимую в органических растворителях) внутрикомплексную соль (лак), имеющую красную окраску. Этот комплекс не разрушается при действии аммиака или карбоната аммония. Предел обнаружения алюминия – 2 мкг. Большие количества фосфатов, оксалатов и фторидов повышают предел обнаружения. Определению мешают ионы  $Fe^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ , которые необходимо удалить; образование окрашенных комплексов алюминона с хромом (III) или кальцием устраняют добавлением в раствор аммиака или карбоната аммония.

Выполнение реакции: К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы алюминия, добавляют 1-2 капли алюминона и нагревают на водяной бане. Затем добавляют раствор аммиака до запаха и 2-3 капли раствора карбоната аммония. Образуются хлопья алюминиевого лака. Реакцию проводят при pH= 8,5-9,5.

**8-Оксихинолин** образует с алюминием при pH 4,5-10 внутрикомплексное соединение. Оксихинолинат алюминия мало растворим в воде, но хорошо экстрагируется органическими растворителями ( $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ , спирты, кетоны). Экстракты окрашены в жёлтый цвет и интенсивно флуоресцируют зелёным светом. Флуоресцентную реакцию без предварительной экстракции проводят капельным методом на фильтровальной бумаге. Предел обнаружения алюминия – 0,008 мкг. При экстракции оксихинолината алюминия – 0,004 мкг. Мешают  $Ca(II)$ ,  $Mg(II)$ ,  $Sr(II)$ ,  $Ba(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Zr(IV)$ ,  $Sn(II)$ , оксихинолинаты которых также флуоресцируют. Ионы  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Fe(III)$  при 100-кратном количестве тушат флуоресценцию оксихинолината алюминия. Однако  $Al(III)$  можно отделить от большинства катионов экстракцией его оксихинолината при pH 9 в присутствии соответствующих маскирующих веществ (винная кислота, цианид калия, пероксид водорода и т.п.).

Выполнение реакции:

1. На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора, содержащего ионы алюминия, каплю ацетатного буферного раствора (pH 6,5 – 9,5) и каплю 0,03%-ного этанольного раствора оксихинолина. В присутствии алюминия влажное пятно в ультрафиолетовом свете имеет зелёное свечение.

2. В пробирку вводят 2 - 5 капель раствора соли алюминия, добавляют ацетатный буферный раствор до pH 6,5 – 9, затем 5-6 капель 1%-ного раствора оксихинолина в хлороформе, и закрыв пробирку пробкой, встряхивают в течение 1-2 минут. Органическая фаза в присутствии алюминия окрашивается в жёлтый цвет. Для более четкого обнаружения алюминия можно к экстракту добавить 1-2 капли раствора ализарина, образуется ализариновый лак красного

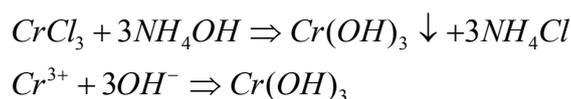
цвета. В ультрафиолетовом свете наблюдают зелёное свечение органической фазы [7, 10].

### 3.4.2 Частные реакции на катион $\text{Cr}^{3+}$

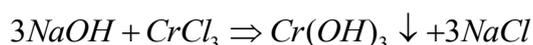
Хром имеет переменную валентность, поэтому образует 2 ряда устойчивых солей: соли  $\text{Cr}^{3+}$  и соли хромовой и дихромовой кислот.

Растворы солей, содержащие  $\text{Cr}^{3+}$ , имеют зеленую и фиолетовую, хромат-ион  $\text{CrO}_4^{2-}$  - желтую, дихромат-ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  - оранжевую окраску.

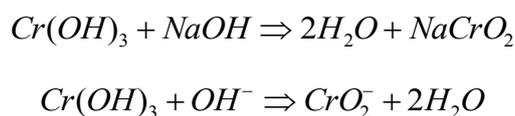
**Гидроксид аммония** образует с катионом  $\text{Cr}^{3+}$  осадок гидроксида хрома серо-зеленого (или серо-фиолетового) цвета:



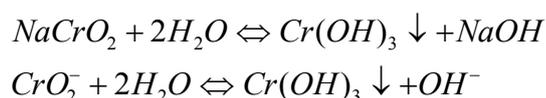
**Гидроксиды натрия или калия** также образует с катионом  $\text{Cr}^{3+}$  осадок гидроксида хрома:



В избытке щелочи гидроксид хрома растворяется с образованием хромита натрия  $\text{NaCrO}_2$ , имеющего ярко-зеленую окраску:



В отличие от алюмината натрия, в воде при нагревании  $\text{NaCrO}_2$  гидролизуется с образованием гидроксида хрома  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ :



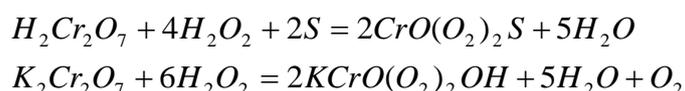
Это используется в анализе для разделения хрома и алюминия.

**Реакции окисления** катиона  $Cr^{3+}$  в  $CrO_4^{2-}$  могут протекать в щелочной и кислой средах.

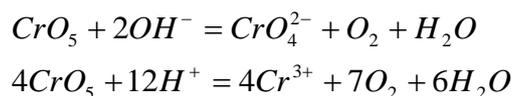
**1 Окисление в щелочной среде** можно проводить  $H_2O_2$  или  $Na_2O_2$ .



Образуется жёлтый раствор хромата натрия. Интересно, что при действии  $H_2O_2$  на растворы хроматов в зависимости от условий опыта образуются разнообразные пероксокомплексы хрома, например в кислой среде - голубой  $CrO(O_2)_2S$  ( $S$  – молекулы воды или кислородсодержащего органического растворителя) и в нейтральной среде – фиолетовый, вероятно, состава  $CrO(O_2)_2OH^-$ :



Пероксидные соединения хрома устойчивы в органических растворителях (диэтиловом эфире, амиловом спирте и др.); в водных растворах они неустойчивы:

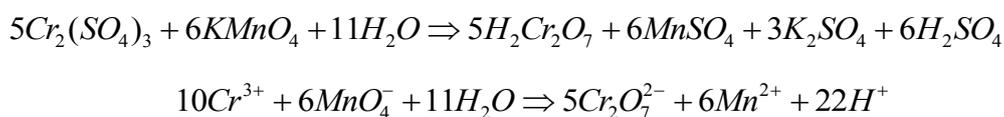


Предел обнаружения хрома – 10 мкг. Реакция практически селективна. Ванадий мешает обнаружению хрома при отношении  $V : Cr = 5 : 1$ .

Выполнение реакции: К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы хрома (III), добавляют по каплям 2 М  $NaOH$  до образования осадка гидроксида хрома и далее до его растворения и образования гидроксокомплексов. Затем добавляют 1 каплю 30%-ного (или 6-8 капель 3%-ного) раствора  $H_2O_2$  и нагревают. Образуется жёлтый раствор хромата. К части полученного раствора после охлаждения добавляют 1 каплю 3%-ного раствора  $H_2O_2$ , несколько капель эфира и по каплям при встряхивании серную кислоту (1:4). Образующееся пероксидное соединение хрома экстрагируют эфиром, эфирный слой окрашивается в синий цвет.

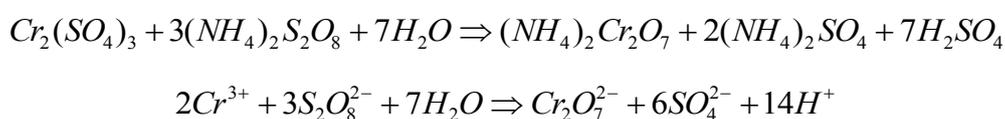
## 2 Превращение $CrO_4^{2-}$ в $H_2Cr_2O_7$ в кислой среде.

Обнаружение хрома этой реакцией можно проводить в присутствии катионов всех аналитических групп. Окисление катиона  $Cr^{3+}$  в кислой среде перманганатом калия  $KMnO_4$  протекает до аниона  $Cr_2O_7^{2-}$ :



Окраска раствора переходит из малиновой в оранжевую.

Аналогично происходит окисление катионов  $Cr^{3+}$  персульфатом аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$  в кислой среде с образованием дихромат-иона  $Cr_2O_7^{2-}$ :



В пробирку налейте 5-6 капель раствора персульфата аммония, подкислите 1-2 каплями серной кислоты и добавьте 1 каплю раствора нитрата серебра (катализатор). Затем добавьте 2-3 капли сульфата или нитрата хрома (но не хлорида хрома!). После нагревания раствор становится оранжевым.

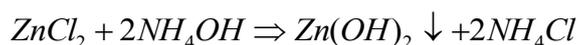
Условия проведения реакции:



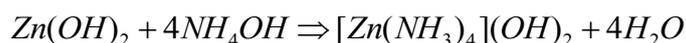
нагревают в водяной бане. В присутствии хрома (III) появляется фиолетовое окрашивание [7, 10].

### 3.4.3 Частные реакции на катион $Zn^{2+}$

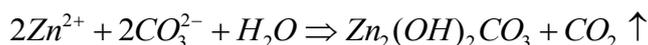
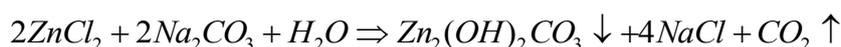
**Раствор аммиака** даёт с катионом  $Zn^{2+}$  осадок белого цвета  $Zn(OH)_2$ .



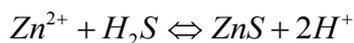
В избытке реагента  $Zn(OH)_2$  растворяется с образованием комплексного соединения  $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$ :



**Карбонаты щелочных металлов и аммония** образуют белый осадок основной соли:



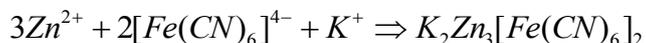
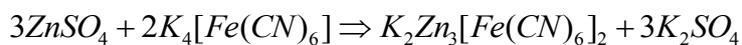
**Сероводород  $H_2S$**  образует с  $Zn^{2+}$  белый осадок  $ZnS$ :



Условия проведения реакции:

1. Реакция протекает лучше в уксуснокислой среде. В сильноокислой среде осадок не выпадает.
2. Присутствие окислителей мешает проведению реакции.

**Гексациано(II)феррат калия**  $K_4[Fe(CN)_6]$  образует с  $Zn^{2+}$  белый осадок двойной соли:



**Дитизон** (раствор дифенилтиокарбазона в хлороформе или в четырёххлористом углероде) даёт с  $Zn^{2+}$  внутрикомплексную соль красного цвета. Это соединение в отличие от дитизонатов других катионов окрашивает в щелочной среде не только органическую, но и водную фазу в красный цвет. Предел обнаружения цинка – 1 мкг. Мешают ионы  $Ag(I), Hg(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Bi(II)$ . Их маскируют тиосульфатом, цианидом либо осаждают в виде сульфидов.

Выполнение реакции:

1 К 3-4 каплям раствора, содержащего ионы цинка, прибавляют 3-4 капли 2 М гидроксида натрия. Каплю полученного раствора наносят капилляром на фильтровальную бумагу. Пятно обводят по периферии капилляром с раствором дитизона в  $CCl_4$ . Образуется характерное красное кольцо, которое сравнивают с контрольным опытом. Для этого рядом помещают на бумагу каплю 2 М  $NaOH$  и также обводят по периферии капилляром с раствором дитизона в  $CCl_4$ . Образуется оранжевое пятно.

2 К 1-2 каплям исследуемого раствора прибавляют 1-2 капли 20%-ного раствора  $Na_2S_2O_3$ , 1-2 капли 10%-ного раствора  $KCN$  и доводят рН раствора до 4-5 20%-ным раствором  $CH_3COOH$ . Экстрагируют 0,02%-ным раствором дитизона в  $CCl_4$ . В присутствии цинка органический слой окрашивается в красный цвет [7, 10].

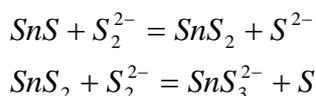
### 3.4.4 Частные реакции на катион $\text{Sn}^{2+}$

**Сероводород** в сильноокислой среде (2 М  $\text{HCl}$ ) образует с ионами олова (II) осадок шоколадного цвета:



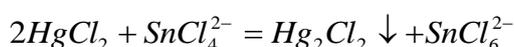
Предел обнаружения олова – 1,5 мкг.

Сульфид олова растворим в концентрированной  $\text{HCl}$  с образованием хлоридных комплексов; нерастворим в растворах сульфидов щелочных металлов и аммония. Это объясняется тем, что  $\text{SnS}$  обладает основными свойствами. Однако он легко растворяется в полисульфиде аммония, который сначала окисляет  $\text{SnS}$  до  $\text{SnS}_2$ , а последний растворяется с образованием тиосолей:



Выполнение реакции: К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы олова (II), прибавляют 2-3 капли 2 М  $\text{HCl}$  и пропускают  $\text{H}_2\text{S}$ . Образуется осадок шоколадного цвета. Осадок отделяют и к нему добавляют несколько капель раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ , осадок растворяется. К полученному раствору добавляют 2 М  $\text{HCl}$  до кислой среды, выпадает золотисто-жёлтый осадок  $\text{SnS}_2$ .

**Хлорид ртути (II).** Ионы олова (II) в солянокислой среде восстанавливают ионы  $\text{Hg(II)}$  до  $\text{Hg(I)}$ , при этом образуется белый осадок каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ :

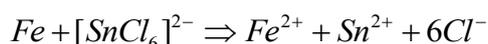
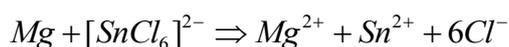


В избытке ионов олова (II) осадок каломели постепенно чернеет, так как  $Hg(I)$  восстанавливается до металлической ртути. Предел обнаружения олова – 12,5 мкг.

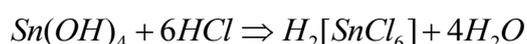
Выполнение реакции: К 2-3 каплям солянокислого раствора, содержащего ионы олова (II), добавляют 1 каплю раствора нитрата ртути (II). Выпадает белый шелковистый осадок  $Hg_2Cl_2$ , который при стоянии постепенно чернеет [7, 10].

### 3.4.5 Частные реакции на катион $Sn^{4+}$

**Металлические магний и железо** восстанавливают  $Sn^{4+}$  до  $Sn^{2+}$ :



Ион  $[SnCl_6]^{2-}$  образуется в ходе реакции:



Выполнение реакции: К 2-3 каплям солянокислого раствора, содержащего ионы олова (IV), добавляют 1 каплю концентрированной  $HCl$ , железные опилки и нагревают до появления пузырьков. Затем раствор сливают в другую пробирку и добавляют 2 капли раствора  $Hg(NO_3)_2$ . Выпадает белый шелковистый осадок  $Hg_2Cl_2$ .

**Диметилглиоксим** с ионами олова (II) или олова (IV) в присутствии ионов железа (II) образует смешанное комплексное соединение  $Sn(II) - Fe(II) -$  диметилглиоксим красного цвета, экстрагируемое бутанолом. Предел обнаружения олова – 10 мкг. Обнаружение возможно в присутствии больших количеств щелочных и щелочноземельных металлов, а также

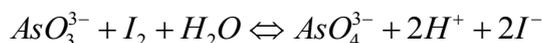
$Zn(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Cr(III)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Fe(III)$  и 50-кратных количеств ионов  $Hg(I, II)$ ,  $Sb(III, V)$ ,  $Bi(II)$ . При избытке ионов  $Fe(III)$  нужно прокипятить раствор с железными опилками до обесцвечивания раствора. Кобальт мешает определению олова, если его концентрация в исследуемом растворе больше, чем концентрация  $Fe(II)$ , так как в щелочной среде кобальт образует соединение с диметилглиоксимом. Если концентрация  $Fe(II)$  превышает концентрацию кобальта, олово хорошо обнаруживается.

Выполнение реакции: К 2-3 каплям исследуемого раствора добавляют 3-5 капель  $HCl$  (1:1), железные опилки и нагревают до появления пузырьков воздуха. Металлическое железо восстанавливает  $Sn(IV)$  до  $Sn(II)$ , в раствор переходят ионы  $Fe(II)$ . Раствор отделяют от железных опилок, добавляют 3-5 капель 1%-ного раствора диметилглиоксима, 30%-ный раствор  $NaOH$  до щелочной среды и экстрагируют н-бутанолом. В присутствии олова органическая фаза окрашивается в красный цвет.

В случае избытка  $Co(II)$  добавляют 2-3 капли раствора  $FeSO_4$ , чтобы  $Fe(II)$  было больше, чем  $Co(II)$  [7, 10].

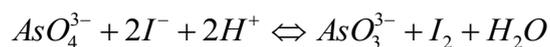
### 3.4.6 Частные реакции на катионы $As^{3+}$ и $As^{5+}$

**Раствор иода** окисляет арсенит-ион  $AsO_3^{3-}$  до арсенат-иона  $AsO_4^{3-}$ , при этом раствор иода обесцвечивается:



Выполнение реакции: В пробирку налейте 3-4 капли раствора арсенита натрия  $Na_3AsO_3$ , прибавьте немного порошкообразного бикарбоната натрия, перемешайте стеклянной палочкой, затем добавьте 2-3 капли раствора иода. Обратите внимание на обесцвечивание раствора.

Для смещения равновесия в сторону образования ионов  $AsO_4^{3-}$  необходимо связать ионы водорода при помощи гидрокарбоната натрия  $NaHCO_3$ . Раствор иода добавлять по каплям.  $KI$  окисляется в кислой среде арсенат-анионами до свободного иода, окрашивающего в присутствии крахмала раствор в тёмно-синий цвет:



Условия проведения реакции:

1. Реакцию необходимо проводить в кислой среде при  $pH=2-3$ .
2. Для проведения реакции необходимо брать свежеприготовленный раствор  $KI$ .
3. Водород в момент выделения восстанавливает  $As^{3+}$  и  $As^{5+}$  в мышьяковистый водород  $AsH_3$ . Последующие взаимодействия мышьяковистого водорода с нитратом серебра и хлоридом ртути дают тёмное пятно металлического серебра или ртути [7, 10].

### **3.4.7 Контрольная задача. Анализ смеси катионов IV аналитической группы**

Анализ можно разделить на три стадии:

1. Выделение и определение катионов  $Al^{3+}$  и  $Sn^{3+}$ ;
2. Выделение и открытие катионов цинка;
3. Открытие катионов хрома и мышьяка [5, 7, 9] (рисунок 3.5).

1. К испытуемому раствору добавляют раствор $NH_3$ и $H_2O_2$ , нагревают и центрифугируют.		
2. Осадок (1) $Al(OH)_3$ , $Sn(OH)_4$ обрабатывают $HCl$ и определяют $Al^{3+}$ и $Sn^{4+}$ частными реакциями: $Al^{3+}$ при помощи ализарина или алюминона, а $Sn^{4+}$ - сероводородной водой или восстановлением до $Sn^{2+}$ и действием $Bi^{3+}$ в щелочной среде.	3. Центрифугат (1) $CrO_4^{2-}$ , $AsO_4^{3-}$ , $[Zn(NH_3)_4]$ нейтрализуют $CH_3COOH$ , добавляют раствор $Na_2CO_3$ и центрифугируют (фильтруют).	
	4. Осадок (2) $(ZnOH)_2CO_3$ растворяют в $CH_3COOH$ и определяют $Zn^{2+}$ с дитизоном или микрокристаллоскопической реакцией	5. Центрифугат (2) $CrO_4^{2-}$ , $AsO_4^{3-}$ : а) $CrO_4^{2-}$ - открывают в виде $Cr_2O_3$ . б) $AsO_4^{3-}$ - определяют реакцией восстановления до $AsH_3$ .

Рисунок 3.5- Схема систематического хода анализа смеси катионов IV группы

### 3.5 Пятая аналитическая группа катионов

К пятой аналитической группе относятся катионы  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sb^{5+}$ . В атомах элементов этой группы, таких, как марганец и железо, происходит достройка третьего электронного слоя от 8 до 18 электронов, сурьма и висмут имеют либо законченные 18-электронные внешние слои, либо оболочки, содержащие 18+2 электронов в двух наружных слоях.

Эти элементы, за исключением висмута и магния, имеют переменную степень окисления и обладают тенденцией к комплексообразованию. Гидроксиды катионов пятой группы, кроме сурьмы (III), не обладают амфотерностью и не образуют растворимых аминокомплексов. Они количественно осаждаются избытком гидроксидов  $NaOH$  и  $KOH$ .

Групповой реагент - 25%-ный раствор  $NH_3 \cdot H_2O$ . Гидроксиды этих элементов нерастворимы в растворах щелочей [4, 5, 8, 9].

### 3.5.1 Частные реакции на катион $Fe^{2+}$

Растворы солей железа (II) окрашены в бледно-зелёный цвет, разбавленные растворы бесцветны.

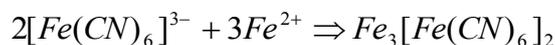
**Гидроксиды**  $NaOH$ ,  $KOH$  осаждают катионы  $Fe^{2+}$  в виде  $Fe(OH)_2$ :



На воздухе в результате частичного окисления кислородом осадок приобретает серо-зелёный цвет:



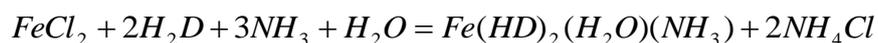
**Гексациано(III)феррат калия**  $K_3[Fe(CN)_6]$  с  $Fe^{2+}$  даёт синий осадок гексациано(III)феррата железа (II), называемый «турнбулевой синью»:



Осадок нерастворим в кислотах, но разлагается щелочами с выделением гидроксидов  $Fe(II, III)$ . Предел обнаружения железа – 0,02 мкг. Реакция специфична.

Выполнение реакции: К 2-3 каплям слабокислого раствора, содержащего ионы железа (II), добавляют 1-2 капли раствора реагента. Образуется синий осадок. Реакция даёт хороший результат при  $pH=3$ . Свободные  $NaOH$  и  $KOH$  вызывают разложение турнбулевой сини. Катионы  $Fe^{3+}$  и другие катионы V группы не мешают определению.

**Диметилглиоксим** (реактив Чугаева) образует с катионом  $Fe^{2+}$  в аммиачных растворах устойчивое комплексное соединение красного цвета:



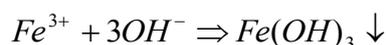
где  $H_2D$  – диметилглиоксим.

Комплексное соединение  $Fe(II)$  с  $H_2D$  хорошо растворимо в воде. Предел обнаружения железа – 8 мкг. Мешают ионы никеля (II), образующие нерастворимый в воде диметилглиоксимат никеля красного цвета. Мешающее влияние железа (III), образующего в аммиачной среде окрашенный гидроксид, устраняют добавлением лимонной, щавелевой или винной кислоты.

Выполнение реакции: К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы железа (II), добавляют каплю 20%-ного раствора винной кислоты, 1 каплю диметилглиоксима и по каплям раствор аммиака до щелочной реакции (pH=9). Раствор окрашивается в красный цвет [7, 10].

### 3.5.2 Частные реакции на катион $Fe^{3+}$

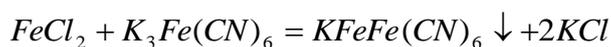
**Гидроксиды**  $KOH$ ,  $NaOH$  и  $NH_4OH$  образуют с ионами  $Fe^{3+}$  красно-бурый осадок  $Fe(OH)_3$ , нерастворимый в избытке щелочей и солей аммония:



**Гексациано(II)феррат калия**  $K_4[Fe(CN)_6]$  образует с  $Fe^{3+}$  тёмно-синий осадок «берлинской лазури», аналогичный по составу «турнбулевой сини». Поскольку  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,76$  В больше  $E_{Fe(\bar{N}N)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^0 = 0,36$  В, сначала проходит окислительно-восстановительная реакция:



Далее продукты реакции взаимодействуют между собой с образованием темно-синего осадка «берлинской лазури»:



Различие в окраске и свойствах «берлинской лазури» и «турнбулевой сини» объясняется тем, что состав осадка не полностью соответствует написанной выше формуле. Осадок «берлинской лазури» растворяется в сильных кислотах и при добавлении избытка реагента. Предел обнаружения железа – 0,2 мкг. Мешают большие количества ионов металлов, которые дают окрашенные осадки с гесациано(II)ферратом калия. Мешают фториды и оксалаты, образующие устойчивые комплексы с  $Fe(III)$ .

Выполнение реакции: К 1-2 каплям раствора, содержащего ионы  $Fe(III)$  и имеющего рН 1-3, добавляют каплю реагента. Наблюдают образование темно-синего осадка «берлинской лазури».

**Роданид аммония**  $NH_4SCN$  с  $Fe^{3+}$  образует роданид железа кроваво-красного цвета:

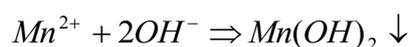


Предел обнаружения железа – 0,5 мкг. Мешают фосфаты, арсенаты, оксалаты, тартраты, фториды, образующие с  $Fe(III)$  устойчивые комплексные соединения.

Выполнение реакции: К 1-2 каплям раствора, содержащего ионы железа (III), добавляют каплю раствора  $NH_4SCN$ . Появляется кроваво-красное окрашивание раствора. Добавляют несколько капель изоамилового спирта или эфира и встряхивают. Органическая фаза окрашивается в красный цвет [7, 10].

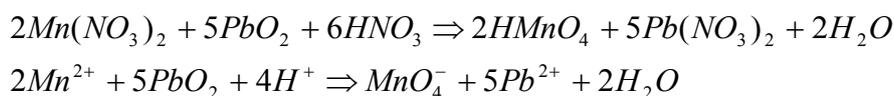
### 3.5.3 Частные реакции на катион $Mn^{2+}$

**Гидроксиды калия и натрия** ( $KOH$  и  $NaOH$ ) осаждают  $Mn^{2+}$  с образованием белого осадка, растворимого в кислотах, но нерастворимого в щелочах:



**Окисление иона  $Mn^{2+}$  в анион  $MnO_4^{-}$ .** Эта реакция позволяет открыть ион  $Mn^{2+}$  в присутствии ионов всех аналитических групп. В качестве окислителей можно использовать оксид свинца, персульфат аммония и другие с редокс-потенциалом больше 1,51 В.

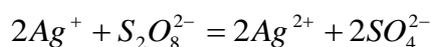
### 1 Окисление оксидом свинца ( $PbO_2$ ):



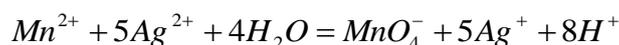
Условия реакции:

1. Реакция проводится при  $pH < 2$ , при нагревании.
2. Хлорид марганца брать нельзя.
3. Анионы - восстановители мешают открытию ионов  $Mn^{2+}$  в виде  $MnO_4^{-}$ , их следует предварительно удалить.

**2 Окисление персульфатом аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$  в присутствии  $AgNO_3$**  (катализатор). Ионы серебра (I) окисляются персульфатом аммония до ионов серебра (II):



Далее ионы серебра (II) окисляют ионы марганца (II) до перманганат – иона, а ионы серебра при этом регенерируются:

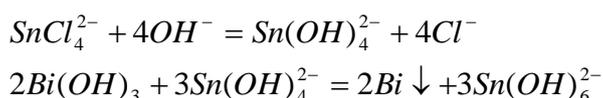


Предел обнаружения марганца – 2 мкг. Мешают восстановители, в том числе хлорид - ион и большие количества  $Mn(II)$ .

Выполнение реакции: К 5 - 6 каплям раствора  $(NH_4)_2S_2O_8$  прибавляют каплю 2 М  $H_2SO_4$ , 1 – 2 капли концентрированной  $H_3PO_4$ , 1-2 капли раствора  $AgNO_3$  и нагревают. В нагретую окислительную смесь вносят при помощи стеклянной палочки минимальное количество раствора, содержащего ионы  $Mn(II)$  и не содержащего хлорид - ионов, перемешивают и наблюдают красно-фиолетовую окраску раствора [7, 10].

### 3.5.4 Частные реакции на катион $Bi^{3+}$

**Хлорид олова (II)** в щелочной среде восстанавливает висмут (III) до металлического висмута (осадок черного цвета):



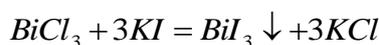
Следует избегать прибавления концентрированной щелочи и нагревания, так как в этих условиях может выпасть чёрный осадок металлического олова вследствие разложения гидроксокомплексов олова (II):



Если же избыток щелочи слишком мал, при стоянии может образоваться чёрный осадок оксида олова. Предел обнаружения висмута – 20 мкг.

Выполнение реакции: К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы олова (II), прибавляют по каплям 30%-ный раствор  $NaOH$  до образования осадка гидроксида олова (II) и последующего его растворения. К полученному раствору добавляют каплю раствора нитрата висмута. Образуется чёрный осадок.

**Иодид калия**  $KI$  образует с ионами висмута (III) в кислой среде комплексные соединения состава  $BiI_n^{(3-n)+}$ , где  $n=1-6$ ;  $BiI_3$  - осадок чёрного цвета, растворимый в избытке  $KI$  :



При сильном разбавлении раствора, содержащего  $BiI_4^-$ , получается оранжевый осадок соли  $BiOI$  :



Предел обнаружения висмута – 0,5 мкг.

**8-Оксихинолин** с комплексным ионом  $BiI_4^-$  образует нерастворимое в воде оранжево-красное соединение  $OxHBiI_4$ . В растворе должны отсутствовать  $Ag(I)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Hg(I)$ , осаждающие  $I^-$ , а также окислители, окисляющие  $I^-$  до  $I_2$ , в частности  $Cu(II)$  и  $Fe(III)$ . Мешающее влияние окислителей устраняют, прибавляя  $Na_2S_2O_3$  или  $SnCl_2$ . Реакцию можно выполнить капельным методом. Предел обнаружения висмута – 1 мкг.

Выполнение реакции:

1 К 3-5 каплям раствора, содержащего ионы висмута (III), добавляют по каплям раствор  $KI$ . Наблюдают образование осадка и его растворение в избытке  $KI$ , при этом раствор окрашивается в оранжевый цвет.

2 Полоску фильтровальной бумаги смачивают раствором  $SnCl_4^{2-}$ , после чего наносят каплю раствора, содержащего ионы висмута, каплю раствора реагента (смесь 8-оксихинолина и  $KI$  в массовых соотношениях 1:1). Образование оранжево-красного пятна указывает на присутствие висмута.

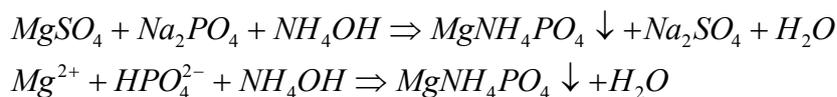
**Дитизон** в интервале рН 3 – 10 образует с ионами висмута (III) внутрикомплексное соединение. Дитизонаты висмута хорошо растворяются в  $CCl_4$  и  $CHCl_3$ , растворы окрашены в оранжевый цвет. Предел обнаружения висмута – 0,5 мкг. В присутствии  $KCN$  мешают только  $Pb(II)$  и  $Sn(II)$ . Мешающее влияние  $Sn(II)$  устраняют его окислением до  $Sn(IV)$ . Свинец из экстракта реэкстрагируется ацетатным буферным раствором с рН 3-4.

Выполнение реакции: К 1-2 каплям исследуемого раствора прибавляют 2-3 капли раствора  $KCN$ , доводят рН раствора до 9 раствором аммиака и экстрагируют 0,02 %-ным раствором дитизона в  $CCl_4$ . Наблюдают оранжевое окрашивание экстракта [7, 10].

### 3.5.5 Частные реакции на катион $Mg^{2+}$

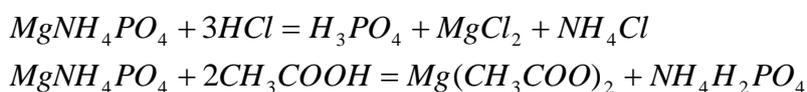
**Гидроксиды**  $KOH, NaOH$  образуют с  $Mg^{2+}$  белый аморфный осадок  $Mg(OH)_2$ , растворимый в кислотах и солях аммония.

**Гидрофосфат натрия**  $Na_2HPO_4$  дает с катионом  $Mg^{2+}$  в присутствии  $NH_4OH$  и  $NH_4Cl$  белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония  $MgNH_4PO_4$ :



При рН>10 могут образоваться  $Mg(OH)_2$  и  $Mg_3(PO_4)_2$ . Рекомендуется к кислому анализируемому раствору прибавлять аммиак до рН~9. Из-за образования  $NH_4Cl$  рН раствора поддерживается постоянным.

Осадок растворяется в сильных кислотах и в уксусной кислоте:



Предел обнаружения магния – 10 мкг. Мешают многие ионы, образующие малорастворимые фосфаты; катионы первой группы не мешают.

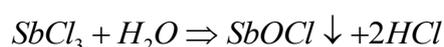
Выполнение реакции: К 1-2 каплям раствора, содержащего ионы магния, прибавляют 2-3 капли 2 М  $HCl$ , 1 каплю раствора  $Na_2HPO_4$  и при перемешивании по каплям прибавляют 2М  $NH_3$  до появления запаха аммиака (рН~9). Выпадает белый кристаллический осадок.

**8-Оксихинолин (люминесцентная реакция).** 8-Оксихинолин образует с ионами магния при рН 9-12 флуоресцирующий зелёным светом оксихинолинат. Предел обнаружения магния – 0,025 мкг. Интенсивность свечения повышается при обработке влажного пятна с оксихинолинатом магния раствором  $NH_3$ . Мешают  $Al(III), Zn(II)$ .

Выполнение реакции: На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора, содержащего ионы магния, и каплю этанольного раствора реагента. Образующийся оксихинолинат магния обрабатывают каплей 10%-ного раствора аммиака. При рассмотрении влажного пятна в ультрафиолетовом свете наблюдается зеленое свечение [7, 10].

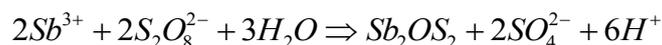
### 3.5.6 Частные реакции на катион $Sb^{3+}$

**Гидролиз.** При разбавлении раствора выпадает белый осадок хлористого стибила (ион  $Sb^{3+}$  гидролизуется в большей степени, чем соли  $Bi^{3+}$ ):

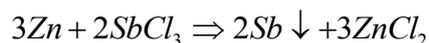


К 2-3 каплям раствора хлорида сурьмы добавьте 5-10-кратный избыток дистиллированной воды. Выпадает белый коллоидный осадок.

**Тиосульфат натрия**  $Na_2S_2O_8$  с катионом  $Sb^{3+}$  при нагревании образует красный осадок сероокиси сурьмы  $Sb_2OS_2$  :



**Восстановление** иона  $Sb^{3+}$  до металлической сурьмы:



На очищенную наждачной бумагой цинковую, алюминиевую или железную пластину нанести каплю подкисленного соляной кислотой (pH 1-2) анализируемого раствора. Через 2-3 минуты поверхность пластины чернеет [7, 10].

### 3.5.7 Частные реакции на катион $Sb^{5+}$

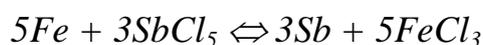
**Гидролиз.** При разбавлении растворов солей сурьмы водой образуется белый осадок основной соли, растворимый в избытке соляной кислоты:



**Гидроксиды натрия, калия и аммония** образуют с  $Sb^{5+}$  белый осадок метасурьмяной кислоты:



**Металлы: цинк, олово, магний, железо** действуют на  $Sb^{5+}$  так же, как и на катион  $Sb^{3+}$ . (восстанавливают до металла):



**Метилловый фиолетовый** в солянокислых средах даёт с катионом  $Sb^{5+}$  фиолетовое окрашивание [7, 10].

### 3.5.8 Контрольная задача. Анализ смеси катионов пятой группы

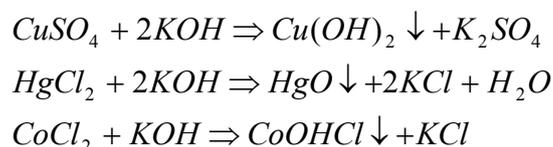
При систематическом ходе анализа учитывают некоторые особенности соединений элементов пятой группы: сильная гидролизуемость солей висмута и сурьмы, растворимость основных солей сурьмы в винной кислоте, нерастворимость оксида марганца в разбавленной азотной кислоте, растворимость гидроксида магния в растворе хлорида аммония [5, 7, 9] (рисунок 3.6).

1. Если катионы пятой группы находятся в виде осадка гидроксидов, то его растворяют в соляной кислоте.		
2. В отдельных пробах открывают ионы железа (II) с $K_3[Fe(CN)_6]$ и ион железа (III) с $K_4[Fe(CN)_6]$ .		
3. Солянокислый раствор нейтрализуют 0,5н. раствором $NaOH$ до появления слабой мути, которую потом растворяют добавлением нескольких капель $HCl$ . Разбавляют десятикратным количеством дистиллированной воды, центрифугируют.		
4. Осадок (1) $SbOCl, BiOCl$ обрабатывают в пробирке винной кислотой, центрифугируют.	5. Центрифугат (1) $Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}$ все катионы осаждают $NaOH$ , добавляют $H_2O_2$ , нагревают, центрифугируют.	
6. Осадок (2) $BiOCl$ промывают водой, растворяют в $HNO_3$ и открывают $Bi^{3+}$ характерной реакцией	8. Осадок (3) $Fe(OH)_3, MnO_2, Mg(OH)_2$ обрабатывают раствором хлорида аммония $NH_4Cl$	
	9. Центрифугат (3) $MgCl_2$ , открывают с а) $Na_2HPO_4$ , б) магнизоном I	10. Осадок (4) $Fe(OH)_3, MnO_3$ растворяют в разбавленной $HNO_3$
7. Центрифугат (2) $C_4H_4O_6H(SbO)$ . Из данного раствора открывают сурьму (III) или сурьму (III) характерными реакциями	11. Центрифугат (4) $Fe^{3+}, Fe^{2+}$ открывают с $KSCN$	12. Осадок (5) $MnO_2$ растворяют в $HCl$ и обнаруживают с $(NH_4)_2S_2O_8$

Рисунок 3.6-Схема систематического хода анализа катионов пятой группы

### 3.6 Шестая аналитическая группа катионов

К шестой аналитической группе относятся катионы  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ . Хотя элементы их расположены в разных группах периодической системы Д. И. Менделеева – медь в первой, кадмий и ртуть во второй, кобальт и никель в восьмой, все эти катионы характеризуются способностью к комплексообразованию. Их гидроксиды растворяются в избытке аммиака с образованием аминокомплексов различного состава. Гидроксиды  $KOH$ ,  $NaOH$  с катионами  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  дают аморфные осадки гидроксидов, с катионами  $Hg^{2+}$  - оксиды, с  $Co^{2+}$  - основные соли:



Все эти осадки растворимы в кислотах, а также избытке аммиака с образованием аминокомплексов ( $HgO$  растворяется только в 25%  $NH_3$  при добавлении солей аммония) [4, 5, 8, 9].

#### 3.6.1 Частные реакции на катион $Cu^{2+}$

**Водный раствор аммиака** при взаимодействии с ионами меди сначала осаждает основные соли переменного состава зеленого цвета, легко растворимые в избытке реагента. При  $pH > 9$  образуются аммиачные комплексы меди интенсивно-синего цвета. Предел обнаружения меди – 40 мкг.



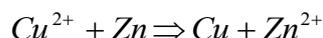
Выполнение реакции: К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы меди (II), добавляют избыток раствора аммиака до  $pH > 9$ . Появление интенсивно-

синей окраски указывает на присутствие меди. Эту реакцию удобно использовать для открытия  $\text{Cu}^{2+}$  в присутствии катионов всех групп.

**Дитизон** при pH 1-4 с  $\text{Cu(II)}$  образует внутрикомплексное соединение красно-фиолетового цвета, экстрагируемое  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$ . Предел обнаружения меди – 0,1 мкг. Мешают  $\text{Ag(I)}$  и  $\text{Hg(II)}$ . Если в качестве маскирующего реагента использовать  $\text{KI}$  при pH 1-2, то медь можно обнаружить с дитизоном без помех со стороны других ионов металлов.

Выполнение реакции: К 1-2 каплям анализируемого раствора с pH 1-2 прибавляют 5-6 капель 5%-ного раствора  $\text{KI}$  и экстрагируют 0,02%-ным раствором реагента в  $\text{CCl}_4$ . В присутствии меди органический слой окрашивается в красно-фиолетовый цвет.

**Металлические алюминий, железо, цинк** восстанавливают катион меди до свободного металла, имеющего вид красной губчатой массы:

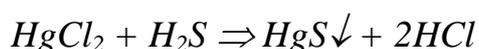


**Гексациано(II)феррат калия** при  $\text{pH} \leq 7$  осаждает ионы меди в виде красно-бурого осадка  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ , растворимого в аммиаке с образованием аммиакатов меди. Предел обнаружения меди – 10 мкг. Мешают ионы  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ , образующие с реагентом цветные осадки. Поэтому их предварительно отделяют или связывают в устойчивые растворимые комплексные соединения. При очень малых концентрациях меди осадок не выпадает, но раствор окрашивается в розовый цвет.

Выполнение реакции: К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы меди (II) ( $\text{pH} \leq 7$ ), прибавляют 1-2 капли раствора реагента. Образуется красно-бурый осадок [7, 10].

### 3.6.2 Частные реакции на катион $Hg^{2+}$

**Сероводород** и  $Na_2S_2O_3$  в кислой среде с солями ртути (II) при нагревании дают черный осадок сульфида ртути.

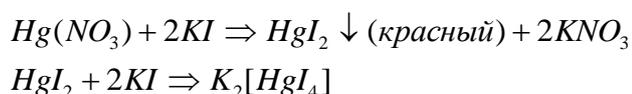


Чёрный  $HgS$  при нагревании или при действии щелочных растворов полисульфидов превращается в красную форму; сульфид ртути растворим в царской водке; в смесях  $HCl$  и  $H_2O_2$ ;  $HCl$  и  $KI$ .

Предел обнаружения ртути в сильноокислых растворах – 10 мкг. Из 6-7 М  $HCl$  вместе со ртутью осаждаются сульфиды мышьяка (V) и меди (II).

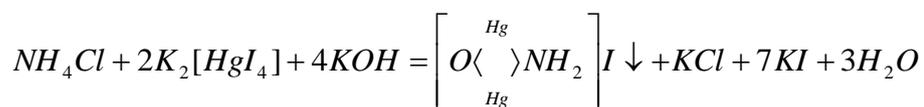
Выполнение реакции: К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы ртути (II), добавляют 3-4 капли концентрированной  $HCl$ , 3-4 капли раствора сульфида аммония и нагревают в водяной бане. Образуется чёрный осадок  $HgS$ . Осадок центрифугируют, часть его переносят в другую пробирку и растворяют в царской водке; оставшуюся часть осадка растворяют в смеси  $HCl$  и  $KI$ .

**Иодид калия** при взаимодействии с ионами ртути (II) осаждает красный осадок  $HgI_2$ , растворимый в избытке реагента:



Имеются две модификации  $HgI_2$ : красная и желтая. Красная модификация при нагревании до  $150^\circ C$  переходит в жёлтую. Иодид ртути растворяется в тиосульфате с образованием устойчивых комплексных ионов типа  $HgL_n^{(2-nm)+}$ . При более высоких содержаниях ртути в растворе образуются полиядерные комплексные соединения. Если в растворе присутствует несколько анионов разных по природе, то образуются смешаннолигандные

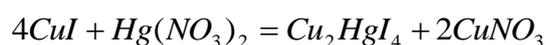
комплексы  $HgX_nY_i$ , например  $HgClBr$ ,  $HgBr_2I^-$ ,  $HgI_2Br_2^{2-}$  и др. При действии  $NH_3$  или ионов аммония и концентрированного раствора щелочи на раствор, содержащий комплексные ионы  $HgI_4^{2-}$ , выпадает характерный красно-бурый осадок:



Эту реакцию, называемую реакцией Несслера, используют для обнаружения  $Hg(II)$  и  $NH_4^+$ . Предел обнаружения ртути – 5 мкг.

Выполнение реакции: К 1-2 каплям раствора, содержащего ионы ртути (II), добавляют раствор  $KI$  по каплям до образования  $HgI_2$  и избыток до растворения осадка и образования  $HgI_4^{2-}$ . К полученному раствору добавляют 1-2 капли раствора  $NH_4Cl$  и 1-2 капли 30%-ного раствора  $KOH$ . Образуется красно-бурый осадок.

**Иодид меди (I).** Для обнаружения ионов ртути (II) можно использовать реакцию:



Предел обнаружения ртути – 2 мкг. Влияние мешающих веществ легко устранить. Ионы  $Ag(I)$  и  $Hg(I)$  удаляют осаждением  $HCl$ . Молибдаты и вольфраматы, образующие оксиды синего цвета при взаимодействии с  $CuI$ , устраняют добавлением фторид-ионов; окисление  $CuI$  ионами  $Fe(III)$  предотвращают маскированием  $Fe(III)$  фосфат- или фторид-ионами.

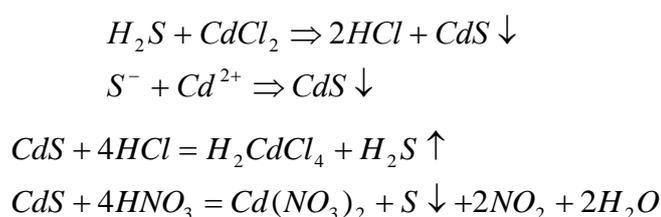
Выполнение реакции: На капельную пластинку или фильтровальную бумагу капилляром наносят по капле 5%-ного раствора  $KI$ , 20%-ного раствора  $Na_2S_2O_3$ , затем добавляют каплю 5%-ного раствора  $CuSO_4$  в 1 М  $HCl$  и каплю анализируемого раствора в 1 М  $HCl$  или  $HNO_3$ . В зависимости от количества присутствующей ртути появляется красное или оранжевое окрашивание.

**Дитизон** в растворах минеральных кислот образует с ионами  $Hg(II)$  внутрикомплексное соединение оранжевого цвета, экстрагируемое  $CHCl_3$  и  $CCl_4$ . Предел обнаружения ртути – 1 мкг. Мешают ионы серебра. Для их удаления экстракт встряхивают с 1 М  $HCl$ .

Выполнение реакции: К 1-2 каплям исследуемого раствора добавляют 1-2 капли 6 М  $H_2SO_4$  и экстрагируют 0,002%-ным раствором реагента в  $CCl_4$ . В присутствии ртути (II) органический слой окрашивается в оранжевый цвет. Если в анализируемом растворе присутствует  $Ag(I)$ , органическую фазу встряхивают с 1 М  $HCl$  [7, 10].

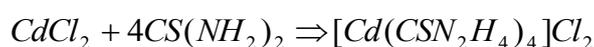
### 3.6.3 Частные реакции на катион $Cd^{2+}$

**Сероводород или сульфиды щелочных металлов** в уксуснокислой среде образуют с ионами кадмия жёлтый осадок сульфида кадмия. Осадок не растворим в сульфиде и гидроксиде натрия, но растворим в концентрированных  $HCl$  и  $HNO_3$ :



Все остальные катионы VI группы и окислители мешают определению  $Cd^{2+}$ .

**Тиомочевина** образует с солями кадмия легкорастворимые комплексные соли:



Комплексные соли кадмия легко разлагаются сероводородом даже при избытке тиомочевины. Комплексы других катионов устойчивы. В присутствии катиона

$Cd^{2+}$  выпадает жёлто-оранжевый осадок. Эта реакция позволяет открыть катион  $Cd^{2+}$  в присутствии катиона  $Cu^{2+}$ , который даёт растворимый тиомочевинный комплекс.

**Дитизон** взаимодействует с ионами кадмия в интервале pH 6,5-14 с образованием красного внутрикомплексного соединения, экстрагируемого  $CHCl_3$  и  $CCl_4$ . Предел обнаружения кадмия – 0,5 мкг; мешающее влияние большинства ионов металлов устраняют добавлением тартратов и диметилглиоксима. В этом случае мешают только  $Ag(I), Hg(II), Cu(II)$ , их удаляют предварительной экстракцией раствором дитизона в  $CCl_4$  при pH 1-2.

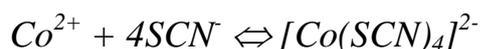
Выполнение реакции: К 2-3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2 М  $HCl$  до pH 1-2 и экстрагируют насыщенным раствором дитизона в  $CCl_4$ . После разделения фаз к водной фазе добавляют 2-3 капли 20%-ного раствора тартрата калия-натрия, 1-2 капли 1%-ного раствора диметилглиоксима и 30%-ный раствор  $NaOH$  до pH 9-10 и экстрагируют 0,002%-ным раствором реагента в  $CCl_4$ . В присутствии кадмия органический слой окрашивается в красный цвет [7, 10].

### 3.6.4 Частные реакции на катион $Co^{2+}$

Катион  $Co^{2+}$  имеет в водных растворах розово-фиолетовую окраску.

**Роданид аммония (или калия)  $NH_4SCN(KSCN)$**  в уксуснокислом растворе при pH 4-5 с ионами кобальта (II) образует окрашенные в синий цвет комплексные соединения различного состава общей формулы  $Co(SCN)_n^{(2-n)+}$ , где  $n=1, 2, 3$ . Кислородсодержащие растворители (эфир, ацетон, изоамиловый спирт) экстрагируют темно-синие малоустойчивые комплексы кобальта, по видимому, состава  $Co(SCN)_4^{2-}$ . Для понижения диссоциации комплексных соединений необходимо вводить большой избыток тиоцианата.





Предел обнаружения кобальта – 3 мкг. Мешают ионы железа (III), которые маскируют добавлением фторид – ионов.

Выполнение реакции: К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы кобальта (II), добавляют твёрдый тиоцианат аммония (калия), твёрдый фторид аммония, 5-7 капель изоамилового спирта и встряхивают. Слой изоамилового спирта окрашивается в синий цвет.

Открытие катиона  $\text{Co}^{2+}$  может мешать присутствие катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ . Поэтому в присутствии катионов всех аналитических групп открытие катиона  $\text{Co}^{2+}$  проводят следующим образом. На полоску фильтровальной бумаги нанесите каплю концентрированного раствора роданида аммония, а на полученное пятно 1 каплю испытуемого раствора, затем бумажку подержите в парах аммиака (над горлышком склянки с концентрированным раствором аммиака) и подсушите над пламенем горелки. Если есть катион  $\text{Co}^{2+}$ , то пятно окрашивается в интенсивно-синий цвет.

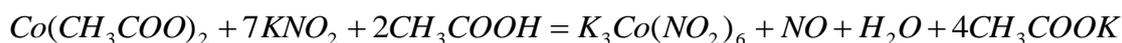
**Тетрародано(II)меркурат аммония (микрористаллоскопическая реакция).** При действии на раствор соли кобальта (II) раствора  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  образуются ярко-синие кристаллы малорастворимого соединения  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ . Ускорению выпадения осадка способствует присутствие катиона  $\text{Zn}^{2+}$  (реакцию проводят в присутствии серной кислоты):



Мешают проведению реакции катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Предел обнаружения кобальта – 0,1 мкг. Ионы  $\text{Ag}(I)$ ,  $\text{Pb}(II)$ ,  $\text{Cd}(II)$ ,  $\text{Zn}(II)$ ,  $\text{Fe}(II)$ ,  $\text{Ni}(II)$ ,  $\text{Cu}(II)$ ,  $\text{Sn}(II)$  осаждаются реагентом, однако синие розетки или иглы кристаллов соединения кобальта различимы под микроскопом даже в присутствии значительных количеств посторонних ионов. Ионы железа (III) маскируют фторид-ионами.

Выполнение реакции: На предметное стекло помещают каплю раствора, содержащего ионы кобальта и ионы цинка, рядом помещают каплю раствора реагента, соединяют капли стеклянной палочкой. Наблюдают образование синих кристаллов и рассматривают их под микроскопом.

**Нитрит калия** в уксуснокислом растворе при pH 4-5 образует с ионами кобальта (II) жёлтый осадок, в котором кобальт имеет степень окисления III:

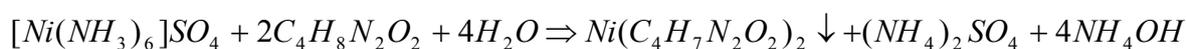


В разбавленных растворах осадок образуется при нагревании и стоянии. Эту реакцию используют для отделения кобальта от мешающих ионов. Предел обнаружения кобальта – 0,4 мкг.

Выполнения реакции. К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы кобальта (II), добавляют 2 капли 2 М  $CH_3COOH$ , 2 капли раствора  $CH_3COONa$  и твёрдый  $KNO_2$ . Смесь нагревают несколько минут на водяной бане. Образуется жёлтый осадок [7, 10].

### 3.6.5 Частные реакции на катион $Ni^{2+}$

**Реактив Чугаева** – диметилглиоксим в аммиачной среде при pH = 6-9



Реакция очень чувствительная, открываемый минимум – 0,16 мкг. Сначала раствор окрашивается в интенсивный розовый цвет, а затем образуется красный осадок внутрикомплексной соли – диметилглиоксимата никеля.

С диметилглиоксимом образуют комплексные соединения также  $Cu(II)$  (оранжево-жёлтого цвета),  $Fe(II)$  (красноватого цвета),  $Co(II)$  (коричнево-

красного цвета). Если предварительно окислить  $Fe(II)$  до  $Fe(III)$  и  $Co(II)$  до  $Co(III)$ , никель можно обнаружить в присутствии 200-кратных количеств этих элементов. При обнаружении никеля в аммиачных растворах в присутствии ионов металлов, образующих окрашенные гидроксиды, добавляют цитраты и тартраты для предотвращения выпадения гидроксидов. Ионы  $Cu^{2+}$  и  $Co^{2+}$  мешают определению катиона  $Ni^{2+}$ .

#### Выполнение реакции

1 К 1-2 каплям раствора, содержащего  $Ni^{2+}$ , добавляют 1-2 капли 1%-ного этанольного раствора диметилглиоксима и 1-2 капли 2 М  $NH_3$ . Образуется характерный ало-красный осадок.

2 Обнаружение в присутствии ионов  $Fe(III)$ ,  $Co(II)$  и  $Cu(II)$ . На бумагу, пропитанную диметилглиоксимом, наносят последовательно каплю исследуемого раствора, каплю насыщенного раствора тартрата натрия. Затем бумагу погружают в разбавленный раствор аммиака, где её осторожно приводят в движение. Окрашенные диметилглиоксиматы кобальта и меди растворяются, на бумаге остаётся красное пятно диметилглиоксимата никеля.

3 К 1-2 каплям исследуемого раствора добавляют 1-2 капли 20%-ного раствора тартрата калия-натрия, кристаллик тиосульфата натрия, 1-2 капли 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина и раствором  $NH_3$  доводят рН до 9. Экстрагируют насыщенным раствором реагента в  $CHCl_3$ . Органическая фаза в присутствии никеля окрашивается в жёлтый цвет [7, 10].

### 3.6.6 Контрольная задача. Анализ смеси катионов шестой группы

В основу систематического анализа смеси катионов шестой группы положено взаимодействие их с раствором аммиака и тиосульфата натрия (рисунок 3.7) [5, 7, 9].

1. К исследуемой смеси катионов шестой группы приливают 3н. раствор $NH_4OH$ , нагревают 2-3 минуты, охлаждают и центрифугируют	
2. Осадок (1) $CoOHCl, [HgNH_2]Cl$ обрабатывают 2н. раствором $H_2SO_4$ и центрифугируют	3. Центрифугат (1): аммиакаты $[Cu(NH_3)_4]^{2+}, [Ni(NH_3)_6]^{2+}, [Cd(NH_3)_4]^{2+}$ нейтрализуют 2н. раствором $H_2SO_4$ до кислой реакции, добавляют два кристаллика $Na_2S_2O_3$ , нагревают и центрифугируют
4. Осадок (2) $[HgNH_2]Cl$ растворяют в концентрированной $HNO_3$ и определяют частными реакциями $Hg^{2+}$ с $KI$ или медью	5. Центрифугат (2) $CoSO_4 \cdot Co^{2+}$ открывают с $NH_4SCN$ в виде $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$
6. Осадок (3) $CuS$ растворяют в 2н. растворе $HNO_3$ и определяют $Cu^{2+}$ с $NH_4OH$	7. Центрифугат (3) $Ni^{2+}$ и $Cd^{2+}$ . $Ni^{2+}$ открывают, прибавляя $NH_4OH$ и реактив Чугаева. $Cd^{2+}$ открывают с $Na_2S_2O_3$ или $H_2S$

Рисунок 3.7 - Схема систематического хода анализа смеси катионов шестой группы

### 3.6.7 Контрольная задача. Анализ смеси катионов IV, V, VI групп

#### Ход анализа дробным методом

При исследовании смеси катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп целесообразно применять дробный ход анализа, так как каждый из них может быть обнаружен из отдельных проб в присутствии остальных катионов.

**Катион  $Fe^{2+}$**  можно открыть раствором гексациано(III)феррата калия  $K_3[Fe(CN)_6]$  в кислой среде. На полоску фильтровальной бумаги поместите 1-2 капли анализируемого раствора, 1-2 капли 0,1 н. раствора соляной кислоты и 1-2 капли  $K_3[Fe(CN)_6]$ . При наличии катиона  $Fe^{2+}$  бумага окрашивается в синий цвет.

**Катион  $Fe^{3+}$**  можно обнаружить аналогично в слабокислой среде действием гексациано(II)феррата калия  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

**Катион  $Al^{3+}$**  открывают реакцией с ализарином.

На полоску фильтровальной бумаги поместите 1-2 капли раствора гексациано(II)феррата калия  $K_4[Fe(CN)_6]$ , слегка подсушите в токе теплого воздуха (над горелкой) и добавьте 1-2 капли испытуемого раствора. Затем добавьте 1-2 капли 0,1-процентного раствора ализарина и обработайте бумажку парами аммиака. Пятно на бумаге окрашивается в фиолетовый цвет, его смачивают каплей 1 н. раствора уксусной кислоты и высушивают. При наличии катиона  $Al^{3+}$  появляется красное кольцо.

**Катионы  $Cr^{3+}$**  открывают окислением их до  $CrO_4^{2-}$ . В пробирку поместите 3-4 капли исследуемого раствора, прилейте 5-7 капель 2 н. раствора гидроксида калия и 3-4 капли 3%-ного раствора перекиси водорода и нагрейте на водяной бане, пока зелёная окраска не перейдет в желтую.

Половину раствора перенесите в другую пробирку, охладите, добавьте 2 н. раствор азотной кислоты до кислой реакции на лакмус, снова добавьте 2 капли перекиси водорода, 5 капель изоамилового спирта или эфира и взболтайте. Образование синего кольца на поверхности смеси говорит о наличии катиона  $Cr^{3+}$ .

**Катион  $Zn^{2+}$**  открывают при помощи дитизона. В фарфоровую чашку налейте 2-3 капли испытуемого раствора, 1 мл смеси (0,5 мл 2 н. раствора уксусной кислоты и 0,5 мл 2 н. раствора уксуснокислого натрия), 4-5 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия и прибавьте 1 мл раствора дитизона в хлороформе или четырёххлористом углероде, снова перемешайте. При наличии катиона  $Zn^{2+}$  слой растворителя приобретает красную окраску.

**Катион  $Mn^{2+}$**  определяют реакцией окисления до иона  $MnO_4^-$ .

**Катион  $Mg^{2+}$**  удобно открывать с гидрофосфатом натрия  $Na_2HPO_4$ .

**Определение  $Sb^{+3}$  и  $Sb^{+5}$ .** К 2-3 каплям раствора прибавьте 10 капель воды, перемешайте и наблюдайте продукты реакции гидролиза. Образование осадка указывает на наличие ионов  $Sb^{+3}$ ,  $Sb^{+5}$ .

**Определение катионов  $Bi^{3+}$ .** При отсутствии в растворе ионов  $Sb^{+3}$  и  $Hg^{2+}$  катион  $Bi^{3+}$  легко обнаруживается свежеприготовленным раствором хлорида олова  $SnCl_2$  в щелочной среде. В присутствии ионов  $Sb^{+3}$  и  $Hg^{2+}$  катион  $Bi^{3+}$  можно обнаружить так: в пробирку поместите 6 капель анализируемого раствора, добавьте 5-7 капель 2 н. раствора серной кислоты, бросьте 2-3 кристаллика тиосульфата натрия, нагрейте на кипящей водяной бане 4-5 мин. Осадок обработайте 10 каплями разбавленной азотной кислоты и отцентрифугируйте. В центрифугате определите катион  $Bi^{3+}$  любой частной реакцией.

**Катион  $Co^{2+}$**  легко обнаруживается капельным методом на фильтровальной бумаге концентрированным раствором роданида аммония  $NH_4SCN$ .

**Катион  $Ni^{2+}$**  можно обнаружить реакцией Чугаева.

**Определение катиона  $Cd^{2+}$ .** В пробирку налейте 2-3 капли испытуемого раствора, добавьте 3-4 капли 2 н. раствора серной кислоты, добавьте 1-2 кристаллика тиосульфата натрия, подержите 5 мин. на кипящей водяной бане и отцентрифугируйте. Затем на полоску фильтровальной бумаги нанесите 2-3 капли центрифугата и держите над склянкой с сероводородной водой. Появление жёлтого окрашивания говорит о наличии катиона  $Cd^{2+}$ .

**Катион  $Cu^{2+}$**  открывают действием раствора аммиака.

**Катион  $Hg^{2+}$**  можно обнаружить реакцией с иодидом калия  $KI$  или с хлоридом олова  $SnCl_2$  в присутствии анилина  $C_6H_5NH_2$  [5, 7, 9].

### **3.7 Контрольная задача. Анализ смеси катионов I-VI групп**

**Предварительные испытания.** При анализе смеси катионов всех аналитических групп прежде всего необходимо обратить внимание на окраску и реакцию раствора. Отсутствие окраски даёт возможность предположить, что в растворе нет катионов  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ . Нейтральная реакция раствора

показывает, что катионы  $Sn^{2+}, Sn^{4+}, Bi^{3+}, Hg^{2+}$  и другие легкогидролизующиеся ионы отсутствуют. Затем в отдельных пробах раствора проводят реакции с серной и соляной кислотами, а также с хлоридом олова.

Если при прибавлении к отдельной пробе исследуемого раствора серной кислоты осадка не образуется, то в растворе отсутствуют катионы  $Pb^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$  и, вероятно, катион  $Ca^{2+}$ . Если не выпадает осадок при пробе с соляной кислотой, то можно сделать вывод, что катионов  $Ag^+, Hg^{2+}$  и, возможно, катиона  $Pb^{2+}$  нет. Если же при прибавлении к отдельной порции раствора гидроксида натрия и хлорида олова  $SnCl_2$  не появляется чёрный осадок, то это является основанием предположить, что катионы  $Bi^{3+}, Hg^{2+}, [Hg_2]^{2+}$  отсутствуют. Испытуемый раствор может быть с осадком и без него. Анализ смеси катионов всех шести групп можно проводить с отделением осадка или без отделения последнего [5, 7, 9].

#### **Анализ смеси катионов всех шести групп с отделением осадка**

Отделите осадок и анализируйте отдельно осадок и раствор. Для этого возьмите 2-3 мл полученной для исследования смеси (часть анализируемого продукта оставьте для повторения определения), осадок предварительно взмутите и центрифугируйте (отфильтруйте).

**Открытие катиона  $Pb^{2+}$ .** Осадок промойте 6-8 каплями горячей дистиллированной воды, отцентрифугируйте и прилейте иодид калия. В присутствии  $Pb^{2+}$  выпадает желтый осадок.

**Открытие ионов  $Sb^{3+}$ .** Осадок после отделения катионов  $Pb^{2+}$  промойте соляной кислотой (прилейте 8-10 капель 2 н. раствора хлороводородной кислоты, взболтайте и центрифугируйте). Центрифугат пипеткой перенесите в другую пробирку и разбавьте пятью объёмами воды. При наличии катиона  $Sb^{3+}$  появляется оранжевое окрашивание.

**Обнаружение катионов  $Ag^+$  и  $[Hg_2]^{2+}$ .** После удаления хлорида свинца и гидроксида сурьмы катионы  $[Hg_2]^{2+}$ ,  $Ag^+$  откройте известными реакциями.

**Открытие катионов  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ .** Наличие этих катионов определите в осадке после отделения катионов  $Ag^+$  и  $[Hg_2]^{2+}$ , для чего осадок после обработки раствором аммиака промойте дистиллированной водой (два раза по 4-5 капель воды). После этого осадок несколько раз обработайте горячим 30-процентным раствором ацетата аммония до полного удаления катиона  $Pb^{2+}$  и хлорида меркураммония. Отделив катионы второй группы и катион  $Pb^{2+}$ , осадок исследуйте.

Раствор (центрифугат после отделения осадка) анализируйте по схеме (рисунок 3.3) [5, 7, 9].

### **Анализ смеси без отделения осадка**

Раствор с осадком тщательно взболтайте и часть смеси (2-3 мл) исследуйте, а другую сохраните для контрольных определений. Проведите предварительные испытания из отдельных порций капельным методом: на катион  $Fe^{2+}$  с гексациано(III)-ферратом калия, на катион  $Fe^{3+}$  с гексациано(II)-ферратом калия в кислой среде, на катион  $NH_4^+$  - нагреванием с гидроксидом натрия. После этого к 2 мл смеси добавьте 6-7 капель 2н. раствора азотной кислоты, перемешайте, нагрейте на водяной бане, охладите, добавьте 5 капель концентрированной соляной кислоты, дайте постоять 2-3 мин и центрифугируйте. В осадке могут быть катионы второй и третьей групп, а в центрифугате – остальные катионы [5, 7, 9].

### **3.8 Вопросы для самоконтроля по реакциям обнаружения катионов**

1. Какова задача качественного анализа?
2. Какие химические реакции называются аналитическими? Какими внешними

эффектами они сопровождаются?

3. Назовите методы качественного химического анализа.

4. Что такое предел обнаружения (чувствительность) аналитической реакции?

5. Селективные и специфические аналитические реакции.

6. Систематический и дробный методы анализа.

7. Понятие групповой реагент и требования к ним.

8. Деление катионов на аналитические группы по сероводородной классификации. Назовите групповые реагенты, используемые в этой классификации.

9. Деление катионов на аналитические группы по аммиачно-фосфатной классификации. Назовите групповые реагенты, используемые в этой классификации.

10. Деление катионов на аналитические группы по кислотно-основной классификации. Назовите групповые реагенты, используемые в этой классификации.

11. Опишите реакции обнаружения катионов I аналитической группы по кислотно-основной классификации, условия их протекания и технику выполнения.

12. Назовите групповой реагент на II аналитическую группу и охарактеризуйте механизм его действия.

13. Дайте общую характеристику катионов III аналитической группы. Назовите групповой реагент. Напишите уравнения реакций в ионном виде.

14. Опишите реакции определения катионов IV аналитической группы. Назовите групповой реагент и охарактеризуйте механизм его действия.

15. Дайте общую характеристику катионов V аналитической группы. Назовите групповой реагент. Напишите уравнения реакций в ионном виде.

16. Опишите реакции определения катионов VI аналитической группы. Назовите групповой реагент и охарактеризуйте механизм его действия.

17. Объясните схему хода анализа смеси катионов I, II, III аналитических групп.
18. Как осуществить анализ смеси катионов IV, V, VI аналитических групп.
19. Объясните схему анализа смеси катионов всех шести групп с отделением осадка.

#### 4 Качественный анализ анионов

Для обнаружения катионов применяют их характерные реакции с анионами. Например,  $Fe^{3+}$  открывают характерной реакцией с  $SCN^-$ , в результате которой образуется  $Fe(SCN)_3$  и появляется кроваво-красная окраска раствора, или  $Pb^{2+}$  обнаруживают при добавлении к раствору иодида калия по появлению золотисто-желтого осадка  $PbI_2$ . Естественно, эти же реакции можно применить для открытия анионов  $SCN^-$  и  $I^-$ . Следовательно, со многими реакциями вы познакомились при изучении качественного анализа катионов. Однако есть и отличия, связанные с мешающим действием компонентов.

Все анионы являются составной частью кислот и соответствующих им солей, поэтому их свойства во многом зависят от того, в состав какого вещества входит данный анион. Состояние некоторых анионов в растворе зависит от pH раствора (таблица 4.1). Так, при растворении карбонатов щелочных металлов в воде, в растворе присутствуют ионы  $CO_3^{2-}$ , если же растворение ведется в кислых растворах, то происходит разложение иона  $CO_3^{2-}$  с выделением диоксида углерода, что и является признаком присутствия в растворе аниона  $CO_3^{2-}$ :

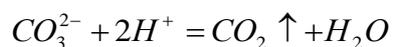
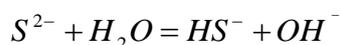


Таблица 4.1 - Состояние элементов и соответствующих им анионов в растворе

Элемент	Анионы		Нейтральный раствор	Кислый раствор	Щелочной раствор
C	Карбонат	$CO_3^{2-}$	$HCO_3^-$	P ↑	$CO_3^{2-}$
	оксалат	$C_2O_4^{2-}$	$C_2O_4^{2-}$	P ↑	$C_2O_4^{2-}$
Si	силикат	$SiO_3^{2-}$	$H_2SiO_3 \downarrow$	$H_2SiO_3 \downarrow$	$SiO_3^{2-}$
N	нитрат	$NO_3^-$	$NO_3^-$	P* ↑	$NO_3^-$
P	фосфат	$PO_4^{3-}$	$HPO_4^{2-}$	$H_2PO_4^-$	$PO_4^{3-}$
S	сульфат	$SO_4^{2-}$	$SO_4^{2-}$	$SO_4^{2-}$	$SO_4^{2-}$
	тиосульфат	$S_2O_3^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	P ↑↓	$S_2O_3^{2-}$
	сульфид	$S^{2-}$	$HS^-$	$H_2S \uparrow$	$S^{2-}$
	сульфит	$SO_3^{2-}$	$SO_3^{2-}$	P ↑	$SO_3^{2-}$
B	тетраборат	$B_4O_7^{2-}$	$BO_2^-$	$B_4O_7^{2-}$	$BO_2^-$
Cl	хлорид	$Cl^-$	$Cl^-$	P* ↑	$Cl^-$
J	иодид	$J^-$	$J^-$	P* ↑	$J^-$
Mn	перманганат	$MnO_4^-$	$MnO_4^-$	$MnO_4^-$	$MnO_4^-$
Cr	хромат	$CrO_4^{2-}$	$CrO_4^{2-}$	$Cr_2O_7^{2-}$	$CrO_4^{2-}$
Mo	молибдат	$MoO_4^{2-}$	$MoO_4^{2-}$	$H_2MoO_4 \downarrow$	$MoO_4^{2-}$
W	вольфрамат	$WO_4^{2-}$	$WO_4^{2-}$	$H_2WO_4 \downarrow$	$WO_4^{2-}$

П р и м е ч а н и е - P - разлагается; P\* - разлагается концентрированными кислотами, ↓ - осаждается, ↑ - улетает в виде газа.

Анионы слабых кислот ( $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SiO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ) в водных растворах частично или полностью гидролизуются, например:

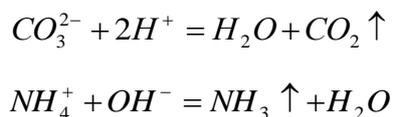


Большинство элементов, образующих анионы, обладают переменной валентностью, вследствие чего при действии окислителей или восстановителей изменяют степень окисления. Это приводит к изменению состава аниона. В зависимости от условий проведения реакций окисления-восстановления и применяемых окислителей и восстановителей анионы могут претерпевать различные изменения.

Например, иодид-ионы  $I^-$  окисляются до  $I_2, IO_4^-$ ; сульфид-ионы  $S^{2-}$  - до  $SO_2, SO_4^{2-}$ ; анионы  $NO_3^-$  могут восстановиться до  $NO_2, NO, N_2, NH_3$ . Анионы при анализе в большинстве случаев не мешают обнаружению друг друга, поэтому к реакциям отделения прибегают в редких случаях. Обычно их открывают дробным методом, т.е. в отдельных порциях исследуемого раствора. Чаще для обнаружения анионов используются следующие свойства: способность их образовывать малорастворимые и окрашенные комплексные соединения, окислительно-восстановительные свойства, непрочность и летучесть некоторых свободных кислот и их ангидридов. Например:



Слабые кислородсодержащие кислоты менее устойчивы, чем их соли. Реакции вытеснения слабых кислот из их солей более сильными кислотами используют для обнаружения соответствующих анионов. Например:



Единой общепринятой классификации анионов не существует. Для удобства обнаружения анионы делят на отдельные группы. При объединении ионов в группы используют сходство и различие действия некоторых реактивов, называемых групповыми. Групповые реактивы по своему действию на анионы разделяются следующим образом:

1. Реактивы, которые разлагают вещества с выделением газов (разбавленные минеральные кислоты:  $HCl, H_2SO_4$ ).

2. Реактивы, выделяющие анионы из растворов в виде малорастворимых осадков:

а) хлорид бария в нейтральной и слабощелочной среде;

б) нитрат серебра в 2н.  $HNO_3$ .

3. Реактивы-окислители (перманганат калия, раствор иода в КJ, концентрированные азотная и серная кислоты, хлорная вода).

4. Реактивы-восстановители (иодистый калий).

При анализе анионов групповые реактивы применяют чаще не для разделения групп, а для установления их наличия или отсутствия, т.е. для предварительного обнаружения той или иной группы анионов.

В основу вариантов классификации анионов положены окислительно-восстановительные свойства анионов (таблица 4.2), отношение их к ионам-осадителям  $Ag^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  (таблица 4.3), способность анионов образовывать газообразные вещества при действии кислот и т.д [3-5, 8, 9].

Таблица 4.2 - Классификация анионов по окислительно-восстановительным свойствам

Группа	Анионы	Характеристика группы	Групповой реактив
1	Восстановители: $S^{2-}$ , $J^-$ , $Cl^-$ , $B_2^-$ , $SO_3^{2-}$ , $S_2O_3^{2-}$ , $C_2O_4^{2-}$ и др.	Восстанавливают в кислой среде перманганат-ион (обесцвечивают раствор $KMnO_4$ )	$KMnO_4$
2	Окислители: $NO_3^-$ , $NO_2^-$ , $C_2O_4^{2-}$ , $VO_3^-$ , $MnO_4^-$	Окисляют иодид-ионы в кислой среде до свободного иода, окрашивают дифениламин в синий цвет	КJ, дифенил-амин
3	Индиферентные: $CO_3^{2-}$ , $PO_4^{3-}$ , $SiO_3^{2-}$ , $SO_4^{2-}$ , $CH_3COO^-$ , $BO_2^-$ .	Не проявляют окислительно-восстановительных свойств по отношению к $KMnO_4$ и дифениламину	нет

Таблица 4.3 - Классификация анионов по растворимости солей бария и серебра

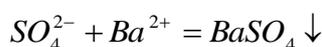
Группа	Анионы	Характеристика группы	Групповой реактив
1	$SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}$ $SiO_4^{2-}, S_2O_3^{2-}, B_4O_7^{2-},$ $C_2O_4^{2-}, CrO_4^{2-}$ .	Соли бария нерастворимы в воде	$BaCl_2$ в нейтральном или слабощелочном растворе (pH = 7-9)
2	$Cl^-, Br^-, J^-, S^{2-}$ .	Соли серебра нерастворимы в воде и в разбавленной азотной кислоте	$AgNO_3$ в присутствии $HNO_3$
3	$NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-$	Соли бария и серебра растворимы в воде	Группового реактива нет

#### 4.1 Первая аналитическая группа анионов

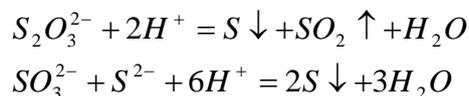
Чаще всего анионы группируют по действию на них осадителей – ионов бария и серебра (таблица 4.3). По этой классификации к первой группе относят анионы  $SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SiO_3^{2-}, S_2O_3^{2-}, B_4O_7^{2-}, C_2O_4^{2-}, CrO_4^{2-}$ . Соли бария с анионами данной группы нерастворимы в воде, однако эти соли хорошо растворимы в разбавленных кислотах (исключение составляет только сульфат бария  $BaSO_4$ ). Поэтому установить наличие анионов первой группы в виде осадка можно только в нейтральной или слабощелочной среде [4, 5, 8, 9].

##### 4.1.1 Реакции сульфат-иона

Хлорид бария  $BaCl_2$  образует с анионом  $SO_4^{2-}$  белый кристаллический осадок  $BaSO_4$ , практически нерастворимый в кислотах:



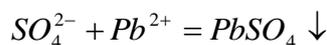
Этой реакцией можно обнаружить  $SO_4^{2-}$ - ион в присутствии всех анионов. Затруднение возникает только при обнаружении в присутствии  $SO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ . При подкислении раствора, содержащего вышеуказанные ионы, выделяется белый осадок серы, который можно принять за сульфат бария.



Для устранения влияния этих анионов перед обнаружением  $SO_4^{2-}$  к раствору прибавляют соляную кислоту и кипятят. Выпавший осадок серы отфильтровывают, а в фильтрате обнаруживают сульфат-ион действием хлорида бария. Для подкисления раствора не следует прибавлять азотную кислоту, чтобы не произошло окисления сульфид-, полисульфид-, сульфит- и тиосульфат-ионов до сульфат-ионов. Для этой цели лучше всего использовать концентрированную соляную кислоту.

*Выполнение реакции.* К 2-3 каплям раствора, содержащего сульфат-ион, подкисленного 2н. раствором HCl, добавляют 1-2 капли раствора хлорида бария. Образуется белый осадок.

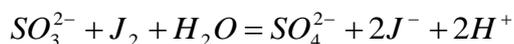
**Нитрат свинца**  $Pb(NO_3)_2$  при взаимодействии с анионом  $SO_4^{2-}$  образует белый осадок сульфата свинца  $PbSO_4$ , растворимый в азотной кислоте и едких щелочах:



*Выполнение реакции.* В две пробирки наливают по 2-3 капли раствора сульфата натрия и добавляют: в первую пробирку 3-4 капли раствора нитрата свинца, а во вторую - 3-4 капли раствора  $BaCl_2$ . Обратите внимание в обоих случаях на характер осадков и проверьте их растворимость. Напишите возможные уравнения реакции и назовите продукты реакции [7, 10].

#### 4.1.2 Реакции сульфит-иона

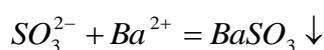
**Иодная или бромная вода** при взаимодействии с растворами сульфитов обесцвечивается:



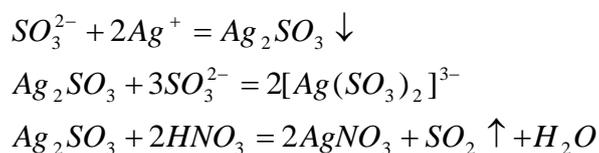
Этой реакции мешают анионы  $S^{2-}$ ,  $NO_2^-$ .

*Выполнение реакции.* К 4-5 каплям раствора сульфита натрия добавляют 5 капель раствора серной кислоты и 2-3 капли раствора иода. Раствор обесцвечивается.

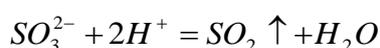
**Хлорид бария**  $BaCl_2$  образует с анионом  $SO_3^{2-}$  белый осадок сульфита бария  $BaSO_3$ , растворимый в кислотах:



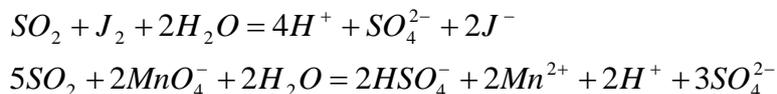
**Нитрат серебра**  $AgNO_3$  образует с анионом  $SO_3^{2-}$  белый осадок сульфита серебра  $Ag_2SO_3$ , растворимый в избытке  $Na_2SO_3$  и разбавленной азотной кислоте:



**Кислоты** разлагают все сульфиты с выделением сернистого газа, который распознается по запаху горячей серы:



Выделяющийся оксид серы (IV) является восстановителем, он обесцвечивает растворы иода и перманганата калия, поэтому для обнаружения  $SO_3^{2-}$  - аниона используется восстановительное свойство  $SO_2$ .

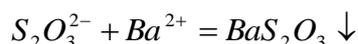


*Выполнение реакции.* К 2-3 каплям раствора, содержащего сульфит-ион, прибавляют 2-3 капли 1 М раствора  $H_2SO_4$  и 1-2 капли разбавленного раствора  $KMnO_4$  (или раствор  $J_2$ , к которому добавлено несколько капель крахмала). В обоих случаях наблюдается обесцвечивание раствора.

Обнаружению  $SO_3^{2-}$  мешают тиосульфат- и сульфид-ионы, т.к. тиосульфат-ион при подкислении также выделяет  $SO_2$ , а сульфид-ионы при подкислении образуют  $H_2S$ , который является восстановителем и обесцвечивает растворы иода или  $KMnO_4$  [7, 10].

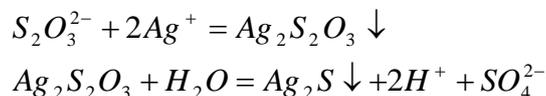
#### 4.1.3 Реакции тиосульфат-иона

**Хлорид бария**  $BaCl_2$ , прибавленный в избытке, образует с анионом  $S_2O_3^{2-}$  белый осадок  $BaS_2O_3$ . Тиосульфат бария способен к образованию пересыщенных растворов, поэтому при выполнении реакции следует инициировать кристаллизацию (потереть стенки пробирки изнутри стеклянной палочкой):

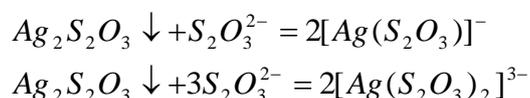


*Выполнение реакции.* К 2-3 каплям исследуемого раствора прибавляют 5-6 капель раствора хлорида бария. В случае отсутствия осадка следует потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки.

**Нитрат серебра**  $AgNO_3$  образует с  $S_2O_3^{2-}$  белый осадок  $Ag_2S_2O_3$ , который быстро желтеет, буреет и, наконец, становится черным вследствие образования сульфида серебра:



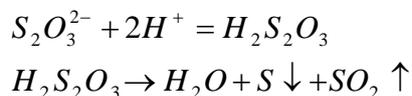
В избытке тиосульфата натрия осадок  $Ag_2S_2O_3$  растворяется с образованием комплексных ионов  $[Ag(S_2O_3)]^-$ ,  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  и др.:



Поэтому для образования осадка необходим избыток  $Ag^+$ .

*Выполнение реакции.* К 1-2 каплям исследуемого раствора прибавляют 3-4 капли нитрата серебра. Выпадение белого осадка, темнеющего со временем, свидетельствует о присутствии аниона  $S_2O_3^{2-}$ .

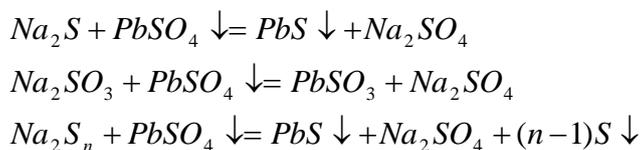
**Минеральные кислоты**  $HCl, H_2SO_4$  разлагают тиосульфаты с образованием непрочной тиосерной кислоты, которая распадается на  $H_2O, SO_2, S$ . Выпадающая сера вызывает помутнение раствора.



Эта реакция позволяет открыть  $S_2O_3^{2-}$ - ионы в присутствии  $SO_3^{2-}$ ; хотя сульфиты в аналогичных условиях тоже выделяют  $SO_2 \uparrow$ , но раствор не мутнеет, так как элементная сера не образуется.

Открытию тиосульфат-ионов этой реакцией мешают сульфид-, полисульфид - ионы, но их можно перевести в осадок действием суспензии

сульфата свинца, используя ряд произведения растворимости соединений свинца.

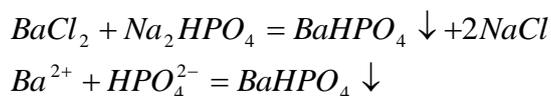


Тиосульфат при этом остается в растворе, т.к. произведение растворимости тиосульфата свинца больше произведения растворимости сульфата свинца.

*Выполнение реакции.* К 0,5 - 1 мл анализируемого раствора прибавляют приблизительно такой же объем суспензии сульфата свинца, энергично взбалтывают около 1 мин. и фильтруют. К фильтрату прибавляют 5 - 6 капель разбавленной (1:1) серной или соляной кислоты и слабо нагревают. В случае присутствия тиосульфат-иона выделяются свободная сера и  $SO_2$ , которую можно обнаружить по запаху (при большой концентрации тиосульфат-иона). Для проверки прибавляют разбавленный раствор иода, окрашенный крахмалом в синий цвет. При наличии сернистой кислоты синий раствор обесцвечивается [7, 10].

#### 4.1.4 Реакции фосфат-иона

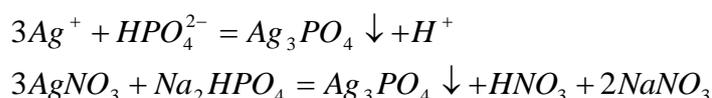
**Хлорид бария** образует с анионом  $HPO_4^{2-}$  (в нейтральной или слабокислой среде) белый осадок гидрофосфата бария  $BaHPO_4$ , растворимый в кислотах (кроме  $H_2SO_4$ ):



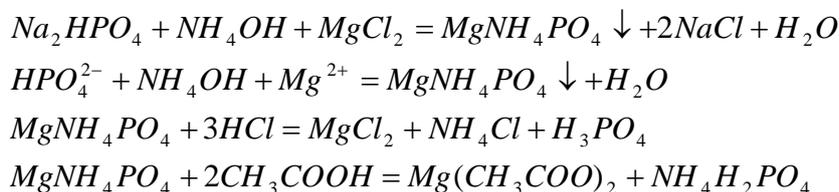
Если вести реакцию в присутствии щелочей или  $NH_4OH$ , ион  $HPO_4^{2-}$  превращается в  $PO_4^{3-}$  и в осадок выпадает  $Ba_3(PO_4)_2$ :



**Нитрат серебра**  $AgNO_3$  с анионами  $PO_4^{3-}$  образует желтый осадок фосфата серебра  $Ag_3PO_4$ , растворимый в азотной кислоте:

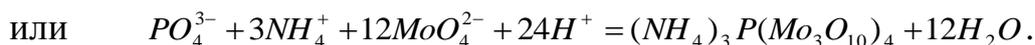
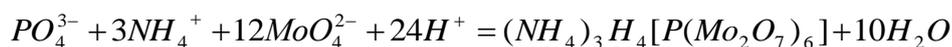


**Магнезиальная смесь** (смесь  $MgCl_2$ ,  $NH_4OH$  и  $NH_4Cl$ ) с анионами  $PO_4^{3-}$  образует белый кристаллический осадок  $MgNH_4PO_4$ , растворимый в  $HCl$ ,  $CH_3COOH$ , но не растворимый в  $NH_4OH$ :

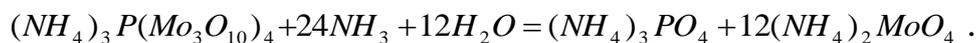


*Выполнение реакции.* К 5-6 каплям хлорида магния прибавляют несколько капель гидроксида аммония  $NH_4OH$ , образовавшийся осадок  $Mg(OH)_2$  растворяют добавлением  $NH_4Cl$ , а затем прибавляют несколько капель  $Na_2HPO_4$ . Образующийся белый осадок  $MgNH_4PO_4$  укажет на присутствие анионов  $PO_4^{3-}$ .

**Молибденовая жидкость** (раствор молибдата аммония  $(NH_4)_2MoO_4$  в  $HNO_3$ ) образует с анионами  $PO_4^{3-}$  желтый кристаллический осадок гетерополисоединения (фосформолибдата аммония или 12-молибдофосфата аммония), который представляют в виде:



Осадок растворим в избытке фосфата, в щелочах и в растворе аммиака:



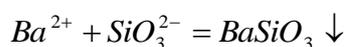
Обнаружению фосфат - иона данной реакцией мешают арсенат - ионы и ионы - восстановители ( $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$  и др.). Последние восстанавливают  $Mo^{6+}$  до молибденовой сини, вследствие чего образуется коллоидный раствор, окрашенный в синий цвет. Состав этого соединения не всегда один и тот же, он примерно выражается формулой  $Mo_2O_5 \cdot MoO_3 \cdot 6H_2O$ .

Для окисления восстановителей рекомендуется 1-2 капли раствора прокипятить с 2-3 каплями 6 н. раствора  $HNO_3$  (при этом все анионы, содержащие серу, окисляются до сульфат – иона) и с полученным раствором проделать описанную выше реакцию.

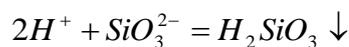
*Выполнение реакции.* В отсутствие ионов-восстановителей к 0,5 мл анализируемого нейтрализованного раствора прибавляют пятикратный объем молибденовой жидкости и энергично взбалтывают на холоду. Выпадает желтый осадок; если он не образуется, прибавляют еще молибденовую жидкость и сухой нитрат аммония ( $\approx 0,2$  г). Раствор взбалтывают и дают постоять. Обратите внимание на характер и цвет осадка [7, 10].

#### 4.1.5 Реакции силикат-иона

**Хлорид бария**  $BaCl_2$  образует с анионами  $SiO_3^{2-}$  белый осадок силиката бария  $BaSiO_3$ :



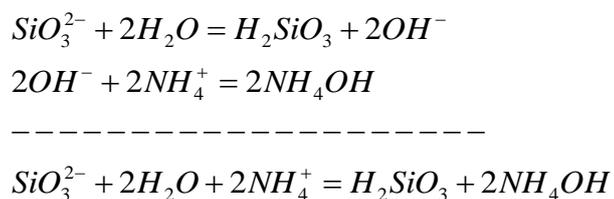
**Разбавленные кислоты** при медленном добавлении к раствору силиката натрия выделяют белый студенистый осадок кремневой кислоты:



При быстром прибавлении кислоты образуются коллоиды, и осадок выпадает не сразу. Для полного осаждения кремневой кислоты раствор несколько раз выпаривают досуха с концентрированной  $HCl$ . При этом кремневая кислота обезвоживается, перекристаллизуется и переходит в практически нерастворимое в кислотах соединение. Таким образом, можно обнаружить силикат-ион в присутствии всех анионов.

*Выполнение реакции.* К 1-2 каплям раствора, содержащего силикат-ионы, прибавляют по каплям 2 н. раствор  $HCl$ . Образуется белый студенистый осадок.

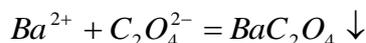
**Соли аммония**  $NH_4Cl$ ,  $NH_4NO_3$  и  $(NH_4)_2CO_3$  выделяют из растворов силикатов кремневую кислоту полнее, чем кислоты. При добавлении аммонийной соли усиливается гидролиз в результате связывания образующихся ионов  $OH^-$  ионами  $NH_4^+$ . В присутствии избытка соли аммония среда остается слабокислой.



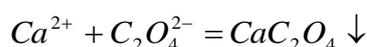
*Выполнение реакции.* К 4-5 каплям раствора, содержащего силикат-ионы, прибавляют 3 капли раствора  $NH_4Cl$  и нагревают. Образуется белый студенистый осадок [7, 10].

#### 4.1.6 Реакции оксалат-ионов

**Хлорид бария**  $BaCl_2$  дает с оксалат-ионами белый осадок  $BaC_2O_4$ , растворимый в минеральных кислотах и (при кипячении) в уксусной кислоте:

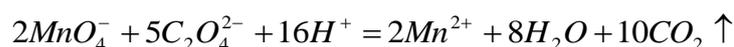


**Соли кальция** осаждают оксалат-ионы в виде белого осадка  $CaC_2O_4$ , растворимого в минеральных кислотах, но нерастворимого в уксусной кислоте.



Кроме  $CaC_2O_4$ , в уксусной кислоте нерастворимы лишь  $CaF_2$  (и  $CaSO_4$ , который может образоваться в случае большой концентрации ионов  $SO_4^{2-}$  в растворе).

**Перманганат калия** в кислой среде окисляет  $C_2O_4^{2-}$  до  $CO_2$ . Реакцию ведут при нагревании раствора до 70-80 °С. Присутствие аниона  $C_2O_4^{2-}$  легко заметить по обесцвечиванию раствора перманганата калия.

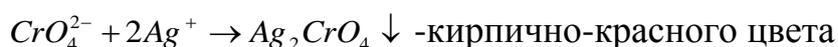


Обнаружению мешают другие анионы-восстановители.

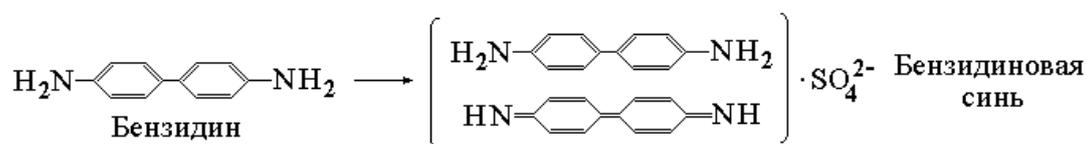
*Выполнение реакции.* К нескольким каплям исследуемого раствора прибавляют столько же капель  $H_2SO_4$  (2 н.) и нагревают до 70-80 °С. К нагретому кислому раствору прибавляют 1-2 капли раствора  $KMnO_4$ . В присутствии  $C_2O_4^{2-}$  наблюдается обесцвечивание раствора  $KMnO_4$  [7, 10].

#### 4.1.7 Реакции хромат- и бихромат-ионов

**Образование малорастворимых солей.** Ионы  $CrO_4^{2-}$  дают малорастворимые соли с  $Pb^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Ba^{2+}$ , что может быть использовано для обнаружения его и отделения:

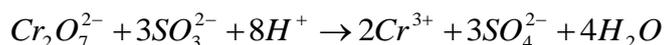


**Бензидин**  $C_{12}H_8(NH_2)_2$  окисляется ионами  $CrO_4^{2-}$  в присутствии уксусной кислоты с образованием продукта (бензидиновой сини), окрашенного в синий цвет. Реакция выполняется капельным методом.



*Выполнение реакции.* Каплю раствора хромата наносят на полоску фильтровальной бумаги и добавляют на нее каплю раствора бензидина. Пятно синее.

**Восстановление Cr(VI) до Cr(III)** может быть осуществлено действием восстановителей ( $Na_2SO_3$ ,  $H_2S$ , солей железа (II) и др.) в кислой среде:

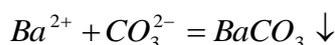


*Выполнение реакции.* К 3-4 каплям раствора бихромата прибавляют столько же капель 2 н. раствора серной кислоты, несколько капель раствора

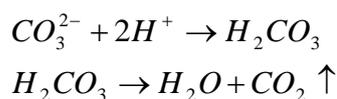
$Na_2SO_3$ . Желтая окраска раствора переходит в зеленую. Нагревание ускоряет реакцию [7, 10].

#### 4.1.8 Реакции карбонат-иона

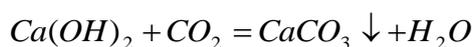
**Хлорид бария**  $BaCl_2$  осаждает анион  $CO_3^{2-}$  в виде белого осадка  $BaCO_3$ , растворимого в разбавленных минеральных кислотах (кроме серной кислоты):



**Сильные кислоты** разлагают соли угольной кислоты с выделением углекислого газа:



Углекислый газ можно обнаружить по помутнению известковой воды (насыщенный раствор  $Ca(OH)_2$ ):



*Выполнение реакции.* В пробирку помещают 5-8 капель исследуемого раствора и приливают такой же объем 2 н. соляной кислоты. Неплотно вставляют пробку со стеклянной палочкой, смоченной известковой водой (на палочке должна висеть капля известковой воды). Наблюдается помутнение известковой воды. Следует иметь в виду, что помутнение скоро может исчезнуть вследствие образования кислой соли:



**Обнаружение аниона  $CO_3^{2-}$**  в присутствии анионов  $SO_3^{2-}, S_2O_3^{2-}$ . Эти анионы мешают обнаружению анионов  $CO_3^{2-}$ , т.к. выделяющийся при действии кислот сернистый газ  $SO_2 \uparrow$  может дать с известковой водой белый осадок  $CaSO_3, CaS_2O_3$ . Поэтому, обнаружив анионы  $SO_3^{2-}, S_2O_3^{2-}$ , необходимо их окислить в анион  $SO_4^{2-}$ . Для этого перед обнаружением аниона  $CO_3^{2-}$  нужно добавить 4-6 капель перекиси водорода и далее открывать анион  $CO_3^{2-}$ , как описано выше [7, 10].

## 4.2 Вторая аналитическая группа анионов

К этой группе относятся ионы  $Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}$ . Анионы второй группы образуют с катионами серебра осадки, нерастворимые ни в воде, ни в азотной кислоте. Групповым реактивом анионов этой группы является нитрат серебра в присутствии разбавленной азотной кислоты.

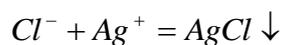
Ионы  $S^{2-}$  окисляются азотной кислотой до серы (или до  $SO_4^{2-}$ ), поэтому при испытании на присутствие анионов II группы ее групповым реагентом следует подкислять азотной кислотой раствор нитрата серебра, а не исследуемый раствор.

В отличие от анионов II группы, соли серебра, образованные анионами III группы, растворимы в воде, а образованные анионами I группы – растворимы в разбавленной азотной кислоте [4, 5, 8, 9].

### 4.2.1 Реакции хлорид-ионов

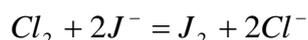
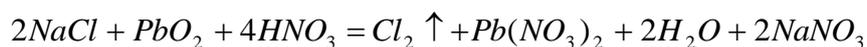
**Нитрат серебра** образует с хлорид-анионами белый творожистый осадок хлорида серебра, нерастворимый в воде и кислотах, но легко растворимый в избытке гидроксида аммония с образованием комплексной соли серебра. При действии азотной кислоты комплексный ион разрушается и

хлорид серебра снова выпадает в осадок. Эти свойства соли серебра используются для открытия хлорид - ионов.



*Выполнение реакции.* В пробирку к 2-3 каплям раствора хлорида натрия прибавляют 2-3 капли раствора нитрата серебра. Образуется белый творожистый осадок. К полученному осадку прибавляют раствор аммиака до полного растворения. К образовавшемуся раствору аммиаката серебра добавляют несколько капель раствора азотной кислоты до кислой реакции (по лакмусовой бумажке). Наблюдают образование осадка  $AgCl$ .

**Двуокись свинца**  $PbO_2$  и другие окислители окисляют хлорид-ион до свободного хлора, который определяют по запаху, по посинению бумаги, смоченной раствором иодида калия и крахмала:

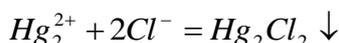


*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 4 капли хлорида натрия, несколько кристаллов  $PbO_2$ , 2-3 капли концентрированной азотной кислоты и осторожно нагревают. Пробирку закрывают бумагой, смоченной раствором иодида калия и крахмала. Наблюдают посинение бумаги. Почему бумага синееет?

**Бихромат калия** в сернокислой среде с хлорид-ионами образует летучее соединение хлористого хромилла  $CrO_2Cl_2$ , который при нагревании дает пары красно-бурой окраски.



**Нитрат ртути (I)**  $Hg_2(NO_3)_2$  с хлорид-ионами образует белый осадок, нерастворимый в азотной кислоте:



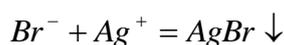
Анионы  $J^-$ ,  $Br^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  мешают открытию хлорид-ионов, т.к. образуют с ионами ртути (I) осадки, нерастворимые в разбавленной азотной кислоте. Мешающее действие ионов  $J^-$ ,  $Br^-$ ,  $S^{2-}$  может быть устранено путем окисления этих анионов перманганат-ионом. В нейтральной среде в присутствии нитрата меди (II) в качестве катализатора иодид-ионы переходят в иодат-ионы  $IO_3^-$ , не осаждающиеся ионами ртути (I). Бромид-ионы окисляются до элементарного брома. Ионы  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$  окисляются до  $SO_4^{2-}$ . Для удаления  $SO_4^{2-}$  к раствору прибавляют нитрат бария. В фильтрате после отделения выпавших осадков хлорид-ионы можно обнаружить действием  $Hg_2(NO_3)_2$ .

Иногда мешающие ионы удаляют действием избытка  $Hg(NO_3)_2$ . При этом образуются осадки:  $HgS$ ,  $HgJ_2$ ,  $HgBr_2$  и др. Сульфат-ионы удаляют из раствора действием нитрата бария в виде осадка  $BaSO_4$ .

*Выполнение реакции.* К 0,3 мл анализируемого раствора приливают 1 мл 2 н. раствора  $Hg(NO_3)_2$ , затем 0,3 мл 2 н. раствора  $Ba(NO_3)_2$ . Содержимое пробирки энергично взбалтывают и фильтруют. К фильтрату приливают 0,5 мл 2 н. раствора  $HNO_3$  и 0,3 мл 2 н. раствора  $Hg_2(NO_3)_2$ . В присутствии  $Cl^-$  выпадает белый осадок  $Hg_2Cl_2$ . При малой концентрации  $Cl^-$  наблюдается только помутнение раствора [7, 10].

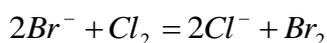
## 4.2.2 Реакции бромид-иона

**Нитрат серебра** образует с бромид-ионами бледно-желтый осадок  $AgBr$ , нерастворимый в азотной кислоте и плохо растворимый в гидроксиде аммония:



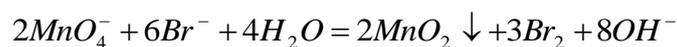
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 1-2 капли раствора бромида и столько же капель  $AgNO_3$ . Образуется бледно-желтый осадок. Окраска осадка зависит от размеров частиц. Часто осадок получается белым.

**Окислители** (хлорная вода,  $KMnO_4$ ,  $PbO_2$  и др.) окисляют бромид - ионы до свободного брома:



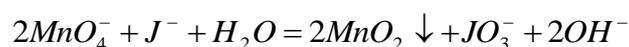
*Выполнение реакции.* К 4-5 каплям анализируемого раствора добавляют по каплям 2 н. раствор  $H_2SO_4$  до  $pH \approx 6$  (по универсальному индикатору), затем несколько капель бензола или хлороформа. После этого начинают прибавлять по одной капле хлорную воду, каждый раз взбалтывая раствор. В присутствии даже небольших количеств  $J$  слой органического растворителя вначале окрашивается в красновато-фиолетовый цвет выделившимся  $J_2$ . При дальнейшем прибавлении хлорной воды красновато-фиолетовая окраска исчезает и, если выделился  $Br_2$ , переходит в оранжевую. При избытке хлорной воды образуется хлорид брома ( $BrCl$ ) лимонно-желтого цвета.

**Перманганат-ион** окисляет бромид-ион в нейтральной или слабощелочной среде в присутствии катализатора  $Cu^{2+}$ . Реакция идет медленно на холоду и энергично при нагревании:

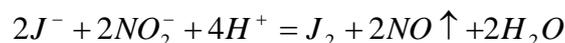


Розово-фиолетовая окраска  $MnO_4^-$  переходит в красновато-бурую от выделяющегося брома. Бром может быть обнаружен при помощи иодкрахмальной бумаги, а также бумаги, смоченной флуоресцеином или бензидином.

В слабощелочной среде  $J^-$  окисляется  $MnO_4^-$  до иодат-ионов и не мешает обнаружению  $Br^-$ :



При большой концентрации иодид-ионы можно предварительно окислить нитрит-ионом или  $H_2O_2$  в кислой среде до  $J_2$ , а затем удалить избыток последнего кипячением:

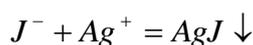


Бромид-ион не окисляется  $NO_2^-$  и раствором  $H_2O_2$ .

*Выполнение реакции.* К 0,5-1 мл анализируемого слабощелочного раствора (если  $pH < 7$ , то добавляют несколько капель едкого натра) прибавляют избыток раствора нитрата (или сульфата) меди (II), нагревают до кипения и фильтруют. К фильтрату прибавляют перманганат до появления не исчезающей красной окраски и слегка нагревают (кипячения избегать!). Над отверстием пробирки держат иодокрахмальную бумагу или бумагу, смоченную флуоресцеином. Выделяющиеся пары брома окрашивают иодокрахмальную бумагу в синий, а бумагу, смоченную флуоресцеином – в розовый цвет [7, 10].

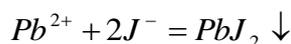
### 4.2.3 Реакции иодид-иона

**Нитрат серебра** образует с иодид - ионами желтый осадок иодида серебра, нерастворимый в азотной кислоте и гидроксиде аммония (в отличии от  $AgCl$ ):



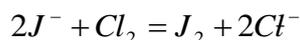
*Выполнение реакции.* К 1-2 каплям раствора иодида добавляют столько же капель раствора нитрата серебра. Наблюдается образование желтого осадка иодида серебра.

**Катионы свинца** с иодид - ионами образуют золотистый осадок иодида свинца:

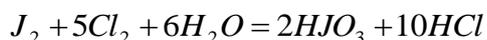


*Выполнение реакции.* В пробирку к 2-3 каплям раствора соли свинца добавляют по каплям раствор иодида калия до образования осадка иодида свинца. Затем сливают с осадка жидкость и добавляют к нему несколько капель разбавленной азотной кислоты и нагревают смесь до кипения, что приводит к растворению осадка. При медленном охлаждении полученного раствора иодид свинца снова выпадает в осадок в виде красивых золотистых кристаллов.

**Хлорная вода** (водный раствор  $Cl_2$ ) окисляет иодид - ион до свободного иода, при этом раствор бурет, а при введении крахмала синет:



Органические растворители ( $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $C_6H_6$ ) экстрагируют  $I_2$ , окрашиваясь в красновато-фиолетовый цвет. При избытке хлорной воды образуется бесцветная иодноватая кислота:



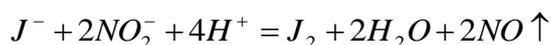
Эта реакция позволяет открыть как иодид-, так и бромид-ионы при их совместном присутствии.

#### *Выполнение реакции*

1 К 1-2 каплям раствора иодида калия добавляют 2 капли воды и подкисляют 2-3 каплями 2 н.  $H_2SO_4$ , прибавляют 0,5 мл органического растворителя (хлороформ, бензол, эфир и др.) и по каплям добавляют хлорную воду, каждый раз встряхивая содержимое пробирки. Выделившийся иод окрасит слой органического растворителя в красно-фиолетовый цвет, исчезающий при введении избытка хлорной воды.

2 Берут по две капли растворов иодида калия и бромида калия, разбавляют водой в 2 раза, подкисляют 2-3 каплями 2 н. раствора  $H_2SO_4$  и приливают 0,5 мл органического растворителя. Прибавляют раствор хлорной воды по одной капле, встряхивая содержимое пробирки. При этом в соответствии с окислительными потенциалами сначала окисляется анион  $I^-$ , выделившийся иод окрашивает органический слой в характерный красновато-фиолетовый цвет. При дальнейшем прибавлении хлорной воды окраска исчезает в результате окисления иода в иодноватую кислоту  $HIO_3$ . Постепенно раствор окрашивается в красно-бурый цвет свободного брома, который сменяется желтой окраской  $BrCl$ .

**Нитрит-ион** в кислой среде окисляет  $I^-$  до элементного иода. Образующийся иод окрашивает раствор в бурый цвет.

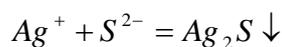


Нитрит-ион, окисляя в слабокислой среде иодид-ион, не окисляет бромид-ион, что объясняется различием их стандартных окислительно-восстановительных потенциалов ( $E_{NO_2^-/NO}^o = 0,99 \text{ В}$ ,  $E_{J_2/2J^-}^o = 0,535 \text{ В}$ ,  $E_{Br_2/2Br^-}^o = 1,065 \text{ В}$ ).

*Выполнение реакции.* К 0,5 мл анализируемого раствора прибавляют каплю фенолфталеина. Если раствор окрашивается в красный цвет, прибавляют 2 н. раствор  $H_2SO_4$  сначала до обесцвечивания, а затем еще 4-6 капель. Добавляют 2-3 капли раствора нитрита калия (или натрия) и раствор взбалтывают. Раствор окрашивается в бурый цвет вследствие выделения элементарного иода, который легко обнаружить: при добавлении крахмала раствор окрашивается в синий цвет, при добавлении бензола и встряхивании слой органического растворителя окрашивается в красно-фиолетовый цвет [7, 10].

#### 4.2.4 Реакции сульфид - иона

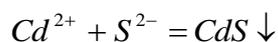
**Нитрат серебра** образует с анионами  $S^{2-}$  осадок сульфида серебра черного цвета, нерастворимый в гидроксиде аммония, но растворимый в разбавленной азотной кислоте:



Обнаружить  $S^{2-}$  по образованию черного осадка  $Ag_2S$  можно в присутствии всех анионов.

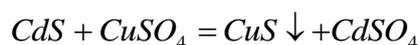
*Выполнение реакции.* К 1-2 каплям раствора, содержащего сульфид-ионы, прибавляют 1-2 капли раствора  $AgNO_3$ . Наблюдают выпадение черного осадка сульфида серебра.

**Соли кадмия** образуют с сульфид - ионами осадок сульфида кадмия канареечно-желтого цвета:



Образование сульфида кадмия используется для отделения сульфид - ионов от других анионов, содержащих серу.

*Выполнение реакции.* К 2-3 каплям раствора сульфида аммония добавляют 2-3 капли соли кадмия. Выпадает осадок канареечно-желтого цвета сульфида кадмия, чернеющий при обработке раствором  $CuSO_4$  за счет образования менее растворимого сульфида меди черного цвета:

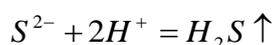


**Нитропруссид натрия**  $Na_2[Fe(CN)_5NO]$  образует с растворами сульфидов щелочных металлов комплексное соединение интенсивно-фиолетового цвета. Реакция протекает только в щелочной среде.

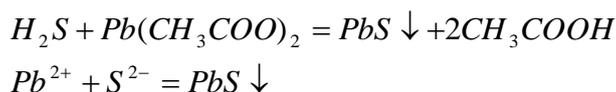


*Выполнение реакции.* К 4-5 каплям раствора сульфида натрия или аммония добавляют каплю раствора  $NaOH$  и 2 капли раствора нитропруссид натрия. Появляется интенсивное фиолетовое окрашивание раствора.

**Кислоты** ( $H_2SO_4, HCl$ ) при действии на сульфиды разлагают их с образованием сероводорода, который можно обнаружить по характерному запаху тухлых яиц или по почернению фильтровальной бумаги, смоченной ацетатом свинца или гидроксокомплекса свинца.



*Выполнение реакции.* В пробирку помещают несколько капель раствора, содержащего сульфид-ионы, или небольшое количество твердого сульфида, добавляют несколько капель 2 н. раствора  $HCl$  или 1 н. раствора  $H_2SO_4$ . Закрывают пробирку пробкой, к которой прикреплена фильтровальная бумага, смоченная раствором ацетата свинца или гидрокомплекса свинца. Бумага чернеет.



**Плюмбит натрия**  $Na_2PbO_2$  при действии на растворимый сульфид образует черный осадок  $PbS$  :



В щелочной среде свинец (II) находится в виде  $PbO_2^{2-}$ . При взаимодействии с ним ни один из анионов, кроме  $S^{2-}$ , не образует осадка.

*Выполнение реакции.* К 2-3 каплям раствора нитрата или ацетата свинца прибавляют по каплям концентрированный раствор  $NaOH$ . Вначале образуется белый осадок  $Pb(OH)_2$ , который потом растворяется в избытке реактива с образованием бесцветного раствора  $Na_2PbO_2$ . К раствору плюмбита натрия по каплям прибавляют анализируемый раствор. Появление черного осадка  $PbS$  или образование темного коллоидного раствора указывает на присутствие сульфид-ионов [7, 10].

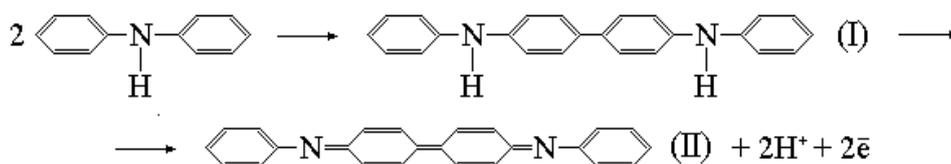
### 4.3 Третья аналитическая группа анионов

К третьей группе относятся ионы  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $SCN^-$ . Анионы этой группы отличаются характерными особенностями по сравнению с двумя предыдущими группами:

- 1 анионы третьей группы не имеют группового реактива;
- 2 подавляющее большинство солей, в том числе соли бария и серебра, хорошо растворимы [4, 5, 8, 9].

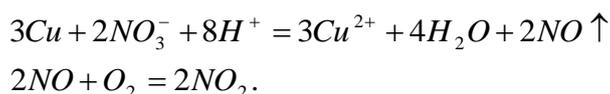
### 4.3.1 Реакции нитрат - иона

**Дифениламин**  $(C_6H_5)_2NH$  в кислой среде взаимодействует с нитрат - ионами с образованием окисленной формы дифениламина, имеющей характерную интенсивную синюю окраску. Дифениламин окисляется азотной кислотой вначале в бесцветный  $N,N'$ -дифенилбензидин I, затем в дифенилбензидин фиолетовый II. Можно в качестве реагента использовать  $N,N'$ -дифенилбензидин.



*Выполнение реакции.* К 1-2 каплям дифениламина в концентрированной серной кислоте вносят стеклянной палочкой каплю исследуемого раствора и перемешивают. Появляется интенсивно синяя окраска раствора вследствие окисления дифениламина.

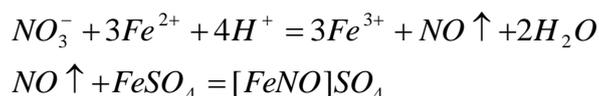
**Металлическая медь** в серноокислой среде восстанавливает нитрат-ион до оксида азота, который на воздухе сразу же окисляется до диоксида азота:



*Выполнение реакции.* К 2-3 каплям раствора нитрата приливают 3-4 капли концентрированной серной кислоты, и опускают одну крупинку меди,

затем нагревают. При этом образуются ионы меди (голубого цвета) и диоксид азота (бурого цвета).

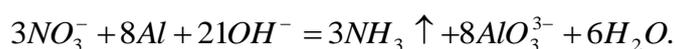
**Сульфат железа (II)**  $FeSO_4$  в присутствии концентрированной серной кислоты восстанавливает нитрат - ион до  $NO$ , который с избытком  $Fe^{2+}$  образует комплексное соединение  $[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}$  бурого цвета.



Этой реакцией можно обнаружить  $NO_3^-$  после осаждения анионов I и II групп и в отсутствие  $NO_2^-$  и  $ClO_3^-$ .

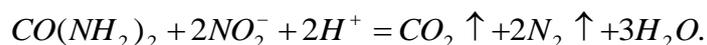
*Выполнение реакции.* К 0,3-0,5 мл насыщенного раствора  $FeSO_4$  (или раствора соли Мора) прибавляют 3-5 капель раствора нитрата. Затем, наклонив пробирку, по стенке ее вливают 1 мл концентрированной серной кислоты так, чтобы жидкости по возможности не смешивались. На границе слоев  $H_2SO_4$  и раствора солей появляется бурое кольцо комплексного соединения  $[FeNO]SO_4$ . При большой концентрации нитрат - иона весь раствор окрашивается в темно-бурый цвет. Реакция малоселективна, мешают ионы  $NO_2^-$ ,  $J^-$ ,  $Br^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ .

**Металлический алюминий** в сильнощелочной среде восстанавливает  $NO_3^-$  до  $NH_3$ , который определяется в газовой фазе по посинению влажной красной лакмусовой бумаги или по покраснению бумаги, смоченной раствором фенолфталеина:

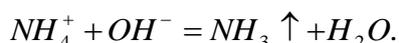


Для восстановления наиболее пригодны стружки алюминия. Открытию иона  $NO_3^-$  этой реакцией мешают ионы, содержащие азот:  $NO_2^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $CN^-$ ,  $NCS^-$  и др.

Мешающее влияние нитрит-иона устраняют действием карбамида  $CO(NH_2)_2$  (твердой соли или насыщенного раствора в уксуснокислой среде):



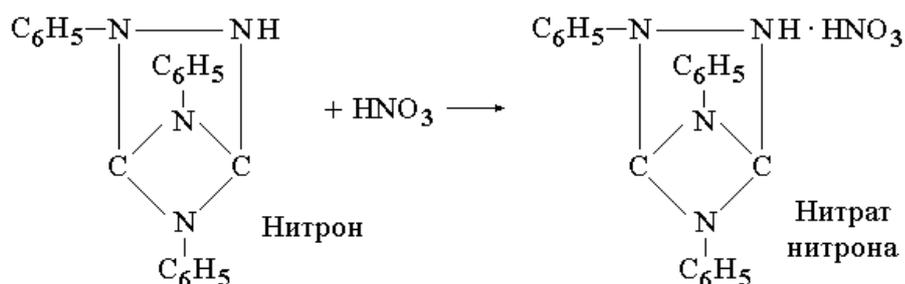
Если раствор содержит аммонийные соли, то перед открытием иона  $NO_3^-$  их разлагают действием избытка щелочи:



Для этого к 5-8 каплям раствора добавляют избыток концентрированной щелочи и выпаривают почти досуха (не прокаливая). Полноту удаления иона  $NH_4^+$  контролируют фильтровальной бумагой, смоченной фенолфталеином и водой или раствором  $Hg_2(NO_3)_2$ , держа ее над отверстием пробирки. Отверстие пробирки предварительно закрывают тонким слоем ваты во избежание попадания брызг щелочи на бумагу.

*Выполнение реакции.* В пробирку вводят 4-5 капель раствора нитрата, 6-7 капель концентрированного раствора  $NaOH$ , около 0,1 г алюминиевых стружек и нагревают до начала кипения. Выделяющийся аммиак обнаруживают по запаху или с помощью фильтровальной бумаги, смоченной фенолфталеином и водой, или влажной красной лакмусовой бумаги, держа бумагу на расстоянии 3-4 см от края пробирки.

**Нитрон** образует с  $NO_3^-$  в кислой среде характерные игольчатые кристаллы (пучки тонких игл) нитрата нитрона  $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$ . На предметное стекло наносят каплю раствора, содержащего нитрат-ионы, а на нее каплю 10%-ного раствора нитрона в 5%-ной уксусной кислоте. Рассматривают кристаллы под микроскопом.



Щелочи и соли, имеющие щелочную реакцию, мешают открытию иона  $\text{NO}_3^-$ , так как выделяют нитрон из уксуснокислого раствора. Ионы  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  также образуют с нитроном осадки и должны быть предварительно удалены. Нитрит-ион удаляют действием карбамида в слабокислой среде. Иодид-ион окисляют действием перекиси водорода в кислой среде до  $\text{J}_2$ , который потом удаляют кипячением:



Бихромат-ион в кислой среде восстанавливается  $\text{H}_2\text{O}_2$  до  $\text{Cr}^{3+}$ . Бромид-ион образует осадок с ацетатом нитрона только при концентрации 1 н. и выше. Если концентрация бромид-иона в растворе близка к 1 н., то раствор следует разбавить в 2-3 раза водой.

*Выполнение реакции.* К 1-1,5 мл анализируемого раствора прибавляют равный объем твердого карбамида и по каплям  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:20) в количестве, равном объему анализируемого раствора. Если реакция протекает очень бурно, можно охладить пробирку водопроводной водой. Прибавляют концентрированную уксусную кислоту до появления запаха и кипятят раствор. При добавлении новой порции карбамида не должны выделяться пузырьки газа (проба на  $\text{NO}_2^-$  бензидином или гваяколом). Затем прибавляют около 1 мл 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и кипятят до обесцвечивания раствора. Охлаждают и прибавляют 3-5 капель уксуснокислого раствора нитрона. При наличии нитрат-

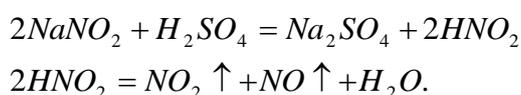
иона образуется сразу или через несколько минут белый кристаллический осадок нитрата нитрона [7, 10].

### 4.3.2 Реакции нитрит - иона

Реакции, описанные для аниона  $NO_3^-$ , характерны и для  $NO_2^-$  - аниона.

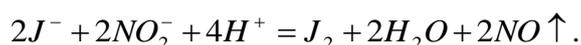
Анион  $NO_2^-$  можно отличить от аниона  $NO_3^-$  следующими реакциями:

**Кислоты** разлагают все нитриты с выделением оксидов азота:



*Выполнение реакции.* К 3-4 каплям раствора нитрита прибавляют 2-3 капли концентрированной серной кислоты. Наблюдается выделение бурых паров, которые удобно наблюдать на белом фоне.

**Иодид калия** в присутствии разбавленной серной кислоты окисляется до свободного иода:



*Выполнение реакции.* К 4-5 каплям раствора нитрита прибавляют 1-2 капли 2 н. серной кислоты и одну каплю раствора крахмала. Выделяется свободный иод, который обнаруживается по образованию соединения иода с крахмалом, окрашенного в синий цвет.

**Сульфосалициловая кислота и  $\alpha$ -нафтиламин** при взаимодействии с нитрит-ионами образует окрашенный в красный цвет азокраситель:



Сульфосалициловая       $\alpha$ -нафтиламин      азокраситель  
кислота

**Бензидин**  $H_2NC_6H_4C_6H_4NH_2$  в слабокислой среде (рН 3-4) окисляется нитрит-ионом с образованием соединения, имеющего в первый момент красную окраску, которая неустойчива и переходит в оранжевую, а затем окончательно в желтую.

*Выполнение реакции:* Определяют рН в отдельной пробе раствора по метиловому оранжевому. Если раствор щелочной, его подкисляют уксусной кислотой до рН 3-4; если он кислый, добавляют ацетат натрия до того же значения рН. К 2-3 каплям анализируемого раствора добавляют по каплям (3-4 капли) уксуснокислый раствор бензидина (или 2-3 капли гваякола), затем прибавляют 1-3 капли  $H_2SO_4(1:3)$ . При наличии нитрит-иона в случае действия бензидина появляется неустойчивая красная окраска, переходящая в желтую; в случае действия гваякола раствор окрашивается в устойчивый красный цвет: при малых концентрациях нитрит-иона окраска буро-желтая.

Если при подкислении раствора выделяется свободный иод, то это может быть обусловлено одновременным присутствием в растворе  $I^-$  и  $NO_2^-$ , а также каких-либо ионов-окислителей [7, 10].

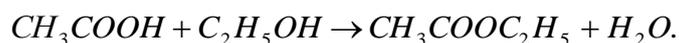
### 4.3.3 Реакции ацетат - иона

**Серная кислота** взаимодействует с ацетатами, образуя свободную уксусную кислоту, которая при нагревании придает раствору специфический запах уксуса:



*Выполнение реакции:* В пробирку помещают 5-6 капель раствора серной кислоты и прибавляют 3-4 капли раствора ацетата. Осторожно нагревают. Обнаружьте уксусную кислоту по запаху.

**Этанол** в присутствии концентрированной серной кислоты образует с  $CH_3COOH$  уксуснокислый эфир, обладающий характерным приятным запахом:



Обнаружению  $CH_3COO^-$  мешают  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ , так как при действии концентрированной серной кислотой выделяются газы с острым запахом. При анализе смеси анионов  $CH_3COO^-$  обнаруживают после отделения анионов I и II групп.

*Выполнение реакции:* К нескольким каплям раствора, содержащего ацетат-ионы, прибавляют по 3-4 капли этанола, концентрированной серной кислоты и нагревают. Затем выливают содержимое пробирки в стакан с холодной водой. Появляется запах уксусноэтилового эфира.

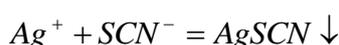
**Хлорид железа**  $FeCl_3$  образует с ацетат-ионом в нейтральной среде растворимый в воде ацетат железа, который легко подвергается гидролизу:



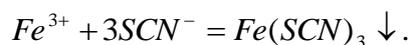
*Выполнение реакции.* К 6 каплям испытуемого раствора прибавляют такой же объем раствора хлорида железа  $FeCl_3$ . При этом образуется ацетат железа красно-бурого цвета. При разбавлении раствора в 2-3 раза и нагревании выпадает осадок основной соли  $Fe(CH_3COO)(OH)_2$ . Открывать ацетат-ионы этой реакцией мешают анионы  $CO_3^{2-}$ ,  $J^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ , их необходимо осадить хлоридом бария и нитратом серебра [7, 10].

#### 4.4.4 Реакции роданид - иона

**Нитрат серебра**  $AgNO_3$  осаждает  $SCN^-$  в виде белого осадка роданида серебра, нерастворимого в разбавленной азотной кислоте, в  $(NH_4)_2CO_3$  и незначительно растворимого в  $NH_4OH$ :



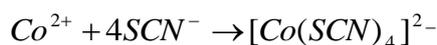
**Соли железа (III)** образуют с  $SCN^-$  роданид железа кроваво-красного цвета:



В зависимости от концентрации  $SCN^-$  в растворе также могут образоваться ряд комплексов от  $[Fe(SCN)_2]^+$  и до  $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ . Эта реакция является наиболее важной для обнаружения  $SCN^-$ . Чтобы подавить гидролиз  $Fe(SCN)_3$ , в результате которого красная окраска переходит в красно-бурую, реакцию проводят в кислой среде. При малых концентрациях  $SCN^-$  слабую окраску можно усилить, экстрагируя роданид железа (III) органическими растворителями.

*Выполнение реакции.* К 2-3 каплям роданида аммония прибавляют 2 капли 2 н. серной кислоты и 2 капли раствора хлорного железа. Раствор приобретает красную окраску. Реакцию можно выполнить капельным способом. Открытию роданид-ионов в виде роданида железа мешают многие вещества и ионы, связывающие железо (III) в прочные комплексы ( $C_2O_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CH_3COO^-$ ), ионы  $J^-$ , которые окисляются  $Fe^{3+}$  до  $J_2$ .

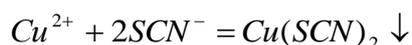
**Соли кобальта (II)** дают с роданидами комплексные соединения, растворимые в амиловом спирте, с образованием окрашенного в синий цвет раствора. Для протекания реакции требуется добавлять разбавленный раствор соли кобальта по капле, так как комплекс  $[Co(SCN)_4]^{2-}$  образуется только в присутствии большого избытка  $SCN^-$ :



*Выполнение реакции.* К 5-6 каплям испытуемого раствора прибавляют 1-2 капли соли кобальта и 0,5 мл амилового спирта. В присутствии ионов  $SCN^-$

органический слой окрашивается в синий цвет. При проведении этой реакции капельным методом на фильтровальной бумаге образуется синее кольцо.

**Соли меди** при прибавлении по каплям дают с роданидами сначала изумрудно-зеленую окраску  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ , чернеющую при добавлении избытка реагента из-за появления некоторого количества  $\text{CuS}$  [7, 10]:



#### 4.4 Анализ смеси анионов в растворе

В нейтральном растворе может одновременно присутствовать большое число анионов:  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

Проба, поступающая на анализ, представляет собой, как правило, однофазную, однородную систему, в которой могут присутствовать несколько компонентов в различных соотношениях. Используя специфические реакции, можно обнаружить составные части такой смеси дробным методом в отдельных пробах порции.

При анализе анионов следует придерживаться определенного плана работы. Наиболее целесообразно начинать анализ с предварительных испытаний, для того чтобы установить отсутствие в растворе некоторых анионов и таким образом упростить дальнейший анализ. Например, если было установлено, что анионы-восстановители отсутствуют, в дальнейшем их не пытаются обнаруживать. Пользуясь таблицей растворимости, можно заранее предсказать наличие в исследуемом растворе некоторых анионов.

Обнаружению анионов не мешают катионы калия, натрия и аммония. Если в анализируемом растворе присутствуют другие катионы, их удаляют кипячением с карбонатом натрия [5, 7, 9].

#### 4.4.1 Предварительные испытания

**Определение pH раствора.** Испытание анализируемого раствора на лакмус или универсальную индикаторную бумагу. Если они показали кислую реакцию, то в растворе не могут присутствовать анионы  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ .

**Проба на выделение газов.** К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 3 капли 2 н. раствора серной кислоты и слегка встряхивают пробирку. Если выделение газа незаметно, то слегка нагревают раствор. В присутствии  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $NO_2^-$  выделяется газ. Следует обратить внимание на свойства газа:  $CO_2$ - бесцветный газ без запаха, вызывающий помутнение известковой воды,  $SO_2$ - бесцветный газ с характерным запахом горящей серы, вызывающий помутнение известковой воды,  $NO_2$ - бурый газ с резким запахом,  $H_2S$ - бесцветный газ с характерным запахом, вызывающий почернение бумаги, смоченной раствором  $Pb(NO_3)_2$ .

**Проба на анионы первой группы.** К нескольким каплям анализируемого раствора (pH 7-9) добавляют 2-3 капли раствора  $BaCl_2$ . В присутствии анионов I группы образуется осадок. В таком случае нужно проделать реакции открытия каждого аниона первой группы.

**Проба на анионы второй группы.** К 4-5 каплям исследуемого раствора прибавляют несколько капель 2 н. раствора азотной кислоты и 4-5 капель раствора нитрата серебра. Образование осадка указывает на присутствие анионов второй группы. В таком случае в отдельных порциях раствора открывают анионы второй группы.

**Проба на присутствие анионов-окислителей.** К 4-5 каплям исследуемого раствора, подкисленного 2 н. раствором серной кислоты, прибавляют 2-3 капли раствора иодида калия и несколько капель крахмала. При наличии анионов-окислителей раствор окрашивается в синий цвет.

**Проба на присутствие анионов-восстановителей.** К 5-6 каплям исследуемого раствора прибавляют 2 капли 2 н. серной кислоты и 2-3 капли

разбавленного раствора перманганата калия. Если при этом  $KMnO_4$  обесцвечивается, то в растворе могут присутствовать анионы-восстановители.

На основании предварительных испытаний делают вывод о том, какие анионы (группы анионов) могут находиться в растворе. После этого приступают к обнаружению отдельных анионов [5, 7, 9].

#### 4.4.2 Обнаружение отдельных анионов в смеси

**Обнаружение аниона  $CO_3^{2-}$ .** Анионы  $CO_3^{2-}$  открывают из отдельной порции раствора действием кислоты (2 н. раствор  $HCl$ ), разлагающей соли угольной кислоты с выделением углекислого газа. Углекислый газ обнаруживают известковой водой. Если в растворе присутствуют анионы  $S_2O_3^{2-}$  и  $SO_3^{2-}$ , то их предварительно надо окислить в  $SO_4^{2-}$ , так как он будет мешать открытию  $CO_3^{2-}$ . Для этого к исследуемому раствору добавляют 3%- ный раствор перекиси водорода и нагревают на водяной бане. После этого испытывают раствор на наличие аниона  $CO_3^{2-}$ .

В пробирку помещают 3 капли анализируемого раствора, добавляют 6 капель 2 н. раствора соляной кислоты и быстро закрывают пробкой, в которую вставлена палочка со стеклянным шариком на конце. На шарик заранее подвешивают каплю раствора известковой или баритовой воды (насыщенный раствор  $Ba(OH)_2$ ). В присутствии  $CO_3^{2-}$  капля на шарике мутнеет.

**Обнаружение аниона  $SO_4^{2-}$ .** Открытие аниона  $SO_4^{2-}$  проводят дробным методом, действием хлорида бария в отдельной пробе, подкисленной азотной или соляной кислотой.

**Обнаружение аниона  $SO_3^{2-}$ .** Обнаружение осуществляется из отдельной порции раствора разложением серной кислотой (при нагревании). Выделяющийся сернистый газ пропускают через раствор  $KMnO_4$  или проводят реакцию с  $AgNO_3$ . Для этого к 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли серной кислоты, каплю разбавленного раствора  $KMnO_4$  или йода и

нагревают содержимое. В присутствии  $SO_3^{2-}$ -ионов раствор обесцвечивается. Если в растворе присутствуют анионы  $NO_2^-$ , то от них необходимо освободиться, так как они мешают открытию аниона  $SO_3^{2-}$ . С этой целью к 4 каплям исследуемого раствора прибавляют 4 капли хлорида бария. Полученный осадок отделяют центрифугированием, промывают водой и обрабатывают 2-3 каплями 2 н. раствора соляной кислоты. Выделившийся газ исследуют на наличие  $SO_2$ .

**Обнаружение аниона  $PO_4^{3-}$ .** В пробирку берут 2-3 капли исследуемого раствора и добавляют раствор соляной кислоты до кислой реакции на лакмус, затем прибавляют раствор  $NH_4OH$  до слабокислой реакции, 1 каплю  $NH_4Cl$  и 2 капли  $MgCl_2$ . В присутствии  $PO_4^{3-}$  образуется белый кристаллический осадок  $MgNH_4PO_4$ .

Если в растворе присутствуют анионы второй группы и ион  $SO_3^{2-}$ , то открытие  $PO_4^{2-}$  проводят следующим образом. К 5-6 каплям исследуемого раствора добавляют такой же объем раствора хлорида бария. Осадок центрифугируют, промывают водой и растворяют его в 2 н. соляной кислоте. Полученный солянокислый раствор нейтрализуют аммиаком и открывают анион  $PO_4^{3-}$  магниальной смесью (как описано выше) или молибденовой жидкостью. К 2-3 каплям анализируемого раствора добавляют 8-10 капель молибденовой жидкости (раствора молибдата аммония) и 2-3 капли 6 н. раствора  $HNO_3$ . Нагревают на водяной бане несколько минут. В присутствии  $PO_4^{3-}$  образуется желтый кристаллический осадок. Образование белого осадка свидетельствует об отсутствии  $PO_4^{3-}$ .

**Обнаружение аниона  $SiO_3^{2-}$ .** Анионы  $SiO_3^{2-}$  обнаруживаются из отдельной порции испытуемого раствора путем обработки ее хлоридом аммония или соляной кислотой. К 6-8 каплям раствора прибавляют столько же капель насыщенного раствора хлорида аммония и 2 капли 2 н. раствора

аммиака и нагревают. В присутствии  $SiO_3^{2-}$  наблюдается появление студня кремневой кислоты.

**Обнаружение аниона  $S_2O_3^{2-}$ .** К нескольким каплям исследуемого раствора прибавляют столько же раствора  $HCl$  или  $H_2SO_4$  и слегка нагревают. Выделение сернистого газа и помутнение раствора вследствие выделения серы - признак присутствия ионов  $S_2O_3^{2-}$ . Этот анион можно обнаружить и по образованию белого осадка тиосульфата серебра, который быстро желтеет, затем буреет и становится черным вследствие превращения в сульфид серебра  $Ag_2S$ . Для этого к 2-3 каплям испытуемого раствора прибавляют 5-6 капель  $AgNO_3$ .

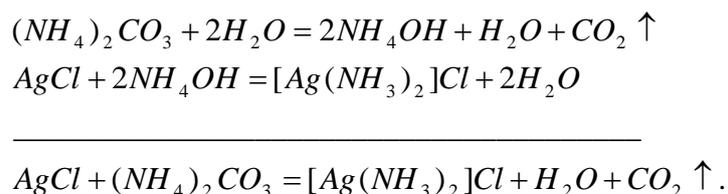
**Обнаружение анионов  $BO_2^-$  или  $B_4O_7^{2-}$ .** 4-5 капель исследуемого раствора выпаривают в фарфоровой чашке досуха, охлаждают и прибавляют к остатку 5-6 капель спирта и 2-3 капли концентрированной серной кислоты. Содержимое чашки перемешивают стеклянной палочкой и поджигают. Пламя с зеленой каймой указывает на присутствие борат-ионов.

**Обнаружение аниона  $C_2O_4^{2-}$ .** Отдельную порцию (3 - 4 капли) анализируемого раствора подкисляют уксусной кислотой до pH 4-5 и действуют избытком раствора  $CaCl_2$  при нагревании. Выпавший осадок отделяют центрифугированием, тщательно промывают и обрабатывают при нагревании 2 н. раствором серной кислоты. Если не происходит полного растворения, отделяют нерастворившийся осадок, а к нагретому до 60-70 °C центрифугату прибавляют каплю  $KMnO_4$ . Обесцвечивание ее подтверждает присутствие оксалат-иона в растворе.

**Обнаружение аниона  $CrO_4^{2-}$ .** Обнаружение проводят только в том случае, если исследуемый раствор окрашен в желтый или оранжевый цвет. К отдельной порции (3-4 капли) исследуемого раствора прибавляют каплю фенолфталеина и, если появляется красная окраска, прибавляют по каплям 2 н. раствор серной кислоты до обесцвечивания, т.е. до кислой реакции, приливают в пробирку несколько капель амилового спирта, каплю перекиси водорода и

сразу перемешивают. Образование синего кольца надхромовой кислоты указывает на присутствие  $CrO_4^{2-}$  (или  $Cr_2O_7^{2-}$ ).

**Обнаружение хлорид - аниона.** Если в испытуемом растворе отсутствует анион  $Br^-$ , то анионы  $Cl^-$  открывают в виде  $AgCl$ . Если же в растворе присутствуют анионы  $Br^-$ , то открывать анионы  $Cl^-$  следует после обработки осадков солей серебра карбонатом аммония, который подавляет растворимость  $AgI, AgBr$  в  $NH_4OH$ . При этом хлорид серебра перейдет в раствор, а  $I^-$  и  $Br^-$  останутся в осадке. После отделения осадка в центрифугате открывают анион  $Cl^-$  действием разбавленного раствора азотной кислоты до кислой реакции. В присутствии хлорид-ионов выпадает белый осадок хлорида серебра:



В осадке после соответствующей обработки открывают бромид - и иодид-ионы. Для этого в пробирку к 5-6 каплям исследуемого раствора прибавляют столько же капель 2 н.  $HNO_3$  слегка нагревают и добавляют по каплям раствор нитрата серебра. Если при этом выпадает осадок белого цвета, то в растворе присутствуют еще и бромид - и иодид-ионы. Осадок ( $AgCl, AgBr, AgI$ ) после отделения центрифугированием промывают горячей водой. К промытому осадку прибавляют 6-8 капель 2%-ного карбоната аммония и энергично перемешивают. Отцентрифугируют раствор. В центрифугате открывают хлорид - ионы. Для этого в центрифугат добавляют по каплям 2н. азотную кислоту до кислой реакции. В присутствии хлорид - иона выпадает белый осадок:



**Обнаружение  $Br^-$  и  $J^-$  - анионов.** С осадком проводят испытания на  $J^-$  и  $Br^-$  - ионы. Прежде чем приступить к обнаружению, их необходимо перевести в раствор действием металлического цинка (цинковой пыли) и серной кислоты. Осадок обрабатывают под тягой 5-6 каплями серной кислоты и, прибавив немного металлического цинка, нагревают до прекращения выделения газов. В растворе над осадком обнаруживают иодид- и бромид-ионы реакцией с хлорной водой в присутствии хлороформа или эфира. При этом в соответствии с окислительными потенциалами сначала окисляется иодид-анион. Появляется характерная для иода фиолетовая окраска органического слоя. При дальнейшем прибавлении хлорной воды фиолетовая окраска исчезает вследствие окисления иода в иодноватую кислоту. Вслед за исчезновением фиолетовой окраски появляется красно-бурая окраска, характерная для брома в органическом растворителе, сменяющаяся затем на лимонно-желтую. При выполнении этой реакции следует брать разбавленный испытуемый раствор и прибавлять хлорную воду по одной капле, иначе при большом содержании иодид-ионов на его окисление потребуется очень много хлорной воды и может «недооткрыться» бромид-ион. Если же добавить сразу много хлорной воды, то появившаяся окраска иода сразу исчезнет и иодид-ион «недооткроется».

Если присутствуют анионы-восстановители  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  и другие, вначале необходимо окислить их действием перманганата калия в кислой среде. Для этого берут 5-6 капель испытуемого раствора, добавляют 2 капли 2 н. раствора серной кислоты и прибавляют по каплям раствор перманганата калия до слабой малиновой окраски. В полученном растворе открывают анионы  $Br^-$ ,  $J^-$  хлорной водой, как описано выше.

**Обнаружение аниона  $S^{2-}$ .** В пробирку вносят 5-6 капель испытуемого раствора, добавляют раствор  $HCl$  (1:1) до сильно кислой реакции ( $pH \leq 2$ ). К отверстию пробирки подносят полоску фильтровальной бумаги, смоченной раствором нитрата или ацетата свинца. Почернение фильтровальной бумаги указывает на присутствие сульфид-иона.

Для обнаружения сульфид-иона можно проделать также реакцию с нитропруссидом натрия. К 3 каплям щелочного испытуемого раствора прибавляют 2 капли раствора нитропрусида натрия. Появление красно-фиолетовой окраски указывает на присутствие сульфид-иона.

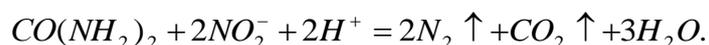
Присутствие в растворе сульфид-ионов может мешать открытию ионов  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ . Поэтому до их обнаружения сульфид-ионы должны быть удалены. Если  $S^{2-}$ -ион обнаружен, его осаждают добавлением солей кадмия в виде  $CdS$  и отделяют центрифугированием. При этом нужно проверить полноту осаждения.

**Обнаружение аниона  $CH_3COO^-$ .** К 3-5 каплям исследуемого раствора прибавляют столько же капель этилового спирта и 3-5 капель концентрированной серной кислоты. Появление характерного запаха этилацетата указывает на присутствие ацетат-иона. При замене этилового спирта амиловым спиртом образуется амилацетат  $CH_3COOC_5H_{11}$ , называемый грушевой эссенцией (он имеет приятный запах).

**Обнаружение нитрит-аниона  $NO_2^-$ .** К 2-3 каплям исследуемого раствора добавляют до кислой реакции 2 н. серную кислоту и 1-2 капли разбавленного раствора  $KMnO_4$ . В присутствии  $NO_2^-$ -иона раствор остается бесцветным.

Можно использовать способность  $NO_2^-$ -иона вытеснять иод из раствора иодида калия в уксуснокислой среде. К 2-3 каплям испытуемого раствора добавляют 3-4 капли 2 н. уксусной кислоты, 2-3 капли раствора иодида калия и 1 каплю крахмала. В присутствии нитрит-иона раствор окрасится в синий цвет.

**Обнаружение нитрат-аниона  $NO_3^-$ .** Если в растворе обнаружен нитрит-ион, то до реакции на нитрат-ион его следует разрушить путем восстановления его ионом аммония до азота. Для этого к исследуемому раствору добавляют твердый хлорид аммония или мочевины и осторожно нагревают.



К 4-5 каплям исследуемого раствора прибавляют 5-6 капель насыщенного раствора хлорида аммония и смесь нагревают до кипения. При этом образовавшийся нитрит аммония полностью разрушается с выделением свободного азота. Или в 4-х каплях раствора, содержащего анион  $NO_2^-$ , растворяют около 0,1 г мочевины и в полученный раствор прибавляют 2-3 капли 2 н. раствора серной кислоты. Дают жидкости некоторое время постоять, после чего делают пробу на анион  $NO_2^-$  с иодидом калия в присутствии крахмала.

Если в растворе ион  $NO_2^-$  отсутствует, то ион  $NO_3^-$  может быть обнаружен после превращения его в нитрит-ион (нагреванием с металлическим цинком в уксуснокислой среде). Обнаружение нитрит - иона проводят с помощью реакции с сульфосалициловой кислотой и  $\alpha$  - нафтиламином, появление красной окраски азокрасителя свидетельствует о присутствии нитрат - ионов.

Наличие нитрат - иона может быть обнаружено также методом восстановления его до аммиака. Сначала следует проделать реакцию на ион аммония и, если он присутствует, удалить его.

При отсутствии же других ионов-окислителей нитрат-ион удобнее всего обнаружить реакцией с дифениламином. Для этого в пробирку с 2-3 каплями испытуемого раствора вносят 1 каплю дифениламина в концентрированной кислоте. Появление интенсивной синей окраски указывает на присутствие нитрат – иона [5, 7, 9].

## **4.5 Анализ неизвестного твёрдого вещества**

### **4.5.1 Предварительные испытания**

Еще до растворения неизвестного вещества целесообразно провести некоторые испытания, которые облегчат дальнейшую работу по открытию катионов и анионов.

1 Обнаружение катионов, способных окрашивать пламя. Небольшое количество анализируемой смеси помещают на предметное стекло или в пробирку, смачивают концентрированной HCl, на тщательно очищенной нихромовой проволочке вносят в пламя горелки и наблюдают окраску пламени (таблица 4.4).

Таблица 4.4 - Окрашивание пламени горелки

Окраска	Могут присутствовать
Желтая, исчезающая при рассматривании пламени через синее стекло	Na
Фиолетовая или пурпурная при рассматривании пламени через синее стекло	K
Буро-красная	Ca
Карминовая	Sr
Жёлто-зеленая	Ba*
Зеленовато-голубая	Cu, Pb
*Если пламя горелки окрасилось в зелёный цвет, вывод о присутствии бария можно сделать лишь при отсутствии солей меди, борной кислоты и её солей.	

2 Обнаружение анионов, способных при действии кислот образовывать летучие продукты. При действии кислоты на анализируемую смесь твёрдых веществ в зависимости от природы и концентрации кислоты могут выделяться: CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, (2 M CH<sub>3</sub>COOH); CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S (2 M HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, J<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> (концентрированная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Если при обработке анализируемой смеси кислотой замечено выделение газа, для его идентификации следует воспользоваться характерными реакциями обнаружения анионов.

3 Обнаружение окислителей. При наличии в смеси окислителей, например, MnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, и галогенид-ионов при обработке сильными кислотами будет наблюдаться выделение Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>.

4 Обнаружение некоторых ионов. Непосредственно из смеси полезно обнаружить следующие ионы: ион аммония по реакции выделения аммиака в

газовой камере, борат-ион по реакции образования борноэтилового эфира, ацетат-ион по реакции с твёрдым гидросульфатом калия [5, 7, 9].

#### 4.5.2 Растворение анализируемого образца

Чтобы ответить на вопрос, из каких же соединений состоит анализируемая смесь, не следует пытаться найти такой растворитель, который бы полностью растворил данный образец. Рекомендуется воспользоваться методом отдельных вытяжек, т.е. провести последовательную обработку анализируемого объекта водой, 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 2М  $\text{HCl}$ , концентрированной  $\text{HNO}_3$ . В отдельных случаях нерастворимый в  $\text{HNO}_3$  остаток можно обработать концентрированным аммиаком, концентрированной щелочью, насыщенным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

*Приготовление вытяжек* – ответственная операция, от которой во многом зависит успех дальнейшей работы и правильность истолкования полученных результатов. Следует очень внимательно наблюдать за изменениями при использовании указанных реагентов и не торопиться перейти к следующему, прежде чем окончательно не убедились, что в предыдущем образце не растворяется или растворение какой-то составной части закончилось.

Каждую из вытяжек исследуют отдельно, за исключением полученных при действии 2 М и концентрированной  $\text{HCl}$ , которые, как правило, объединяют. Общая схема анализа вытяжек: проводят дробное обнаружение катионов и анионов характерными реакциями, затем с помощью групповых реагентов обнаруживают отдельные группы катионов и анионов и разделяют на группы. После разделения из полученных осадков или растворов обнаруживают те катионы или анионы, которые нельзя обнаружить дробным методом. Попутно проверяют присутствие катионов и анионов, обнаруженных дробным методом. В особо сложных случаях целесообразно использовать

метод хроматографии на бумаге. Остановимся на описании анализа отдельных вытяжек.

*Водная вытяжка.* В водный раствор (без добавления других реагентов) может быть извлечено довольно большое количество катионов и анионов, образующих при совместном присутствии растворимые в воде соединения. Например, катионы  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  и анионы  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $CH_3COO^-$  при их наличии должны обнаруживаться в водной вытяжке.

Небольшое количество анализируемой смеси обрабатывают дистиллированной водой при нагревании и перемешивании. Если полного растворения не произошло, отделяют осадок центрифугированием, а 2-3 капли прозрачного центрифугата выпаривают досуха на предметном стекле и сравнивают количество сухого остатка с остатком после выпаривания 2-3 капель дистиллированной воды. Надёжными признаками частичного растворения смеси в воде является также появление окраски водного раствора и изменение pH по сравнению с pH воды.

Если анализируемая смесь полностью растворяется в воде, то, взяв уже необходимое количество образца, растворяют его в 25-30 каплях воды при нагревании. В случае частичного растворения анализируемой смеси в воде её обрабатывают свежими порциями до тех пор, пока налет при выпаривании центрифугата не будет отличаться от налета, полученного при выпаривании воды.

Объединённые водные вытяжки выпаривают в фарфоровой чашке на песочной бане до небольшого объёма и переносят в пробирку. Обращают внимание на окраску и pH полученного водного раствора. Это даёт предварительные сведения о наличии или отсутствии окрашенных катионов (Co (II), Ni (II), Cu (II), Fe (III), Cr (III)) и анионов ( $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ), а также о присутствии анионов слабых кислот (если  $pH > 7$ ).

Если в водной вытяжке присутствуют  $CrO_4^{2-}$  или  $Cr_2O_7^{2-}$ , их восстанавливают формальдегидом в присутствии HCl. Для удаления избытка формальдегида раствор нужно прокипятить.

В водной вытяжке анионы обнаруживают непосредственно из полученного раствора. Если в растворе присутствует большое количество катионов II-VI групп, их следует предварительно удалить кипячением раствора с насыщенным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Осадок карбонатов отделяют центрифугированием, центрифугат осторожно нейтрализуют  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до нейтральной реакции и затем определяют анионы. Для обнаружения отдельных катионов их необходимо разделить на аналитические группы.

*Уксуснокислая вытяжка.* Не растворившийся в воде остаток (или исходную смесь, если растворения в воде не происходит) обрабатывают 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при нагревании. В раствор переходят карбонаты (внимательно следите за выделением пузырьков газа) практически всех катионов, фосфаты двухзарядных катионов. Могут растворяться также хромат стронция, оксиды магния и цинка. Катионы обнаруживают по схеме, указанной выше. Из анионов имеет смысл обнаруживать только карбонат- и фосфат-ионы.

*Солянокислая вытяжка.* Остаток после обработки  $\text{CH}_3\text{COOH}$  обрабатывают при нагревании 2 М  $\text{HCl}$ . В этих условиях растворяются фосфаты трёхзарядных катионов, сульфиды марганца, цинка, железа (II), оксиды железа, никеля, кобальта, свинца (на присутствие свинца укажет белый осадок, выпадающий при охлаждении и исчезающий при нагревании). Частично растворяются оксиды меди и висмута, хроматы серебра и свинца.

Нерастворившийся остаток обрабатывают концентрированной  $\text{HCl}$  при нагревании. В раствор переходят сульфиды кадмия, олова, сурьмы (**следите за выделением  $\text{H}_2\text{S}$ !**), диоксиды марганца и свинца (**следите за выделением  $\text{Cl}_2$ !**), оксиды висмута и сурьмы. Выпадение белого осадка, растворяющегося при кипячении, практически однозначно указывает на присутствие ионов свинца.

Обе солянокислые вытяжки объединяют и используют для обнаружения катионов. Из анионов в солянокислой вытяжке целесообразно обнаружить только сульфид-, фосфат- и хромат-ионы, если вытяжка окрашена. Если в

дальнейшем необходима обработка  $\text{HNO}_3$ , не растворившийся в  $\text{HCl}$  остаток нужно хорошо промыть водой.

*Азотнокислая вытяжка.* Азотнокислую вытяжку готовят только в том случае, если после обработки анализируемой смеси  $\text{HCl}$  останется темного цвета остаток. Он может состоять из сульфидов кобальта, никеля, меди, висмута, свинца, растворимых в  $\text{HNO}_3$ . Обработав хорошо промытый водой чёрный остаток концентрированной  $\text{HNO}_3$  при нагревании, полученный раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в воде, отделяют серу центрифугированием и используют для обнаружения катионов. В полученном водном растворе обнаруживают сульфат-ион для подтверждения того, что перешедшие в азотнокислую вытяжку катионы были в смеси в виде сульфидов. Другие анионы не обнаруживают.

Иногда после обработки перечисленными реагентами может остаться красный или белый остаток. Тогда поступают следующим образом.

*Обработку царской водкой* (смесь  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  состава 3:1) проводят в том случае, если после растворения в  $\text{HNO}_3$  остался остаток красного цвета. Это может быть сульфид ртути. Полученный раствор упаривают досуха, растворяют в 2 М  $\text{HCl}$  и используют для обнаружения ионов ртути (II).

Если остался белый остаток, логично предположить, что в нём могут находиться сульфаты бария, стронция и свинца либо хлорид, бромид или иодид серебра.

*Щелочная вытяжка.* При нагревании остатка с 30%-ным раствором  $\text{KOH}$  ( $\text{NaOH}$ ) в раствор перейдёт  $\text{PbSO}_4$ . Раствор подкисляют и используют для обнаружения ионов свинца и сульфата.

*Аммиачная вытяжка.* Если белый остаток не растворился или частично растворился в щелочи, его обрабатывают 25%-ным раствором  $\text{NH}_3$ . При этом в раствор перейдёт  $\text{AgCl}$  и частично  $\text{AgBr}$ .

*Обработка насыщенным раствором карбоната натрия.* Белый осадок, оставшийся после аммиачной вытяжки, возможно  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{SrSO}_4$ . Для его растворения проводят многократную обработку свежими порциями

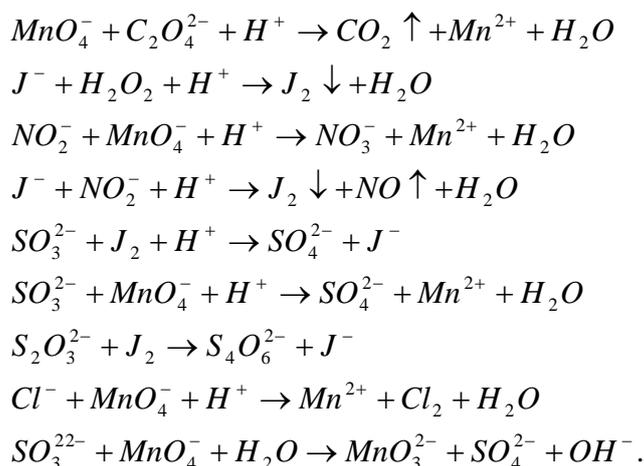
насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Полученный осадок карбонатов растворяют в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и анализируют [5, 7, 9].

#### 4.6 Вопросы для самоконтроля по реакциям обнаружения анионов

1. На чем основано деление анионов на группы? Чем характеризуется каждая группа анионов?
2. Чем отличается анализ анионов от анализа катионов?
3. Можно ли по выделению осадка от действия нитрата серебра на нейтральный раствор сделать вывод о присутствии в нем анионов второй группы?
4. Перечислите анионы-окислители и анионы-восстановители.

Как их обнаружить в исследуемом растворе?

5. Как открыть ион  $\text{SO}_3^{2-}$  в присутствии  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  - анионов?
6. Как открывают ион  $\text{CO}_3^{2-}$ ? Какие ионы мешают его открытию?
7. Как открывают ион  $\text{PO}_4^{3-}$ ? Как отличить фосфат натрия от гидрофосфата и дигидрофосфата натрия?
8. Как открывают ионы  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ?
9. Как открыть ион  $\text{Cl}^-$  в присутствии  $\text{Br}^-$ ?
10. Какими методами можно обнаружить  $\text{NO}_2^-$  в присутствии  $\text{NO}_3^-$ ?
11. Составить схему хода анализа смеси анионов, содержащихся в растворе:
  - а)  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ;
  - б)  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ;
  - в)  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ;
  - г)  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ;
  - д)  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ .
12. Пользуясь ионно-электронными уравнениями, написать молекулярные уравнения и уравнять реакции:



13. Какие анионы и почему могут присутствовать в сильно кислом растворе?
14. С какими анионами реагирует  $KMnO_4$  в кислой среде, а с какими - в нейтральной?
15. Написать уравнения реакций взаимодействия  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  с раствором  $KJ$ .
16. Почему осаждение анионов I аналитической группы раствором хлорида бария нужно проводить в нейтральной или слабощелочной среде?
17. Назвать наиболее характерные реакции на анионы I, II и III групп.
18. Назвать способы разделения  $PO_4^{3-}$ ,  $SiO_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ . Написать уравнения реакций.
19. С какими анионами  $Ca^{2+}$  образует малорастворимые соли? Почему для осаждения пользуются ацетатом?
20. Какие анионы образуют газы при действии на растворы их солей соляной кислотой?
21. Какие анионы можно обнаружить с помощью молибденовой жидкости и магнезиальной смеси?

## Список использованных источников

- 1 Пономарёв, В. Д. Аналитическая химия : в 2 т. / В. Д. Пономарёв. – М. : Высшая школа, 1982. - Т. 1 : Качественный анализ. Теоретические основы.- 303 с.
- 2 Методы обнаружения и разделения элементов / под ред. И. П. Алимарины. - М. : Изд-во МГУ, 1984. – 206 с.
- 3 Кунце, У. Основы качественного и количественного анализа / У. Кунце, Г. Шведт. - М. : Мир, 1997. - 424 с.
- 4 Основы аналитической химии : в 2 кн. / под ред. Ю. А. Золотова. - М. : Высшая школа, 2004. - Кн. 1. - 386 с.; Кн. 2.- 461 с.
- 5 Основы аналитической химии. Практическое руководство : учебное пособие / под ред. Ю. А. Золотова. - М. : Высшая школа, 2001. – 463 с.
- 6 Харитонов, Ю. А. Аналитическая химия (аналитика): в 2 кн. / Ю. Я. Харитонов. – М. : Высшая школа, 2001. - Кн. 1 : Общие теоретические основы. Качественный анализ: учеб. для вузов. – 615 с.
- 7 Логинов, Н. Я. Аналитическая химия / Н. Я. Логинов, А. Г. Воскресенский, И.С. Солодкин. - М. : Просвещение, 1975. - 477 с.
- 8 Крешков, А. П. Основы аналитической химии: в 2 ч. / А. П. Крешков. – М. : Химия, 1970. - Ч. 1. - 320 с.
- 9 Петерс, Д., Химическое разделение и измерение: Теория и практика аналитической химии: в 2 кн. / Д. Петерс, Дж. Хайес, Г. Хифтье. - М. : Химия, 1978. - Кн. 1. - 480 с.; кн. 2. – 450 с.
- 10 Скут, Д. Основы аналитической химии : в 2 т. / Д. Скут, Д. Уэст. - М. : Мир, 1979. - Т. 1 - 360 с.; Т. 2. - 380 с.
- 11 Касицкая, Л. В. Лабораторный практикум по аналитической химии: учебное пособие / Л. В. Касицкая, А. Н. Павлова, Т. В. Лапова. - Томск: Изд-во Том. гос. архит.- строит. ун-та, 2006. – 82 с.