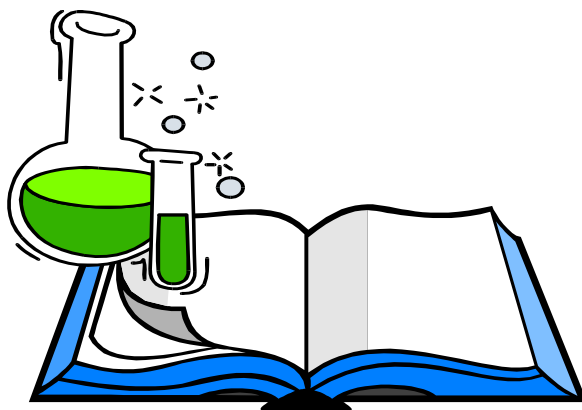


Кировское областное государственное автономное образовательное
учреждение дополнительного образования
«Центр дополнительного образования одаренных школьников»



О. В. Навалихина

Качественный анализ неорганических соединений

Учебное пособие

Киров
2008

ББК 74.26
Н-15

Рецензенты: **М. А. Зайцев**, доцент кафедры химии ВятГГУ, кандидат педагогических наук;
Е. В. Береснева, доцент кафедры химии ВятГГУ, кандидат педагогических наук.

Н-15 Навалихина О. В. Качественный анализ неорганических соединений. Учебное пособие. Для учащихся КЦДООШ. – Киров: КЦДООШ, 2008. – 57 с.

Учебное пособие посвящено качественному анализу неорганических веществ.

Пособие будет полезно не только учащимся заочного химического отделения КЦДООШ, но и абитуриентам при подготовке к вступительным экзаменам, студентам вузов, изучающим химию, и учителям средних школ.

© КЦДООШ, 2008
© НИЛМОХ ВятГГУ, 2008
© О. В. Навалихина 2008

Введение

Знания о разнообразных химических превращениях люди накопили еще в древности, хотя, конечно, и не понимали сути происходящих явлений. Такие знания называются эмпирическими (от греческого «эмпейриа» – опыт). Так, люди по опыту издавна знали, что полено в костре загорится и станет поддерживать огонь, а камень гореть не будет. Однако они не имели ни малейшего представления о том, из чего состоят дерево и камень, что такое огонь и какие превращения происходят при горении. Это пример эмпирических знаний. Таких знаний постепенно накапливалось все больше, их передавали от поколения к поколению как общеизвестные (а порой и секретные, например, способ производства фарфора и пороха в Китае) сведения.

В Ветхом Завете, в Книге пророка Захарии, сказано: «и пронесу я третью часть сквозь огонь и облагорожу ее, как серебро облагораживается, и очищу ее, как золото очищается». Значит, простейшие приемы выплавки и очистки благородных металлов были известны людям тысячи лет назад. Много полезных практических знаний в области анализа веществ накопили алхимики, работавшие в средневековье.

С появлением «настоящей» химии методы анализа стали развиваться особенно быстро. Вначале основное внимание уделялось, как и в древности, обнаружению и анализу драгоценных металлов. Эту отрасль тогда называли «пробирной химией» (отсюда – клеймо, проба, которую ставят на золотые и серебряные изделия). Затем стали анализировать природные минеральные воды, различные руды, промышленную продукцию. Так возникла и стала быстро развиваться новая область химии – аналитическая химия. Поначалу для анализа использовали в основном «мокрые» методы: вещество растворяли в кислотах или щелочах, а затем анализировали полученные растворы. Это были трудоемкие операции, на них уходило много времени.

Сейчас возможности аналитической химии стали поистине фантастическими. Использование различных химических, физических, биологических методов позволило не только значительно увеличить точность анализа и сократить время на его проведение, но и определять одновременно десятки различных компонентов в очень маленьком по размеру веществе. Разработаны и неразрушающие методы анализа, когда образец остается в неизменном виде. Все это важно при анализе и лунного грунта, и краски со старинной картины, и микропримесей в питьевой воде. Например, в лаборатории лазерной диагностики Московского государственного университета разработан сверхчувствительный метод анализа, позволяющий обнаружить в 1 мл водного раствора несколько пикограмм (то есть триллионных долей грамма) некоторых химических элементов.

В аналитической химии принято выделять две одинаково важные стороны: качественный анализ (обнаружение и идентификация элементов, молекул, ионов, отдельных групп атомов и т. д.) и количественный анализ (определение массы, объема и количества вещества или его части, массовой доли анализируемого компонента в смеси и др.). В данной брошюре мы рассмотрим лишь качественный анализ неорганических веществ и ионов.

Качественный анализ неорганических соединений

Качественный анализ – это идентификация (обнаружение) компонентов анализируемых веществ и приблизительная количественная оценка их содержания в веществах и материалах. В качестве компонентов могут быть атомы и ионы, изотопы элементов и отдельные нуклиды, молекулы, функциональные группы и радикалы, фазы.

Первоначально качественный анализ возник как вид *органолептического восприятия* (с помощью органов чувств) продуктов потребления и производства для оценки их качества. В первую очередь это относилось к лекарственным веществам, для анализа которых был разработан так называемый мокрый путь, т. е. анализ жидкостей и растворов. С переходом к производству и применению металлов возник пробирный анализ, первоначально как качественный анализ для определения подлинности благородных металлов. В дальнейшем он стал методом приближенного количественного анализа. Одновременно развивались различные варианты пирохимического анализа для определения цветных металлов, железа, а также для анализа содержащих металлы минералов и руд. Качественным аналитическим сигналом при этом служили внешний вид королька восстановленного металла, окраска конденсатов выделяющихся летучих продуктов, образование характерно окрашенных стекол ("перлов") при сплавлении анализируемых веществ с содой, бурой или селитрой. В основу анализа органических соединений еще А. Лавуазье положил процессы сжигания с образованием CO_2 и H_2O . Далее этот метод был развит другими учеными на основе тех же пирохимических процессов и газового анализа, причем качественный анализ тесно слился с количественным.

После открытия изомерии в качественный анализ было включено изучение химической структуры органических соединений. Классический органический анализ – родоначальник микрохимических методов анализа и автоматических анализаторов. Параллельно с химическими методами качественного анализа развивались и чисто физические – от метода установления химического состава бинарного сплава путем измерения удельного веса (метод Архимеда) до спектроскопии, измерения ЭДС, поверхностного натяжения растворов и т. д. С середины XIX века значение физических методов анализа неизмеримо возросло. Качественный и количественный анализы развивались в тесном взаимодействии, т. к. только при уточнении количественных данных возможна полная расшифровка качественного компонентного состава вещества, а на основе данных качественного анализа – совершенствование количественного анализа.

В современном неорганическом качественном анализе ведущая роль принадлежит физическим методам, которые позволяют решать задачи идентификации и установления строения соединений, определения их локализации в объекте, установления типа химической связи между атомами и группами атомов; в органическом качественном анализе химические и физические методы используются комплексно.

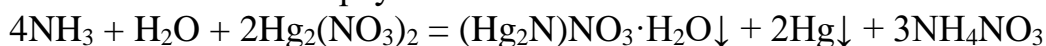
1. Качественные реакции на неорганические вещества

Лишь небольшая часть неорганических соединений может быть обнаружена с помощью специфических реагентов и реакций. Значительно чаще в аналитической практике проводят выявление определенных элементов в виде катионов или анионов.

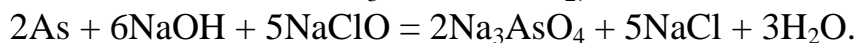
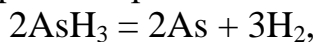
Многие качественные реакции известны вам из школьного курса химии, с некоторыми вы, возможно, познакомитесь вновь.

Аммиак NH_3 – бесцветный газ, при комнатной температуре под избыточным давлением сжижается; жидкий аммиак – бесцветный, твердый аммиак – белый.

Определяется аммиак по характерному запаху. Бумажка, смоченная раствором нитрата ртути (I) $Hg_2(NO_3)_2$, при действии аммиака чернеет вследствие образования металлической ртути:

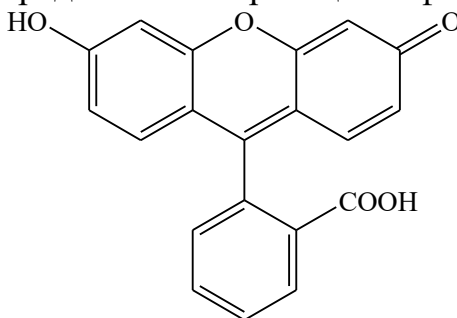


Арсин AsH_3 – бесцветный газ, иногда имеет чесночный запах, обусловленный продуктами окисления арсина на воздухе. При пропускании арсина через нагретую до 300–350°C стеклянную трубку, наполненную водородом, на ее стенках осаждается мышьяк в виде черно-бурого зеркала, которое легко растворяется в щелочном растворе гипохлорита натрия:



Бром Br_2 – темно-красная тяжелая жидкость, легко превращается в красно-коричневый газ. Бром определяют цветными реакциями с органическими веществами. Бром окрашивает слой органического растворителя (например, тетрахлорметана или бензола) в желтый цвет, фуксин – в красно-фиолетовый.

Кроме того, бром определяется по реакции с флюоресцеином



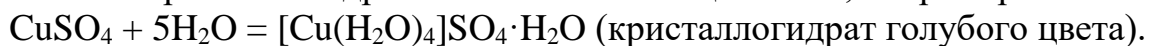
флюоресцеин

В результате замещения атомов водорода в флюоресцеине атомами брома получают красители, один из которых носит название *эозин*.

Эозин или тетрабромфлюоресцеин $C_{20}H_8Br_4O_5$ – кристаллизуется из спиртового раствора с одной молекулой кристаллизационного спирта. При 100°C возгоняется. Калийная соль тетрабромфлюоресцеина растворяется в концентрированном спиртовом растворе гидроксида калия и дает раствор синего цвета. При кипячении эозина с серной кислотой получают димерное соединение $C_{40}H_{13}Br_7O_{10}$, которое из ацетона кристаллизуется в иглах сине-стального цвета и имеет характер кислоты. Четырехбромистое производное так же, как низшие степени бромирования флюоресцеина, представляют красные краски с желтым (при меньшем количестве брома) или синим оттенком. Калийные и натриевые

соли тетрабромфлюоресцеина и низших степеней бромирования флюоресцеина в торговле встречаются под названием «растворимых в воде эозинов». Эозин служит для окрашивания без протрав шелка и шерсти (в слабо кислой среде), также употребляется в фотографии для получения специфических бумаг, поглощающих зеленые и фиолетовые лучи.

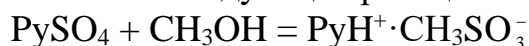
Вода H_2O – бесцветная жидкость, в толстом слое – голубовато-зеленая, летучая; твердая вода (лед) легко возгоняется. Вода обнаруживают по образованию окрашенных кристаллогидратов со многими веществами, например:



Количественно вода определяется по методу К. Фишера. Со времени открытия в 1935 году метод титрования по Карлу Фишеру получил распространение по всему миру. По этому методу содержание воды в газах, жидкостях и твердых веществах может быть определено легко и с высокой степенью точности, вне зависимости от типа образца, его агрегатного состояния, или присутствия летучих компонентов. Титрование по Карлу Фишеру имеет широкий спектр применения и используется в различных областях, например, при определении воды в пищевых, химических, фармацевтических продуктах, косметике и минеральных маслах.

Реактивом метода Фишера является раствор йода и оксида серы (IV) в пиридине (Py) и метаноле. Пиридин необходим для связывания кислых продуктов реакции и создания оптимального pH в интервале 5-8.

В основе титрования лежат следующие реакции:

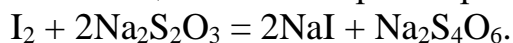


Наличие воды определяется по исчезновению желтой окраски йода.

Йод I_2 – фиолетово-черное с металлическим блеском, летучее вещество. Определяется цветными реакциями:

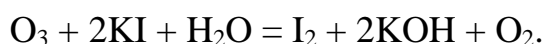
- с крахмалом образует соединение включения, окрашенное в фиолетовый цвет;
- слой органического растворителя (хлороформа или тетрахлорметана) окрашивается в розово-фиолетовый цвет.

Качественной реакцией на йод считается взаимодействие с тиосульфатом натрия, сопровождающееся обесцвечиванием раствора йода:



Кислород O_2 – бесцветный газ, в жидком состоянии – светло-голубой, в твердом – синий. Для доказательства присутствия кислорода используют его способность поддерживать горение, а также многочисленные окислительные реакции. Например, окисление бесцветного аммиачного комплекса меди (I) до ярко-окрашенного соединения меди (II).

Озон O_3 – светло-синий газ с запахом свежести, в жидком состоянии – темно-голубой, в твердом – темно-фиолетовый (до черного). Если в воздух, содержащий озон, внести бумажку, смоченную растворами иодида калия и крахмала, то бумажка синее:

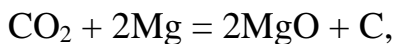


Такой способ обнаружения озона называется йодометрией.

Оксид углерода (IV), углекислый газ CO_2 – бесцветный газ, при сжатии и охлаждении легко переходит в жидкое и твердое состояние. Твердый CO_2 («сухой лед») при комнатной температуре возгоняется. Углекислый газ в процессах, где он образуется, доказывают помутнением известковой или баритовой воды (насыщенные растворы $Ca(OH)_2$ или $Ba(OH)_2$ соответственно):



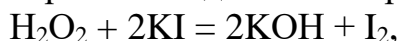
Большинство веществ в атмосфере углекислого газа не горит, однако возможна следующая реакция:



т. е. оксид углерода (IV) поддерживает горение магния, в результате реакции образуется белый «пепел» оксида магния и черная сажа.

Пероксид водорода H_2O_2 – бесцветная вязкая жидкость, в толстом слое – светло-голубая. Разлагается на свету с выделением кислорода. Обнаруживают пероксид водорода следующими реакциями:

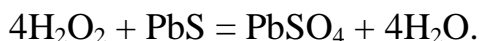
– появление желтой окраски при взаимодействии с раствором иодида калия:



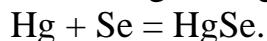
– выделение темного осадка серебра из аммиачного раствора оксида серебра:



– изменение цвета при взаимодействии с осадком сульфида свинца с черного на белый:

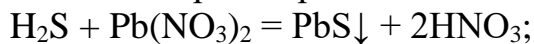


Ртуть Hg – серебристо-белый металл, жидкий при комнатной температуре; в твердом состоянии ковкий. Легко испаряется. Пары ртути (более опасные для человека, чем сам металл) определяются с использованием химических индикаторов (KI , I_2 , CuI , SeS , Se , $AuBr_3$, $AuCl_3$ и другие), например:

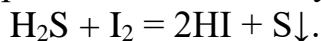


Сероводород H_2S – бесцветный газ, имеющий запах тухлых яиц. Обнаруживают сероводород следующими реакциями:

– почернение бумажки, смоченной раствором соли свинца:

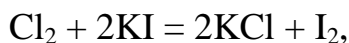


– при пропускании сероводорода через раствор йода (йодную воду) происходит обесцвечивание раствора и образование слабой мути:



Фосфин PH_3 – бесцветный газ с резким запахом гнилой рыбы. В смеси с кислородом легко взрывается.

Хлор Cl_2 – желто-зеленый газ с резким запахом. Обнаруживают хлор по желтому окрашиванию флюоресцеина в щелочной среде, а также по йод-крахмальной реакции:



т. е., в атмосфере хлора бумажка, смоченная растворами иодида калия и крахмала, синее.

2. Качественный анализ неорганических ионов

2.1. Основные понятия качественного химического анализа

Обнаружение ионов при совместном присутствии может быть проведено дробным, систематическим или компромиссным методами.

Дробный анализ основан на обнаружении искомых ионов в отдельных порциях исследуемого раствора с применением специфических или селективных реакций в любой последовательности (Н. А. Тананаев). Метод требует удаления или маскировки мешающих ионов.

Систематический анализ основан на последовательном разделении смеси ионов на группы с помощью групповых реагентов и последующем обнаружении отдельных ионов характерными реакциями.

Компромиссный метод сочетает в себе элементы дробного и систематического анализа.

В качественном химическом анализе различают общие, групповые, характерные, селективные и специфические реакции и реагенты.

Общими называют реагенты, которые взаимодействуют со многими ионами. К ним относятся: некоторые кислоты, сероводород, растворы щелочей и аммиака, растворимые в воде сульфиды, карбонаты, фосфаты и некоторые другие соли щелочных и щелочноземельных металлов, а также соли аммония.

Групповыми называют реагенты, взаимодействующие с определенной группой ионов с одинаковым или близким аналитическим эффектом, и позволяющие отделить одну группу ионов от другой (групповые реагенты разделения).

Характерные реагенты взаимодействуют с небольшим количеством ионов, вызывая одинаковый аналитический эффект. Среди них выделяют **селективные** реагенты (реагируют с определенным ограниченным числом ионов) и **специфические** реагенты (вступают в аналитические реакции, как правило, с одним ионом).

Аналитические реакции выполняются «сухим» (пирохимические реакции, «порошковый анализ») и «мокрым» путем (в растворе).

Для обнаружения катионов и анионов используют следующие способы выполнения аналитических реакций.

Пробирочный способ. *Общая методика:* в пробирку вносят 2-3 капли исследуемого раствора, создают необходимые условия для протекания реакции (рН среды, температуру и т.д.), добавляют 3-4 капли реагента и наблюдают за внешним эффектом.

Экстракционный способ. Аналитическая реакция также проводится в пробирке, продукт реакции извлекают в слой органического растворителя, в котором наблюдают окрашивание.

Реакция в «газовой камере». *Общая методика:* в тигель помещают 3-5 капель анализируемого раствора с установленной рН среды. На предметное стекло помещают кусочек индикаторной бумаги или каплю реагента. Закрывают тигель стеклом, при необходимости нагревают и на предметном стекле наблюдают эффект реакции.

Применяется также капельный анализ (Н. А. Тананаев, Ф. Файгель) – аналитическая реакция анализируемого раствора с реагентом в капле на пластинке или на фильтровальной бумаге.

Микрокристаллоскопический анализ (Т. Е. Ловиц). Общая методика: на предметное стекло помещают каплю анализируемого раствора и рядом каплю раствора реагента. Осторожно стеклянной палочкой приводят растворы в соприкосновение. Иногда требуется легкое нагревание. Через 2-3 минуты под микроскопом наблюдают эффект реакции (кристаллы характерной формы, цвета и размера).

Хроматографический способ (на бумаге). Общая методика: на фильтровальную бумагу помещают по капле анализируемого раствора, раствора вспомогательного вещества и реагента. Наблюдают окрашивание. Мешающие компоненты устраняют предварительным нанесением на бумагу маскирующего реагента.

Пирохимический способ (окрашивание бесцветного пламени горелки или спиртовки, получение окрашенных перлов и др.). Общая методика пробы окрашивания бесцветного пламени: на кончике платиновой проволоки или графита вносят в пламя несколько кристаллов летучих солей. Наблюдают характерное окрашивание пламени.

Порошковый анализ. *Общая методика:* растирают в ступке небольшое количество твердого исследуемого вещества с реагентом. Открываемый ион обнаруживают по образованию окрашенного соединения или по запаху.

2.2. Качественный анализ неорганических катионов

Катионы – это положительно заряженные ионы. Простые катионы образуют s-, p- и d-элементы за счет отдачи валентных электронов.

Химико-аналитические свойства катионов зависят от положения образующих их элементов в периодической системе Д. И. Менделеева, в частности, от заряда ядра атома, заряда иона, строения внешней электронной оболочки, величины радиуса, строения внутренних электронных оболочек и других факторов.

Деление катионов на аналитические группы основано на различной растворимости их соединений и на разном отношении к групповым реагентам. Наибольшее распространение получили следующие классификации.

Сульфидная классификация (Н. А. Меншуткин, 1871 г.) основана на различной растворимости сульфидов, карбонатов и хлоридов катионов в воде и кислотах. По групповым реагентам (H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, HCl) выделяют пять аналитических групп катионов.

Аммиачно-фосфатная классификация основана на различной растворимости и различных аналитических реакциях фосфатов и хлоридов катионов с кислотами, щелочами и раствором аммиака, также разделяет катионы на пять аналитических групп.

Кислотно-основная классификация (С. Д. Бесков и О. А. Слизковская, 1947 г., усовершенствована И. М. Коренманом) основана на различном отношении солей катионов к кислотам (хлороводородной и серной), основаниям (гидрок-

сидам натрия, калия и аммония) и на различной растворимости сульфатов, хлоридов и гидроксидов в воде, кислотах, щелочах и растворе аммиака. По этой классификации выделены шесть аналитических групп катионов (таблица 1).

В аналитической химии чаще всего используется метод анализа, в основе которого лежит кислотно-основная классификация катионов. Данный метод обладает рядом преимуществ перед другими: он прост и экономичен, исключает применение токсичного сероводорода и позволяет использовать аналитические свойства важнейших соединений катионов (хлоридов, сульфатов, гидроксидов, аммиакатов).

Таблица 1

**Состав и групповые аналитические реакции катионов
(кислотно-основная классификация)**

Номер группы, название	Изучаемые катионы	Групповой реагент	Продукты реакции с групповым реагентом и аналитический сигнал
I Растворимая	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Нет	—
II Хлоридная	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	HCl 2 моль/дм ³	$\text{AgCl}, \text{PbCl}_2, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ – осадки белого цвета
III Сульфатная	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	H_2SO_4 1 моль/дм ³	$\text{CaSO}_4, \text{SrSO}_4, \text{BaSO}_4$ – осадки белого цвета
IV Амфолитная	$\text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Sn}^{2+} (\text{Sn}^{4+})$	Избыток NaOH (KOH) 2 моль/дм ³	$[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}, [\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}, [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}, [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ – бесцветные растворы; $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ – раствор изумрудно-зеленого цвета
V Гидроксидная	$\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sb}^{3+} (\text{Sb}^{5+}), \text{Bi}^{3+}$	Избыток NaOH (KOH) 2 моль/дм ³ или $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{конц}}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Sb}(\text{OH})_3, \text{HSbO}_3, \text{Bi}(\text{OH})_3$ – осадки белого цвета; $\text{Mn}(\text{OH})_2, \text{Fe}(\text{OH})_2$ – осадки белого цвета, буряющие на воздухе; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – осадок бурого цвета
VI Аммиакатная	$\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	Избыток $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{конц}}$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – бесцветные растворы; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – синего цвета; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ – желтого цвета; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ – сиреневого цвета

Первая (растворимая) аналитическая группа катионов $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$

Первая аналитическая группа объединяет простые катионы s-элементов главной подгруппы I группы периодической системы Д. И. Менделеева (их электронные формулы: $\text{Na}^+ 2s^2 2p^6$, $\text{K}^+ 3s^2 3p^6$) и комплексный катион аммония, образованный за счет донорно-акцепторной связи между NH_3 (донор электронов) и протоном (акцептор электронов): $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$.

Близость химических свойств этих ионов определяется малым постоянным зарядом (1+), большим радиусом (0,098 – 0,143 нм), невысоким ионным потенциалом (0,07 – 0,102) и наименьшей среди катионов поляризующей способностью. Это обуславливает образование неокрашенных и хорошо растворимых в воде соединений и небольшое разнообразие аналитических реакций. Малорастворимые соединения эти катионы образуют лишь с крупными, легко поляризующимися анионами:

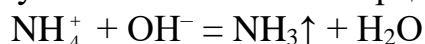
ClO_4^- , $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$, $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ и др. Окраска соединений определяется цветом аниона, например: CrO_4^{2-} – желтый, MnO_4^- – малиновый.

Вследствие малого заряда и слабой поляризующей способности ионы Na^+ и K^+ не являются комплексообразователями. Обладая устойчивой и постоянной степенью окисления (+1), эти катионы не участвуют в реакциях окисления и восстановления. Характерными для них являются реакции обмена (осаждение в виде слабых электролитов с объемными анионами) (таблица 2).

Гидроксиды натрия и калия – сильные основания, соли этих катионов и анионов сильных кислот в водных растворах не гидролизуются ($\text{pH} = 7$), соли слабых кислот гидролизуются по аниону ($\text{pH} > 7$).

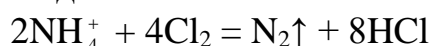
Катион аммония благодаря своему строению обладает рядом отличительных свойств.

1. Катион аммония неустойчив в основной среде:



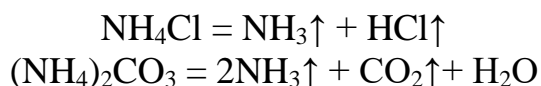
Эта реакция используется в анализе для обнаружения и удаления иона NH_4^+ .

2. Катион аммония обладает восстановительными свойствами:



В качестве окислителей могут быть использованы хлор, хлорамин, гипохлориты (например, NaClO), хлорная известь и другие реагенты.

3. Соли аммония термически нестойки: при прокаливании они разлагаются с образованием газообразных азотсодержащих продуктов. Реакция протекает без изменения степени окисления элементов, если соль образована кислотой, не являющейся окислителем.

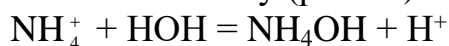


Реакция протекает с изменением степени окисления элементов, если присутствует анион кислоты-окислителя.



В анализе эти реакции используются для удаления катиона аммония.

4. Водный раствор аммиака является слабым основанием, соли аммония и сильных кислот гидролизуются по катиону ($\text{pH} < 7$).



В анализе катионов I аналитической группы используют следующие способы выполнения реакций: пробирочный, микрокристаллоскопический, пирохимический и в «газовой камере».

Таблица 2

Взаимодействие катионов I аналитической группы с общими реагентами

Общие реагенты	Катионы		
	Na^+	K^+	NH_4^+
$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	$\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	—	HSbO_3 белый аморфный осадок
$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ или $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	—	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ белые кристаллические осадки	
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	—	$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ желтые кристаллические осадки	

Характерные реакции катионов I аналитической группы

Ион натрия Na^+

1. Реакция с ацетатом диоксоуран (VI) цинка $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ с образованием желтого кристаллического осадка или желтых кристаллов тетра- и октаэдрической формы (рис. 1), нерастворимых в уксусной кислоте. Для повышения чувствительности реакции следует нагреть исследуемую смесь на предметном стекле.

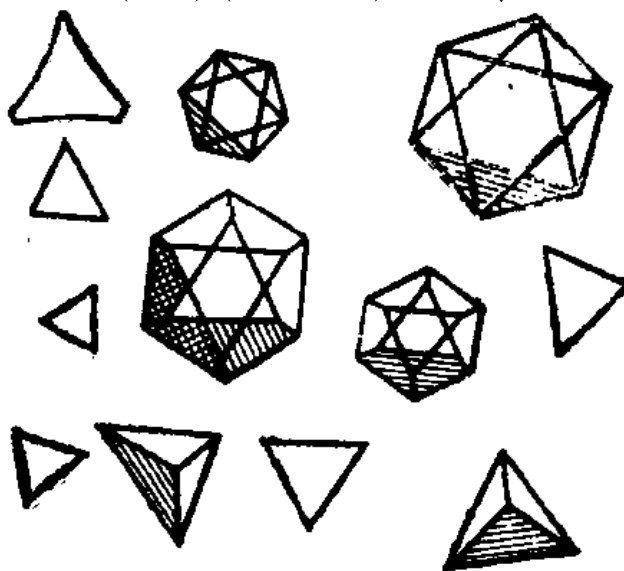
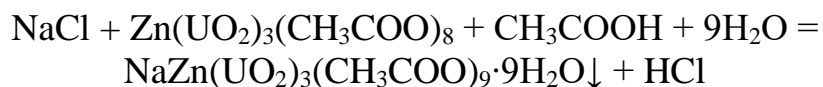
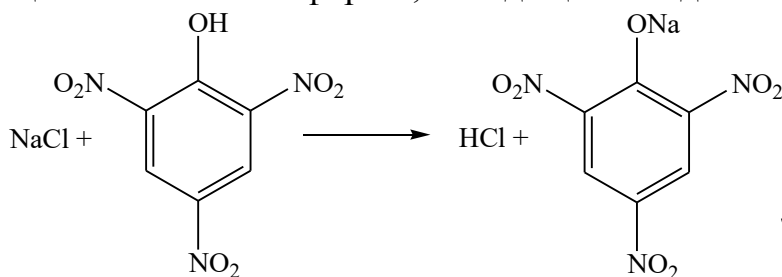


Рис. 1. Кристаллы $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Мешающие ионы: избыток ионов K^+ , катионы тяжелых металлов (Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} и др.). Реакция используется как дробная после удаления мешающих катионов.

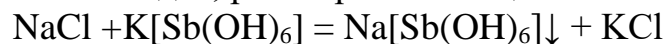
2. Окрашивание бесцветного пламени горелки в желтый цвет.

3. Реакция с пикриновой кислотой с образованием кристаллов пикрата натрия желтого цвета игольчатой формы, исходящих из одной точки.



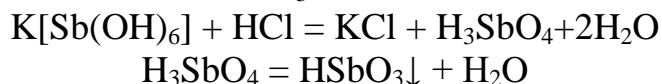
Реакция используется как дробная только в отсутствие мешающих ионов (K^+ , NH_4^+ , Ag^+).

4. Реакция с гексагидроксостибатом (V) калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ с образованием белого кристаллического осадка, растворимого в щелочах.



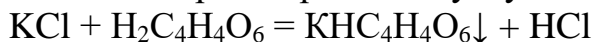
Условия проведения реакции: а) достаточная концентрация Na^+ ; б) нейтральная реакция раствора; в) проведение реакции на холоду; г) потирание стеклянной палочкой о стенку пробирки. Мешающие ионы: NH_4^+ , Mg^{2+} и др.

В кислой среде реагент разрушается с образованием белого аморфного осадка метасурьмяной кислоты HSbO_3 .

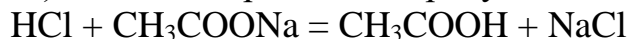


Ион калия K^+

1. Реакция с виннокаменной кислотой $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ с образованием белого кристаллического осадка гидротартрата калия, растворимого в горячей воде, сильных кислотах и щелочах и нерастворимого в уксусной кислоте.



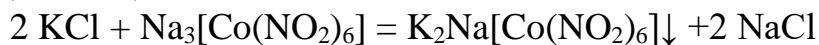
Условия проведения реакции: а) достаточно высокая концентрация K^+ в растворе; б) проведение реакции на холоду; в) слабокислая или нейтральная реакция раствора (рН 4-7). Реакцию проводят в присутствии ацетата натрия.



г) потирание стеклянной палочкой о стенку пробирки.

Мешающие ионы: NH_4^+ , катионы s^2 - и d -элементов.

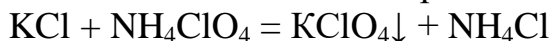
2. Реакция с гексанитритокобальтатом (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ с образованием кристаллического осадка желтого цвета, растворимого в сильных кислотах, разлагающегося щелочами.



Условия проведения реакции: а) использование свежеприготовленного реагента; б) избыток реагента; в) слабокислая среда (рН 4-6); г) проведение реакции на холоду; д) потирание стеклянной палочкой о стенку пробирки. Мешающие ионы: NH_4^+ , катионы p - и d -элементов. Реакция используется как дробная после удаления мешающих ионов действием гидроксида натрия или карбоната натрия.

3. Окрашивание бесцветного пламени горелки в фиолетовый цвет (определению мешает примесь катионов натрия, поэтому фиолетовую окраску пламени лучше всего наблюдать через синее стекло).

4. Реакция с перхлоратом аммония NH_4ClO_4 с образованием кристаллов, имеющих вид многогранников с затемненными гранями.



Реакция дробная, специфичная, проводится при нагревании для повышения чувствительности реакции.

Ион аммония NH_4^+

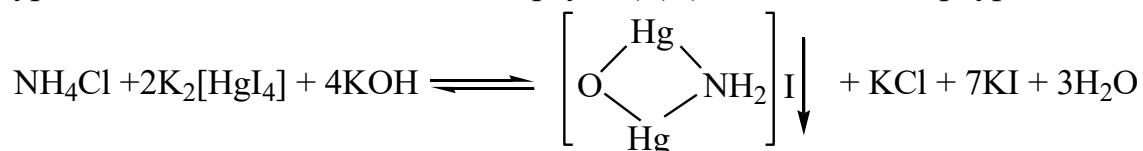
1. Реакция с гидроксидом натрия.



Реакцию проводят в пробирке или «газовой камере» («висячая капля»). Реакция специфична.

Методика проведения реакции в «газовой камере»: в тигель помещают 3-5 капель анализируемого раствора и такое же количество раствора щелочи. На предметное стекло прикрепляют кусочек влажной красной лакмусовой бумаги или фильтровальной бумаги, смоченной фенолфталеином. Закрывают тигель стеклом и осторожно нагревают на водяной бане. Выделяющиеся пары аммиака окрасят лакмусовую бумагу в синий цвет, а фенолфталеиновую – в красный.

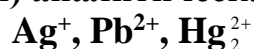
2. Реакция с реактивом Несслера $K_2[HgI_4] + KOH$. Образуется аморфный осадок бурого цвета – иодид амминоксодиртути (II) (иодид оксодимеркураммония).



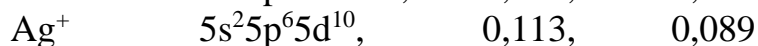
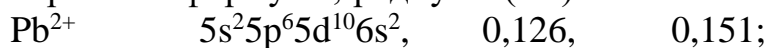
Мешающие ионы: катионы тяжелых металлов. Обнаружение проводят в пробирке или «газовой камере». Проведение реакции в «газовой камере» делает ее специфичной и высокочувствительной.

Методика: в тигель помещают 3-5 капель исследуемого раствора и такое же количество раствора щелочи. На предметное стекло наносят каплю реактива Несслера. Накрывают тигель стеклом каплей вниз и осторожно нагревают. На стекле появляется бурое пятно.

Вторая (хлоридная) аналитическая группа катионов



В периодической системе Д. И. Менделеева элементы, образующие II аналитическую группу катионов, находятся в главной подгруппе IV группы (свинец – p-элемент) и побочной подгруппе I и II групп (серебро и ртуть – d-элементы). Электронные формулы, радиусы (нм) и ионные потенциалы катионов:



Hg_2^{2+} – сложный ион, имеющий ковалентную связь между атомами ртути ($-Hg-Hg-$), является условно одновалентным и имеет промежуточную степень окисления +1. Сильные поляризующие свойства этих катионов обусловлены строением (18 или 18+2 электрона) внешнего электронного слоя и наличием многоэлектронных глубинных слоев. Высокая поляризующая способность катионов определяет появление большого числа малорастворимых (хлориды, сульфиды, сульфаты, карбонаты и др.) и окрашенных соединений (сульфиды, иодиды, оксиды и др.). Для этих катионов характерно многообразие аналитических реакций: осаждения, комплексообразования, окислительно-восстановительных. Катион Ag^+ – окислитель, $E^\circ Ag^+/Ag = 0,799$ В; соединения ртути (I) неустойчивы и склонны к диспропорционированию: $Hg_2^{2+} = Hg \downarrow + Hg^{2+}$

Гидроксиды серебра и ртути (I) в обычных условиях неустойчивы и распадаются до оксидов; гидроксид свинца (II) амфотерен. Все реакции обнаружения катионов этой группы проводятся в пробирках (таблица 3).

**Взаимодействие катионов II аналитической группы
с групповыми и общими реагентами**

Общие реагенты	Катионы		
	Ag^+	Pb^{2+}	Hg_2^{2+}
HCl (2 моль/дм ³) <i>групповой реагент</i>	AgCl белый творожистый осадок	PbCl_2 белый осадок	Hg_2Cl_2 белый осадок
$\text{HCl}_{\text{конц}}$	$\text{H}[\text{AgCl}_2]$ бесцветный раствор	$\text{H}_2[\text{PbCl}_4]$ бесцветный раствор	Hg_2Cl_2 белый осадок
H_2S	Ag_2S черный осадок	PbS черный осадок	$\text{HgS} + \text{Hg}$ черный осадок
KI	AgI желтый осадок	PbI_2 желтый осадок	Hg_2I_2 грязно-зеленый осадок
K_2CrO_4	Ag_2CrO_4 кирпично-красный осадок	PbCrO_4 – желтый осадок нерастворим в CH_3COOH и растворим в щелочах и минеральных кислотах	Hg_2CrO_4 кирпично-красный осадок
NaOH (2 моль/дм ³)	Ag_2O бурый осадок	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ белый осадок	$\text{HgO} + \text{Hg}$ желтый и черный осадки
Избыток NH_4OH	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ бесцветный раствор	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ белый осадок	$[\text{Hg}_2\text{NH}_2]^+ \rightarrow [\text{HgNH}_2]^+ + \text{Hg}$ черный осадок ртути

Характерные реакции катионов II аналитической группы

Ион серебра Ag^+

1. С групповым реагентом – раствором HCl с образованием белого творожистого осадка хлорида серебра, растворимого в концентрированной хлороводородной кислоте, в концентрированном растворе аммиака, карбоната аммония, растворе тиосульфата натрия с образованием комплексных соединений:

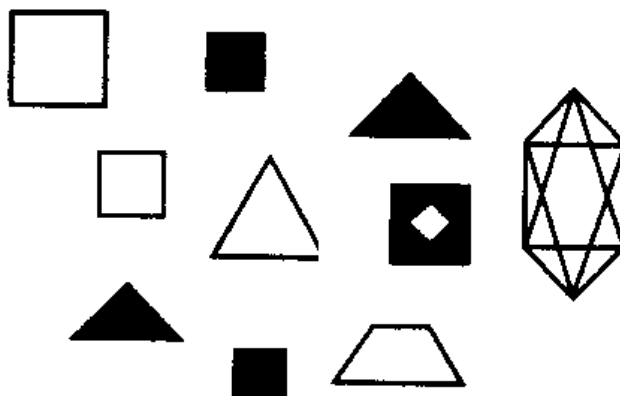
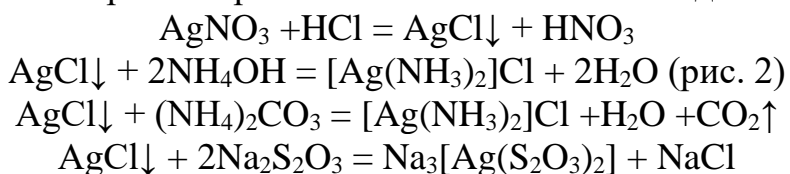
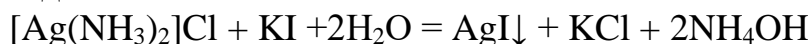
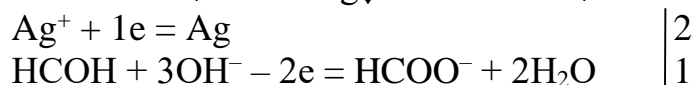


Рис. 2. Кристаллы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

В аммиачном растворе ион серебра обнаруживают в виде AgI (желтый) и AgCl (белый) осадков.



2. С формальдегидом HCHO в аммиачной среде с образованием металлического серебра (реакция «серебряного зеркала»).

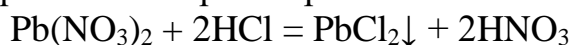


Методика: к 6-8 каплям раствора соли серебра в хорошо промытой пробирке прибавляют по каплям 2 моль/дм³ раствор аммиака до растворения образующегося осадка, добавляют равный объем формальдегида и нагревают. На стенках пробирки образуется блестящий налет металлического серебра.

Мешающие ионы: Hg_2^{2+} , Hg^{2+} .

Ион свинца Pb^{2+}

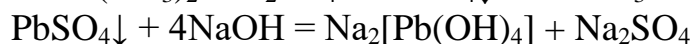
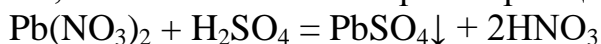
1. С групповым реагентом – раствором HCl



Осаждение происходит неполное вследствие значительной растворимости хлорида свинца (II). Осадок растворим в горячей воде и в избытке концентрированной хлороводородной кислоты.



2. С разбавленной серной кислотой H_2SO_4 с образованием белого осадка, растворимого в щелочах, сильных кислотах и растворе ацетата аммония:



3. С иодидом калия KI (реакция «золотого дождя») с образованием желтого осадка (рис. 3), растворимого в горячей воде, уксусной кислоте и большом избытке реагента с образованием комплексного соединения:

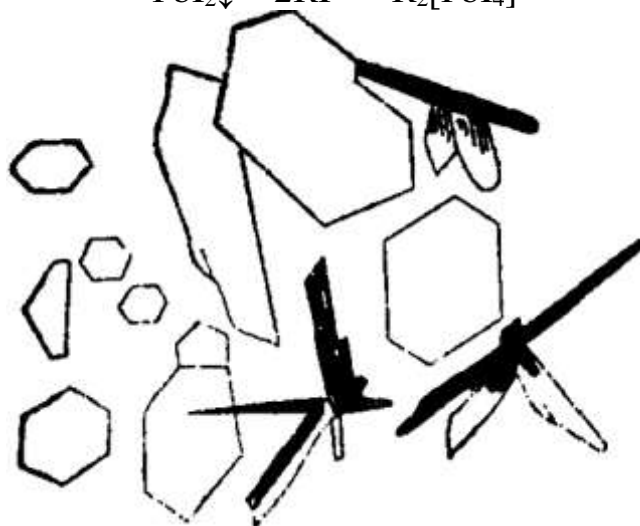
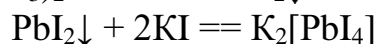
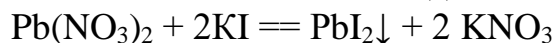
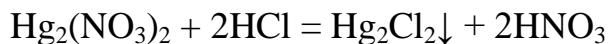


Рис. 3. Кристаллы PbI₂

Методика: в пробирку помещают по 3-4 капли раствора соли свинца (II) и раствора иодида калия и наблюдают выпадение желтого осадка. К осадку приливают немного воды и разведенной уксусной кислоты, нагревают до растворения осадка, охлаждают и наблюдают повторное выпадение осадка в виде искрящихся кристаллов. Мешающие ионы: Ag⁺, Hg₂²⁺, Hg²⁺, Fe³⁺, Bi³⁺, Cu²⁺.

Ион ртути (I) Hg₂²⁺

С групповым реагентом – раствором HCl с образованием белого осадка, нерастворимого в кислотах и щелочах.

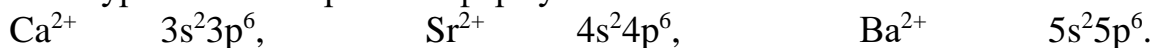


При действии на белый осадок хлорида ртути (I) раствора аммиака образуется белый осадок хлорида моноамминртути (II) и черный осадок металлической ртути



Третья (сульфатная) аналитическая группа катионов Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺

Катионы кальция, стронция и бария являются простыми катионами s-элементов главной подгруппы II группы периодической системы Д. И. Менделеева. Они имеют постоянный заряд 2+ и устойчивую 8-электронную оболочку внешнего уровня. Электронные формулы ионов:

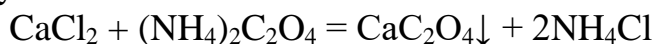


Их радиусы (нм) меньше, а ионные потенциалы больше, чем у катионов I аналитической группы: Ca²⁺ (0,104; 0,192), Sr²⁺ (0,120; 0,167), Ba²⁺ (0,138; 0,143), что определяет большую поляризующую способность и появление большего числа малорастворимых соединений (карбонаты, сульфаты, оксалаты и др.). Катионы III аналитической группы бесцветны, окрашенные соединения образуют лишь с окрашенными анионами. Их гидроксиды являются сильными основаниями, растворимые соли сильных кислот (хлориды, нитраты) не гидролизуются. Катионы этой группы устойчивы к действию восстановителей, комплексообразующие свойства для них мало характерны.

Характерные реакции катионов III аналитической группы

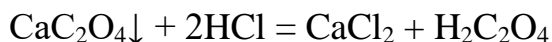
Ион кальция Ca²⁺

1. С оксалатом аммония (NH₄)₂C₂O₄ с образованием белого мелкокристаллического осадка оксалата кальция, растворимого в минеральных кислотах и нерастворимого в уксусной кислоте.



Условия проведения реакции: а) pH среды 6-7; б) нагревание; в) для выпадения осадка раствор должен постоять некоторое время. Мешающие ионы: Sr²⁺, Ba²⁺, катионы p- и d-элементов, сильные окислители.

Оксалат кальция в кислой среде обесцвечивает раствор перманганата калия.



Реакция может быть использована в качестве дробной после удаления ионов Ba^{2+} , Sr^{2+} в виде сульфатов действием сульфата аммония.

2. С гексацианоферратом II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с образованием белого осадка гексацианоферрата (II) кальция-аммония, нерастворимого в уксусной кислоте.



Условия выполнения реакции: а) $\text{pH} = 9$, реакцию ведут в присутствии аммиачной буферной смеси; б) нагревание; в) высокая концентрация реагента.

Методика: к 1-2 каплям исследуемого раствора прибавляют по 2-3 капли аммиачного буфера, нагревают и осаждают равным объемом насыщенного раствора гексацианоферрата (II) калия, осадок промывают дистиллированной водой. Мешающие ионы: Ba^{2+} и катионы р- и d-элементов.

3. С разбавленной H_2SO_4 с образованием кристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде пучков или звездочек (рис. 4).

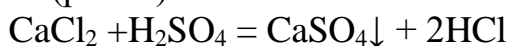
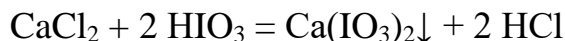


Рис. 4. Кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образующиеся в разбавленных (а) и концентрированных (б) растворах кислот

Ионы Ba^{2+} и Sr^{2+} обнаружению не мешают, если их концентрация не превышает в 10 раз концентрацию ионов кальция.

4. С иодноватой кислотой HIO_3 с образованием кристаллов иодата кальция в форме бипирамид.

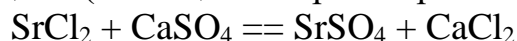


Мешающие ионы: Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ , а также ионы-восстановители.

5. Окрашивание бесцветного пламени горелки в кирпично-красный цвет.

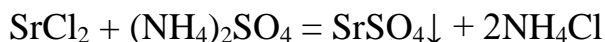
Ион стронция Sr^{2+}

1. С «гипсовой водой» (насыщенный раствор $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)



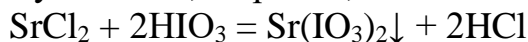
Образуется незначительная муть SrSO_4 , которая появляется не сразу. Мешающие ионы: Ba^{2+} , катионы р- и d-элементов.

2. С насыщенным раствором сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием белого кристаллического осадка, нерастворимого в кислотах и щелочах.



Реакция используется для отделения ионов кальция от ионов бария и стронция, а в отсутствие ионов бария – для обнаружения ионов стронция.

3. С йодноватой кислотой HIO_3 с образованием кристаллов иодата стронция в виде перетянутых пучков игл, шариков, снопиков.



Мешающие ионы: Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ , ионы-восстановители.

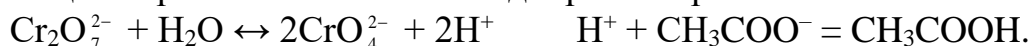
4. Окрашивание бесцветного пламени горелки в карминно-красный цвет.

Ион бария Ba^{2+}

1. С дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с образованием желтого кристаллического осадка, растворимого в сильных кислотах и нерастворимого в уксусной кислоте.



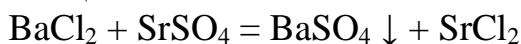
Условия проведения реакции: а) нагревание; б) присутствие ацетата натрия (ацетатная буферная смесь $\text{pH} = 3-5$) для связывания выделяющихся ионов водорода и смещения равновесия в системе дихромат-хромат-ионы:



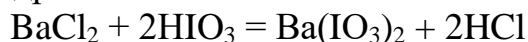
Реакцию применяют для обнаружения ионов бария (ионы кальция и стронция не мешают, т. к. их хроматы растворимы в уксусной кислоте) и отделения его от этих ионов в пределах третьей группы катионов.

Реакция дробная, но мешают ионы свинца (II).

2. С насыщенным раствором SrSO_4 с образованием белого осадка, нерастворимого в кислотах и щелочах.



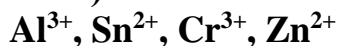
3. С йодноватой кислотой HIO_3 с образованием кристаллов в виде пучков изогнутых игл и дендритов.



Мешающие ионы: Ca^{2+} , Si^{2+} , Ag^+ , ионы-восстановители.

4. Окрашивание бесцветного пламени горелки в желто-зеленый цвет.

Четвертая (амфолитная) аналитическая группа катионов



В состав четвертой аналитической группы входят катионы р-элементов главной подгруппы III и IV групп (Al^{3+} , Sn^{2+}) и d-элементов побочных подгрупп II и VI групп (Zn^{2+} , Cr^{3+}) периодической системы Д. И. Менделеева. Их электронные формулы, радиусы (нм) и ионные потенциалы:

Al^{3+}	$2s^2 2p^6$	0,057	0,525	Cr^{3+}	$3s^2 3p^6 3d^3$	0,063	0,470
Sn^{2+}	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$	0,104	0,192	Zn^{2+}	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	0,083	0,243

Высокая поляризующая способность ионов обусловлена значительной величиной ионного потенциала (Al^{3+} , Cr^{3+}) и строением внешнего электронного слоя (18 и 18+2 электрона) – Zn^{2+} и Sn^{2+} и определяет появление малорастворимых соединений (гидроксиды, фосфаты и др.) и разнообразие химических свойств (таблица 4). Для них характерны реакции осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления. Ионы олова (II) и хрома (III) являются восстановителями ($E^\circ \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} = -0,14 \text{ В}$, $E^\circ \text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3 = -0,13 \text{ В}$). Водные растворы солей всех катионов,

кроме Cr^{3+} , бесцветны. Катион хрома (III) имеет недостроенный d-подуровень, растворы его солей окрашены в сине-фиолетовый цвет.

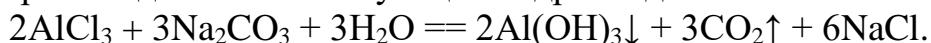
Таблица 4

**Взаимодействие катионов IV аналитической группы
с групповым и общими реагентами**

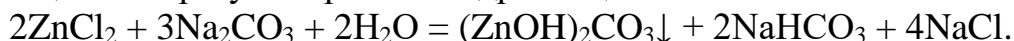
Общие реагенты	Катионы			
	Al^{3+}	Sn^{2+}	Cr^{3+}	Zn^{2+}
Эквивалентные количества NaOH , KOH	$\text{Al}(\text{OH})_3$ белый осадок	$\text{Sn}(\text{OH})_2$ белый осадок	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ серо-зеленый осадок	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ белый осадок
Избыток NaOH , KOH	$\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ бесцветный раствор	$\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ бесцветный раствор	$\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ зеленый раствор	$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ бесцветный раствор
Избыток NH_4OH	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ бесцветный раствор
Na_2CO_3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$
Na_2S	$\text{Al}(\text{OH})_3$	SnS бурый осадок	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	ZnS белый осадок

Амфотерность гидроксидов объединяет эти катионы в одну группу.

Ионы Al^{3+} , Sn^{2+} , Cr^{3+} в результате совместного гидролиза образуют с карбонатом натрия осадки соответствующих гидроксидов:



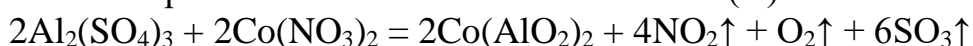
Ион цинка образует карбонат гидроксоцинка:



Характерные реакции катионов IV аналитической группы

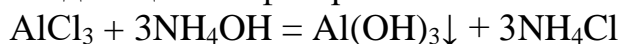
Ион алюминия Al^{3+}

1. С раствором нитрата кобальта (II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (пирохимический способ) с образованием «тенаровой сини» – алюмината кобальта(II).



Реакцию проводят на фильтровальной бумаге, после сжигания которой образуется пепел синего цвета. Мешающие ионы: ионы Zn^{2+} , образующие пепел зеленого цвета.

2. С раствором аммиака с образованием белого аморфного осадка гидроксида алюминия, обладающего амфотерными свойствами:

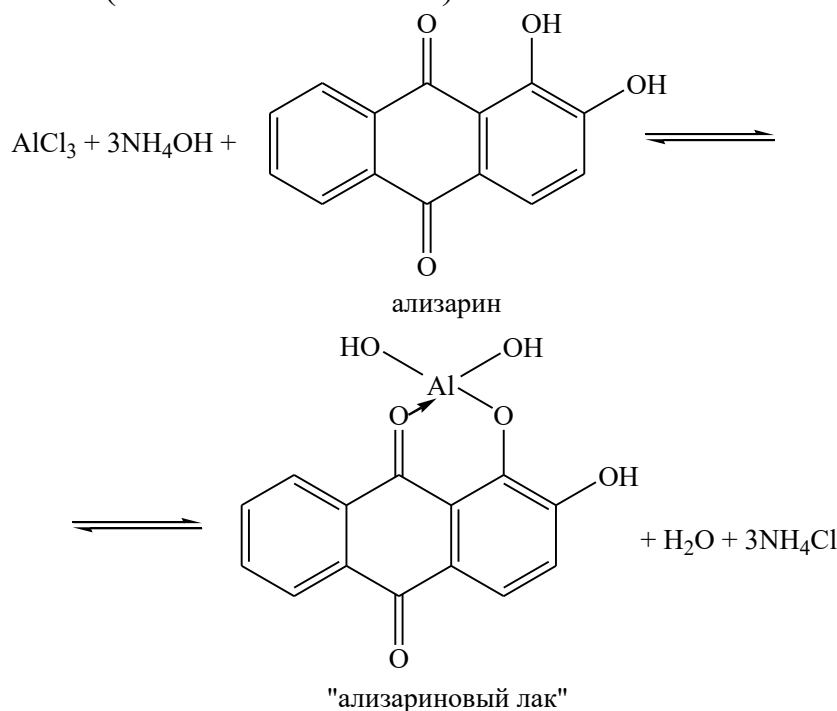


В присутствии хлорида аммония при нагревании алюминаты гидролизуются с образованием осадка гидроксида алюминия:



Реакцию используют для отделения и обнаружения Al^{3+} в присутствии Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} и других катионов.

3. С ализарином (1,2-диоксиантрахиноном) (хроматографический способ) с образованием внутрикомплексного соединения ярко-красного цвета – ализарината алюминия («алюминиевый лак»).

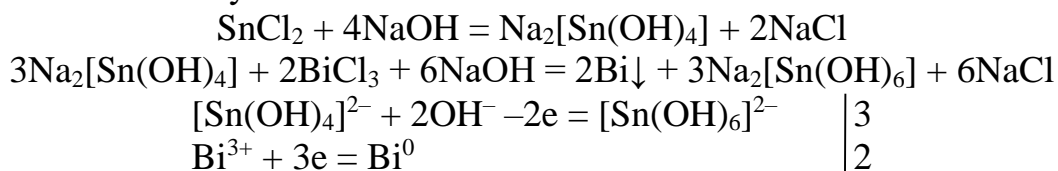


Реакция дробная. Мешающие ионы: Cr^{3+} , Fe^{3+} и другие. Их связывают (маскируют) в малорастворимые соединения действием подстилающего реагента – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Методика: на кусочек фильтровальной бумаги наносят каплю раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В центр влажного пятна помещают каплю исследуемого раствора, появляется осадок малорастворимых гексацианоферратов (II), обрабатывают пятно парами аммиака. Пятно по периферии обводят капилляром с раствором ализарина и снова обрабатывают парами аммиака. В присутствии Al^{3+} появляется розовое кольцо на фиолетовом фоне. Фильтровальную бумагу высушивают и наблюдают розовое кольцо на желтом фоне.

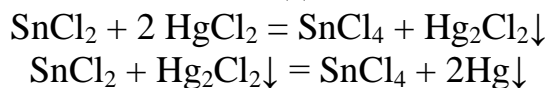
Ион олова (II) Sn^{2+}

1. С солями висмута (III) в основной среде с образованием черного осадка металлического висмута.



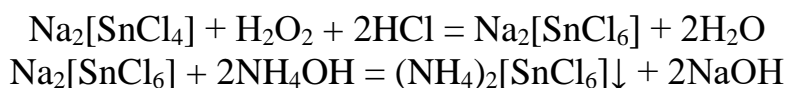
Мешающие ионы: Pb^{2+} , Fe^{2+} .

2. С хлоридом ртути (II) HgCl_2 с образованием белого осадка хлорида ртути (I), который чернеет в избытке Sn^{2+} от выделившейся металлической ртути:



Условия проведения реакции: а) $\text{pH} < 7$; б) отсутствие Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} ; в) отсутствие сильных окислителей.

3. С гидроксидом аммония NH_4OH после окисления олова (II) в олово (IV) в солянокислой среде с образованием бесцветных октаэдров гексахлоростанната (IV) аммония.

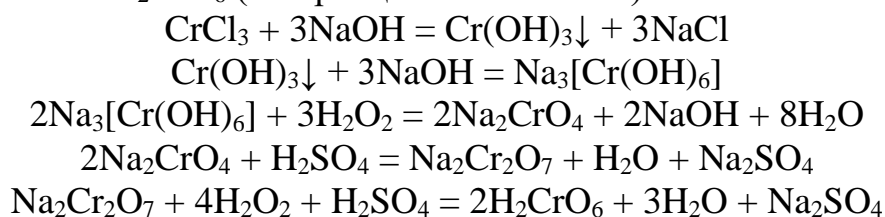


Методика: в пробирке смешивают 2 капли соли олова (II), 3-4 капли 2 моль/дм³ раствора HCl и 2-3 капли 3% раствора пероксида водорода. Каплю раствора из пробирки помещают на предметное стекло и прибавляют каплю 1 моль/дм³ раствора аммиака, слегка нагревают. Через 2 минуты наблюдают под микроскопом мелкие октаэдры.

Реакция дробная. Мешающие ионы: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} осаждают хлорид-ионами.

Ион хрома (III) Cr^{3+}

Окисление хрома (III) до хрома (VI) пероксидом водорода в щелочной среде с последующей идентификацией ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} получением надхромовой кислоты H_2CrO_6 (экстракционный способ).

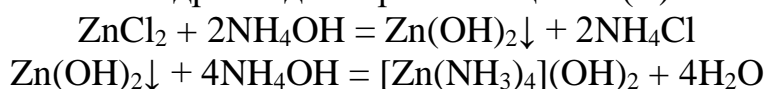


Методика: к 5 каплям раствора соли хрома (III) добавляют избыток концентрированного раствора щелочи до растворения выпадающего осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$, а затем 3-5 капель 3% раствора пероксида водорода, нагревают на кипящей водяной бане 1-2 минуты до появления желтой окраски раствора хромата натрия. К охлажденному раствору добавляют 3-5 капель 3% раствора пероксида водорода, 5 капель амилового спирта или смеси его с эфиром (для устойчивости надхромовой кислоты) и серной кислоты до кислой реакции. Раствор встряхивают, органический слой окрашивается в синий цвет.

Реакция дробная, специфичная.

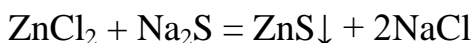
Ион цинка Zn^{2+}

1. С раствором аммиака с образованием белого осадка гидроксида цинка, растворяющегося в избытке реагента с образованием бесцветного раствора комплексного соединения – гидроксида тетраамминцинка (II).



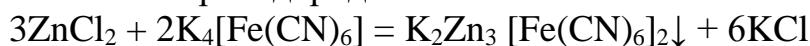
Реакция позволяет отделить Zn^{2+} от других катионов IV аналитической группы.

2. С сульфидом натрия или сероводородом с образованием осадка белого цвета, нерастворимого в избытке осадителя, в щелочи и уксусной кислоте и растворимого в сильных кислотах.



Мешающие ионы: катионы p- и d-элементов. Реакция используется в качестве дробной в основной среде, после удаления мешающих ионов.

3. С гексацианоферратом (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ с образованием белого осадка гексацианоферрата (II) калия-цинка, растворимого в щелочах и нерастворимого в разбавленной хлороводородной кислоте.



Мешающие ионы: катионы s^{2-} , p - и d -элементов (кроме Al^{3+} и Cr^{3+}), ионы-окислители.

4. С тетратиоцианомеркуратом (II) аммония $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ с образованием бесцветных кристаллов в виде дендритов, крестов и вытянутых треугольников (рис. 5).

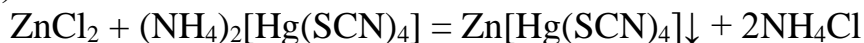
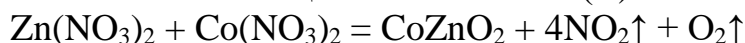


Рис. 5. Кристаллы $Zn[Hg(SCN)_4]$, полученные в обычных условиях (а) и в присутствии минеральных кислот (б) (или в очень разбавленных растворах)

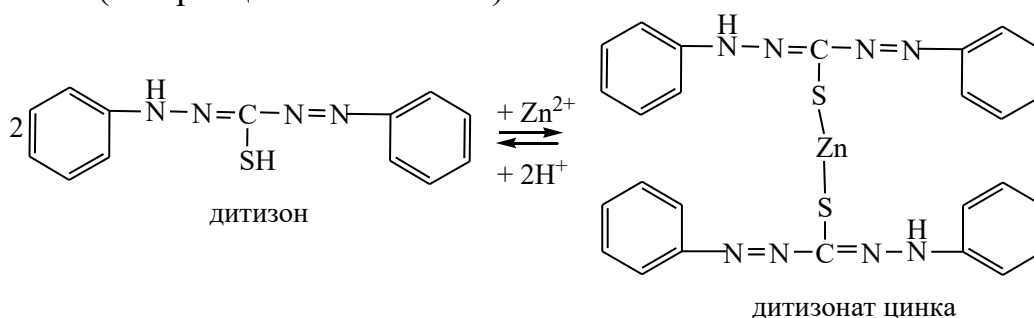
Мешающие ионы: Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} и другие.

5. С раствором нитрата кобальта (II) $Co(NO_3)_2$ (пирохимический способ) с образованием «зелени Ринмана» – цинката кобальта (II).



Реакцию проводят на фильтровальной бумаге, после сжигания которой образуется зола зеленого цвета. Мешающие ионы: ионы Al^{3+} , образующие пепел синего цвета.

6. С дитизоном (дифенилтиокарбазоном) с образованием внутрикомплексной соли малиново-красного цвета, окрашивающей в щелочной среде как слой органического растворителя (хлороформа, четыреххлористого углерода), так и водный слой (экстракционный способ).



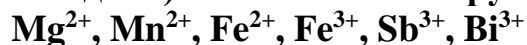
Реакция дробная, в экстракционном варианте применяется для обнаружения Zn^{2+} в присутствии других катионов.

Методика: к 2 каплям исследуемого раствора добавляют 10 капель ацетатного буферного раствора, 3-4 капли раствора тиосульфата натрия (для осаждения

Sn^{2+} и маскировки Ag^+ , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}), центрифугируют. К центрифугату добавляют 20 капель раствора дитизона в хлороформе. В присутствии Zn^{2+} водный и хлороформный слой окрашиваются в малиново-красный цвет.

Реакцию можно проводить хроматографическим способом.

Пятая (гидроксидная) аналитическая группа катионов



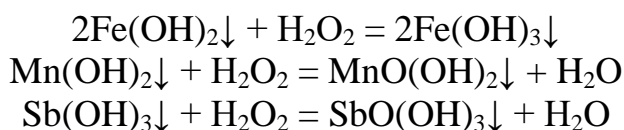
В нее входят простые катионы s^2 -, p - и d -элементов. Магний (s -элемент) находится в главной подгруппе II группы, сурьма и висмут (p -элементы) – в главной подгруппе V группы, марганец и железо (d -элементы) – в побочных подгруппах VII и VIII группах периодической системы Д. И. Менделеева.

Электронные формулы, радиусы (нм), ионные потенциалы катионов:

Mg^{2+}	$2s^2 2p^6$	0,074	0,270	Fe^{3+}	$3s^2 3p^6 3d^5$	0,067	0,447
Mn^{2+}	$3s^2 3p^6 3d^5$	0,091	0,210	Sb^{3+}	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$	0,090	0,332
Fe^{2+}	$3s^2 3p^6 3d^6$	0,080	0,250	Bi^{3+}	$5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$	0,120	0,294

Катионы Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} обладают умеренной поляризующей способностью (наименьшей – Mg^{2+}), катионы Fe^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} являются поляризаторами за счет высокого ионного потенциала (Fe^{3+}) и наличия глубинных многоэлектронных слоев (Bi^{3+} , Sb^{3+}). Это объясняет появление малорастворимых соединений (гидроксидов, сульфидов, карбонатов, фосфатов и др.). Гидроксиды катионов V группы проявляют основные свойства, кроме гидроксида сурьмы (III) и железа (III), которые амфотерны. Так гидроксид сурьмы (III) растворяется в щелочах с образованием гидросокомплексных ионов $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^{3-}$ и в кислотах, образуя ацидокомплексные ионы, например $[\text{SbCl}_4]^-$, $[\text{SbCl}_6]^{3-}$. Гидроксиды магния, марганца хорошо, а железа (II) заметно растворимы в насыщенных растворах солей аммония (таблица 5).

Пероксид водорода в основной среде окисляет Mn^{2+} , Fe^{2+} , Sb^{3+} до Mn^{4+} , Fe^{3+} , Sb^{5+} .

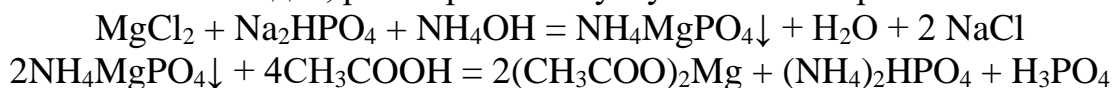


Соли катионов V группы и сильных кислот в водных растворах гидролизуются по катиону (pH 2-4), причем гидролиз сурьмы (III) и висмута (III) ведет к образованию осадков солей состава MeOAn .

Характерные реакции катионов V аналитической группы

Ионы магния Mg^{2+}

1. С гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 в присутствии хлорида аммония с образованием белого осадка, растворимого в уксусной и минеральных кислотах.



Реакцию обнаружения следует проводить при $\text{pH} = 9$ (в присутствии аммиачного буфера). Мешающие ионы: катионы s-, p- и d-элементов. Для использования ее в качестве дробной, мешающие ионы удаляют, катионы p-элементов восстановлением цинком в среде аммиака; Ba^{2+} , Sr^{2+} – осаждением $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;

Таблица 5

Взаимодействие катионов V аналитической группы с общими реагентами

Общие реагенты	Катионы						Примечания
	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Sb ³⁺	Bi ³⁺	
NaOH или KOH	Mg(OH) ₂ белый осадок	Mn(OH) ₂ → MnO(OH) ₂ белый → бу- рый осадок	Fe(OH) ₂ → Fe(OH) ₃ белый → красно-бу- рый осадок	Fe(OH) ₃ красно-бу- рый осадок	Sb(OH) ₃ белый осадок	Bi(OH) ₃ белый осадок	Групповой реагент. Гидрок- сиды Mg, Fe (II), Mn раство- римы в NH ₄ Cl
NH ₄ OH конц.	Mg(OH) ₂ белый осадок	Mn(OH) ₂ белый осадок	Fe(OH) ₂ белый осадок	Fe(OH) ₃ красно-бу- рый осадок	Sb(OH) ₃ белый осадок	BiOAn белый осадок	Групповой реагент
Na ₂ S	MgS бесцветный раствор	MnS телесный осадок	FeS черный осадок	Fe ₂ S ₃ черный осадок	Sb ₂ S ₃ оранжевый осадок	Bi ₂ S ₃ коричневый оса- док, растворим только в HNO ₃	Сульфиды Fe (II), Fe (III), Mn растворимы в сильных кис- лотах, Sb в щелочах, избытке реагента
(NH ₄) ₂ CO ₃	(MgOH) ₂ CO ₃ белый осадок	(MnOH) ₂ CO ₃ белый осадок	FeCO ₃ → Fe(OH) ₃ белый → красно-бу- рый осадок	FeOHCO ₃ бурый оса- док	Sb(OH) ₃ белый осадок	BiOCO ₃ белый осадок	
Дитизон	—	красное окрашивание	не устойчив	красно-фио- летовое окрашива- ние	—	оранжево-желтое окрашивание	

Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} – раствором аммиака; Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} – окислением H_2O_2 . Реакцию можно провести пробирочным и микрокристаллоскопическим способом.

Методика: в пробирке смешивают 4 капли раствора соли магния, 1 каплю NH_4Cl и 3 капли NH_4OH . Далее все выполняют по общей методике микрокристаллоскопии, а именно, наносят каплю раствора из пробирки и каплю раствора реагента на предметное стекло и наблюдают под микроскопом бесцветные кристаллы в виде дендритов или звездочек (рис. 6).

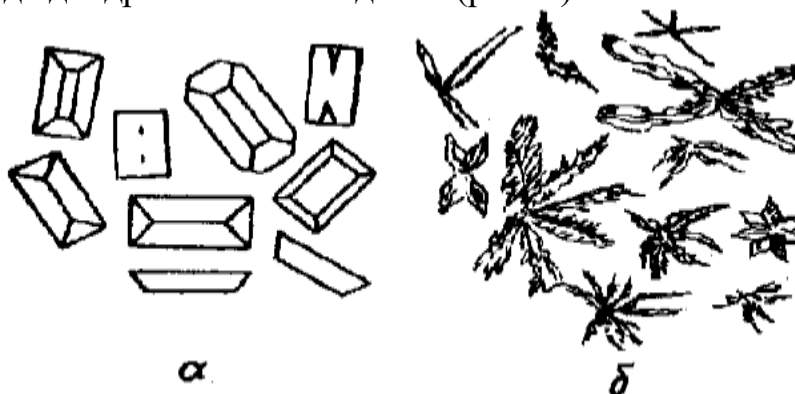
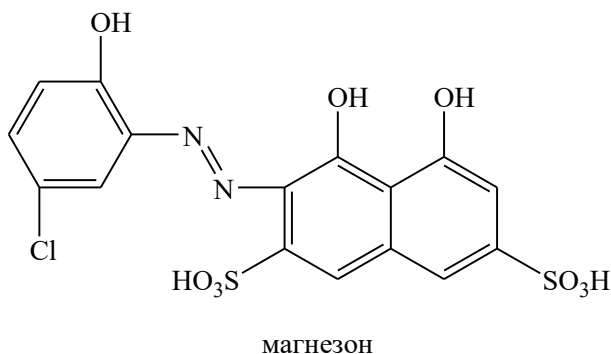


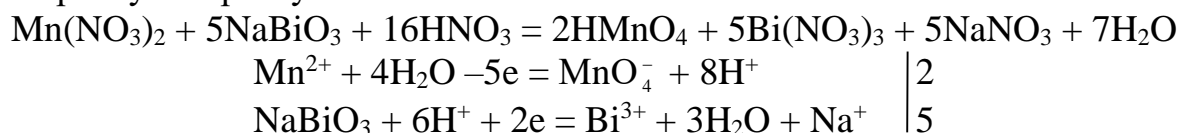
Рис. 6. Кристаллы $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образующиеся при медленной (а) и быстрой (б) кристаллизации

2. С магнием (*n*-нитробензолазорезорцином) с образованием осадка или раствора темно-синего цвета. Реакцию ведут в основной среде ($\text{pH} > 10$). Реакция дробная. Мешающие ионы: катионы *p*- и *d*-элементов, NH_4^+ . Особенно существенно мешают ионы Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , дающие с магнием осадки синего цвета.



Ион марганца (II) Mn^{2+}

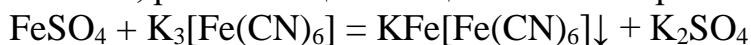
Окисление висмутатом натрия NaBiO_3 в сильноокислой (азотнокислой) среде до аниона MnO_4^- , имеющего в разбавленном растворе характерную малиново-красную окраску.



Методика: к 1-2 каплям раствора соли марганца (II) прибавляют 3-4 капли 6 моль/дм³ раствора HNO_3 и 5-6 капель воды, вносят в раствор немного порошка NaBiO_3 , перемешивают и центрифугируют. Наблюдают малиновую окраску раствора над осадком. Реакция дробная, специфичная.

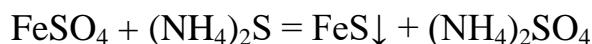
Ион железа (II) Fe^{2+}

1. С гексацианоферратом (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с образованием темно-синего осадка гексацианоферрата (II) железа (III) калия («турнбулевой сини»), нерастворимого в кислотах, разлагающегося щелочами с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



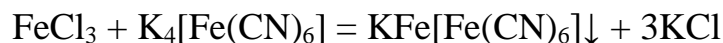
Оптимальное значение pH проведения реакции 2-3. Реакция дробная, высокочувствительная. Мешают высокие концентрации Fe^{3+} .

2. С сульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с образованием черного осадка, растворимого в сильных кислотах.



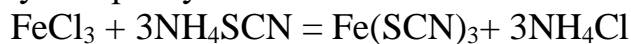
Ион железа (III) Fe^{3+}

1. С гексацианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с образованием синего осадка гексацианоферрата (III) железа (II) калия («берлинской лазури»), нерастворимого в сильных кислотах, разлагающегося щелочами с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



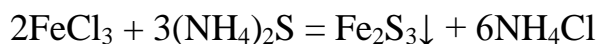
Оптимальное значение pH проведения реакции 2-3. Реакция дробная. Мешающие ионы: катионы окислители и восстановители (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+}) и анионы F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, образующие с Fe^{3+} прочные комплексные ионы.

2. С тиоцианатом аммония NH_4SCN или калия KSCN с образованием комплексных соединений разного состава, в зависимости от концентрации SCN^- : $[\text{FeSCN}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]^0$, и т. д. до $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, растворы которых имеют кроваво-красную окраску.

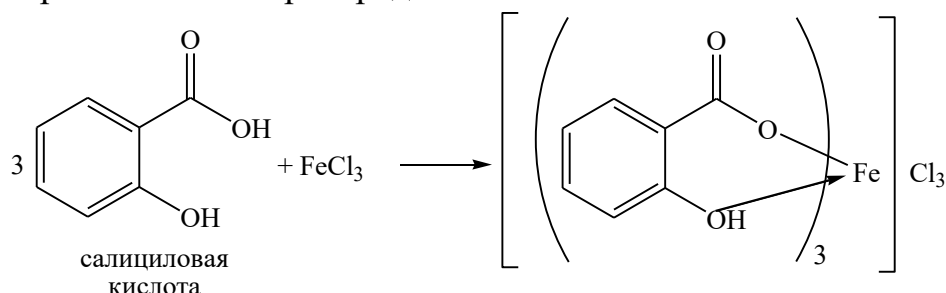


Реакция дробная, чувствительная. Мешающие ионы: Cu^{2+} , Bi^{3+} и анионы F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$.

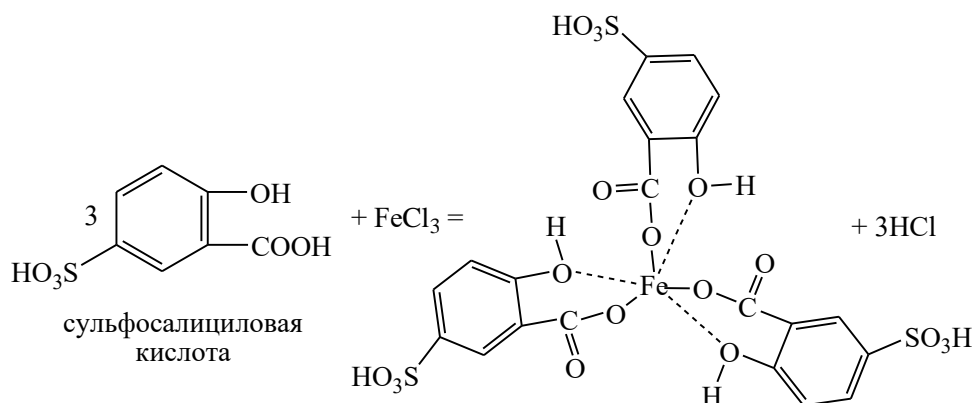
3. С сульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с образованием осадка черного цвета, растворимого в сильных кислотах.



4. С сульфосалициловой кислотой (в кислой среде) и салициловой кислотой (в присутствии NH_4OH) с образованием комплексных соединений, состав и окраска которых зависят от pH среды.



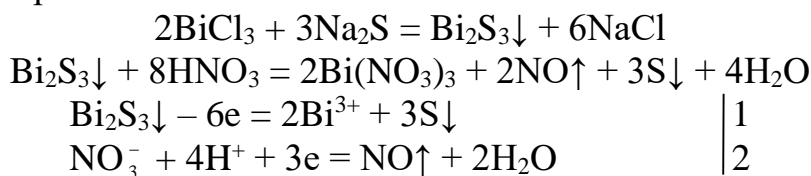
Реакция с сульфосалициловой кислотой более чувствительна.



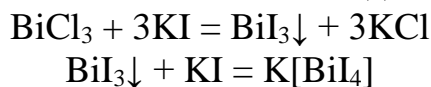
Реакция дробная и специфичная в основной среде. В кислой среде мешают анионы F^- , $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-} , $C_4H_4O_6^{2-}$.

Ион висмута (III) Bi^{3+}

1. С сульфидом натрия Na_2S в солянокислой среде с образованием коричнево-черного осадка, нерастворимого в разбавленной хлороводородной и серной кислотах, растворимого в азотной кислоте.



2. С иодидом калия KI с образованием черного осадка, растворимого в избытке реагента с образованием комплексного соединения оранжевого цвета.



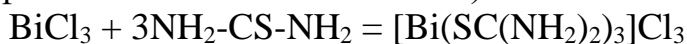
Реакция дробная. Мешающие ионы: Fe^{3+} , Cu^{2+} , $[SbCl_6]^-$ (выделяют йод из KI).

3. С тетрагидроксостаннитом (II) натрия $Na_2[Sn(OH)_4]$ с образованием черного осадка металлического висмута.



Реакция дробная. Мешающие ионы Ag^+ , Hg^{2+} , Sb^{3+} и др.

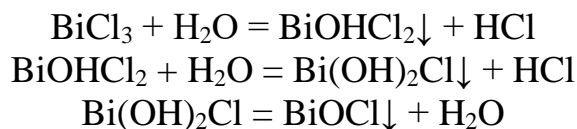
4. С тиомочевинной $(NH_2)_2CS$ с образованием комплексного иона желтого цвета (хроматографический способ выполнения).



Реакция дробная. Мешающие ионы: Fe^{3+} , Hg^{2+} .

Методика: на кусочек фильтровальной бумаги наносят каплю раствора соли висмута (III), каплю раствора тиомочевинны, подсушивают и наблюдают появление желтого пятна.

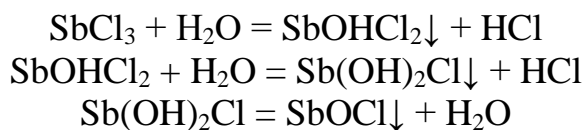
5. Гидролиз солей висмута (III). При разбавлении раствора происходит выделение осадка белого цвета, нерастворимого в виннокаменной кислоте и ее солях.



Реакция дробная. Мешающие ионы: Sb^{3+} .

Ион сурьмы (III) Sb^{3+} , а также хлоростибат-ионы $[\text{SbCl}_4]^-$, $[\text{SbCl}_6]^{3-}$

1. Гидролиз солей сурьмы (III). При разбавлении раствора соли происходит выделение осадка белого цвета, растворимого в виннокаменной кислоте и ее солях.



Реакция дробная. Мешающие ионы: Bi^{3+} .

2. С метиловым фиолетовым.

Методика: к 5-7 каплям анализируемого раствора добавляют 10-15 капель концентрированной HCl , несколько капель раствора NaNO_2 , выдерживают минуту, добавляют несколько капель насыщенного раствора мочевины для удаления избытка NaNO_2 , вдвое разбавляют водой и вносят 1 каплю раствора метилового фиолетового. Наблюдают суспензию кристаллов сине-фиолетового цвета.

Шестая (аммиакатная) аналитическая группа катионов



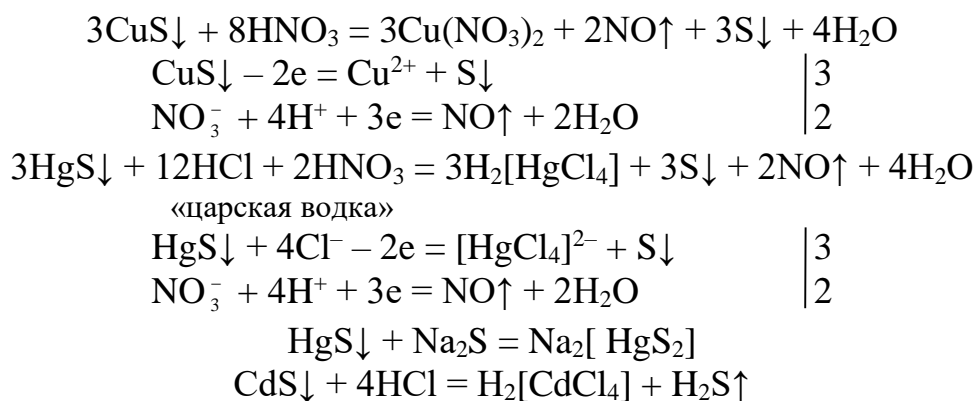
Все ионы шестой аналитической группы являются простыми катионами d-элементов, которые расположены в периодической таблице Д. И. Менделеева в побочных подгруппах I (Cu), II (Cd , Hg), VIII (Co , Ni) групп. Электронные формулы, радиусы (нм), ионные потенциалы катионов:

Cu^{2+}	$3s^23p^63d^9$	0,081	0,247	Co^{2+}	$3s^23p^63d^7$	0,082	0,244
Cd^{2+}	$4s^24p^64d^{10}$	0,103	0,195	Ni^{2+}	$3s^23p^63d^8$	0,078	0,256
Hg^{2+}	$5s^25p^65d^{10}$	0,112	0,172				

Имея 18-электронную внешнюю оболочку и многоэлектронные глубинные слои, ионы Hg^{2+} , Cd^{2+} являются хорошими поляризаторами и легко поляризуются, водные растворы их солей бесцветны. Катионы с недостроенным 18-электронным внешним уровнем (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) обладают умеренной поляризацией и поляризуемостью, водные растворы их солей окрашены (Co^{2+} – розовый, Ni^{2+} – зеленый, Cu^{2+} – голубой). Нитраты, хлориды и сульфаты этих катионов растворимы в воде, карбонаты, сульфиды, фосфаты и др. – малорастворимы. Все катионы обладают комплексообразующей способностью, вступают в реакции окисления восстановления (Cu^{2+} , Hg^{2+} – окислители, $E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,15 \text{ В}$, $E^\circ 2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+} = 0,92 \text{ В}$, $E^\circ \text{Hg}^{2+}/\text{Hg} = 0,85 \text{ В}$). Сильные окислители (Br_2 , Cl_2 , KMnO_4 , NaBiO_3 , H_2O_2 в основной среде) окисляют Co^{2+} до Co^{3+} . Другие катионы VI группы устойчивы к действию окислителей.

Гидроксиды катионов этой группы не растворимы в воде, щелочах, но растворимы в избытке концентрированного раствора аммиака.

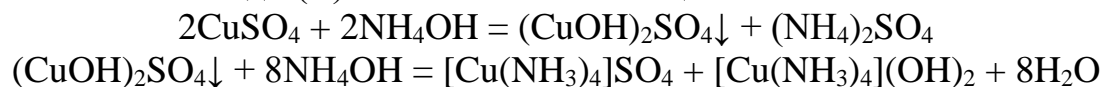
Способы проведения аналитических реакций катионов этой группы: пробирочный, экстракционный, хроматографический, микрокристаллоскопический. Примеры реакций растворения сульфидов в некоторых кислотах и сульфиде натрия:



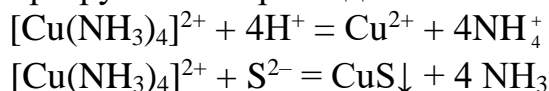
Характерные реакции катионов VI аналитической группы

Ион меди (II) Cu^{2+}

1. С концентрированным раствором NH_4OH с выпадением основной соли зеленоватого цвета, легко растворимой в избытке реагента с образованием аммиачного комплекса меди (II) интенсивно синего цвета

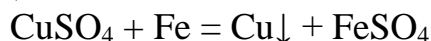


Комплексный ион разрушается при подкислении или действии S^{2-} :



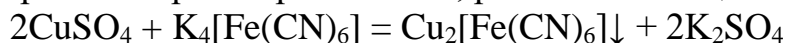
Реакция высокочувствительна и специфична.

2. Реакция выделения меди на железной пластинке. На пластинке образуется красноватое пятно меди.



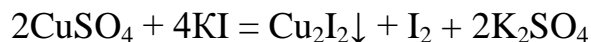
Реакция используется для отделения Cu^{2+} от Cd^{2+} .

3. С гексацианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с образованием красно-бурого осадка гексацианоферрата (II) меди (II), нерастворимого в разбавленных кислотах, растворимого в растворе аммиака, разлагаемого щелочами.



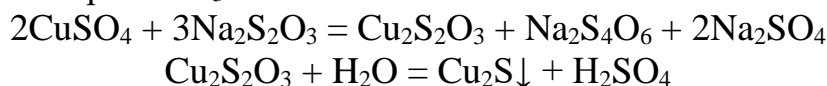
Реакция дробная. Мешают Fe^{3+} , их удаляют действием раствора аммиака. Способ выполнения реакции пробирочный или хроматографический.

4. С иодидом калия KI с образованием осадка иодида меди (I) цвета «слоновой кости», одновременно выделившийся свободный иод окрашивает раствор в буро-коричневый цвет.

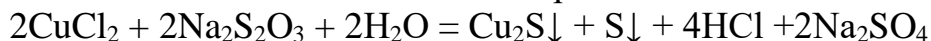


Оптимальные значения pH 2-3. Реакция дробная. Добавление крахмала, образующего с иодом комплекс синего цвета, делает реакцию более чувствительной. Мешающие ионы: Fe^{3+} , Sb^{3+} .

5. С тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при кипячении в кислой среде [восстановление меди (II) в медь (I)] с образованием черного осадка Cu_2S , растворимого в 2 моль/дм³ растворе HNO_3 .

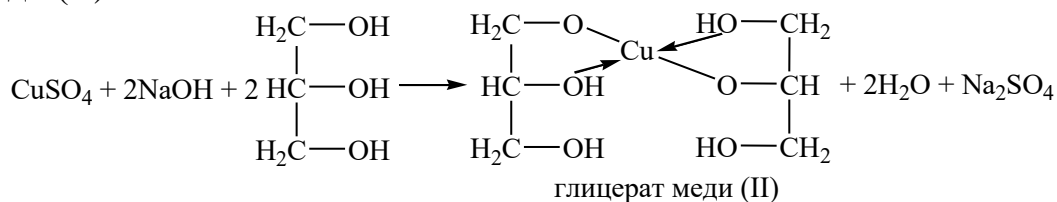


В избытке $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ еще осаждается и сера:



Реакция используется для отделения Cu^{2+} от других катионов этой группы.

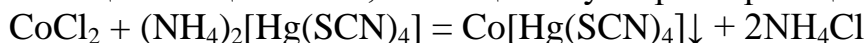
6. С глицерином в основной среде с образованием синего раствора глицерата меди (II).



Реакция используется для обнаружения Cu^{2+} и отделения от Cd^{2+} .

Ион кобальта (II) Co^{2+}

1. С тетратиоцианомеркуратом (II) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ с образованием осадка синего цвета, растворимого в концентрированной хлороводородной кислоте, разлагающегося щелочами; ионы цинка ускоряют реакцию.



Реакцию можно провести микрокристаллоскопическим способом, при этом наблюдают кристаллы ярко-синего цвета в форме дендритов, вытянутых треугольников и крестов (рис. 7). Мешающие ионы: Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} .



Рис. 7. Кристаллы $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$

2. С тиоцианатом аммония NH_4SCN (экстракционный способ).

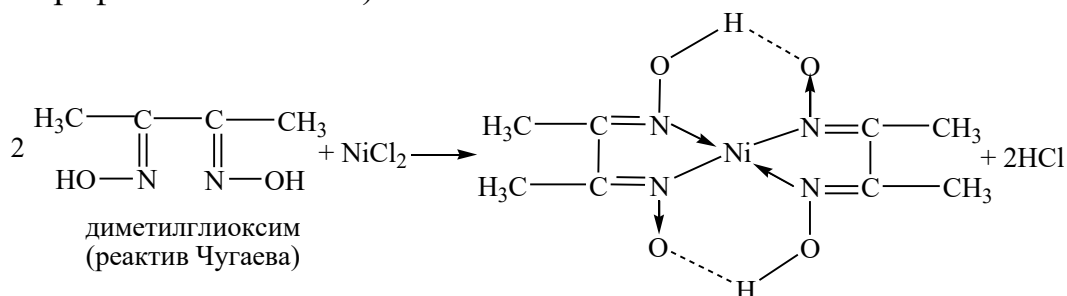


Методика: к 2-3 каплям исследуемого раствора добавляют 8-10 капель насыщенного раствора (лучше сухой соли) NH_4SCN и 5-6 капель амилового спирта, встряхивают и наблюдают окрашивание органического слоя в синий цвет.

Реакция дробная. Мешающие ионы: Fe^{3+} , Cu^{2+} . Ион Fe^{3+} связывают F^- или PO_4^{3-} -ионами в бесцветные комплексы – $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$, Cu^{2+} восстанавливают в Cu^+ хлоридом олова (II).

Ион никеля (II) Ni^{2+}

С диметилглиоксимом (реактивом Чугаева) в аммиачной среде с образованием внутрикомплексного соединения глиоксимата никеля (II) красного цвета (хроматографический способ).

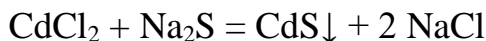


Методика: на кусочек фильтровальной бумаги наносят каплю раствора Na_2HPO_4 или NaF (для связывания мешающих ионов), каплю исследуемого раствора, обрабатывают парами аммиака. Обводят пятно по периферии капилляром с раствором диметилглиоксима, обрабатывают бумагу парами аммиака и наблюдают появление красного пятна или кольца.

Реакция дробная, высокочувствительная. В отсутствие маскирующих веществ мешают ионы: Fe^{2+} , Cu^{2+} и др.

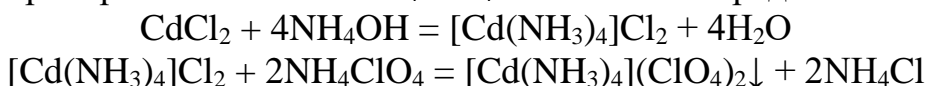
Ион кадмия Cd^{2+}

1. С сульфидом натрия Na_2S проводят в кислой среде ($\text{pH} = 0,5-4$) с образованием осадка желтого цвета, растворимого в концентрированной хлороводородной кислоте и 2 моль/дм³ растворе азотной кислоты, а также в насыщенном растворе хлорида натрия.



Реакция дробная. Мешающие ионы: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} (их удаляют обработкой суспензией PbS), Pb^{2+} (его осаждают в виде сульфата).

2. С перхлоратом аммония NH_4ClO_4 в аммиачной среде.



Методика: в пробирке к 2-3 каплям исследуемого раствора добавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до растворения осадка гидроксида кадмия. Наносят на предметное стекло каплю полученного раствора и реагента, наблюдают под микроскопом бесцветные кристаллы в форме октаэдров.

Ион ртути (II) Hg^{2+}

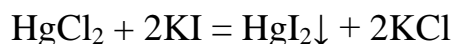
1. С гидроксидом натрия с образованием желтого осадка оксида ртути(II).



2. С раствором аммиака с образованием белого осадка комплексной соли хлорида амминртути (II), растворимого в кислотах и избытке реагента.

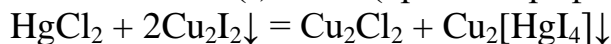


3. С иодидом калия KI с выпадением ярко-красного осадка, растворимого в избытке реагента с образованием бесцветного комплексного соединения.



Реакция дробная. Мешающие ионы: Hg^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Ag^+ и др.

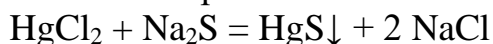
4. С суспензией иодида меди (I) Cu_2I_2 (хроматографический способ)



Методика: на полоску фильтровальной бумаги наносят каплю свежеприготовленной взвеси иодида меди (I), затем каплю раствора соли ртути (II) или каплю исследуемого раствора. Наблюдают появление красной окраски.

Реакция дробная. Мешают некоторые окислители: Fe^{3+} , Ag^+ и др.

5. С сульфидом натрия Na_2S с образованием осадка черного цвета, растворимого в «царской водке» и избытке реагента.



2.3. Качественный анализ анионов

Анионы – это отрицательно заряженные ионы. Они образованы обычно p-, реже d-элементами периодической системы. Анионы бывают простыми – в образовании химической связи участвуют только s-электроны (Cl^- , Br^-) и сложными, состав которых часто зависит от реакции среды, а в образовании химической связи участвуют последовательно все валентные электроны (s-, p- или d-) (SnO_3^{2-} , SnCl_6^{2-} и др.). Один и тот же элемент может образовать несколько анионов, обладающих разными свойствами, например, Cl^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- .

В настоящее время не существует единой общепринятой классификации и деления анионов на группы. В большинстве случаев анионы обнаруживают в отдельных порциях анализируемого раствора в присутствии других анионов комплексным методом, сочетающим дробный и систематический (для отдельных групп анионов) методы анализа.

В аналитической химии чаще всего используются две классификации:

1) И. П. Алимарин и Н. И. Блок подразделяют анионы на четыре аналитические группы (таблица 6), основываясь на различном отношении их к разбавленным минеральным кислотам, смеси растворимых солей бария и кальция и нитрату серебра (в азотнокислой среде).

Таблица 6

Классификация анионов по И. П. Алимарину и Н. И. Блок

Группа	Анионы	Групповой реагент	Продукт реакции
I	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_2^-	2 моль/л HCl (1 моль/л H_2SO_4)	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{газ})}$, $\text{SO}_{2(\text{газ})}$, $\text{SO}_{2(\text{газ})} + \text{S}_{(\text{тв.})}$, $\text{CO}_{2(\text{газ})}$, $\text{NO}_{(\text{газ})} + \text{NO}_{2(\text{газ})}$
II	PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-} , анионы борных кислот	$\text{BaCl}_2 + \text{CaCl}_2$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (тв.), CaC_2O_4 (тв.), BaSO_4 (тв.), $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, нерастворимые бораты бария
III	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-	AgNO_3 (в 2 моль/л HNO_3)	$\text{AgCl}_{(\text{тв.})}$, $\text{AgBr}_{(\text{тв.})}$, $\text{AgI}_{(\text{тв.})}$, $\text{AgSCN}_{(\text{тв.})}$
IV	NO_3^- , CH_3COO^- и др. органические анионы	—	—

2) Н. А. Тананаев подразделяет анионы на три группы по их окислительно-восстановительным свойствам (таблица 7): анионы-окислители, анионы-восстановители и индифферентные анионы. В качестве реактивов на анионы-окислители используют водный раствор иодида калия в присутствии разбавленной серной кислоты и раствор дифениламина (ДФА) в концентрированной серной кислоте. Анионы-восстановители обнаруживают с помощью водного раствора йода и раствора перманганата калия в присутствии разбавленной серной кислоты.

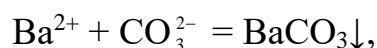
Таблица 7

Классификация анионов по Н. А. Тананаеву

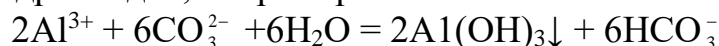
	Анионы-окислители	Анионы-восстановители	Индифферентные анионы
Анионы	NO_2^- , NO_3^-	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	CO_3^{2-} , HCO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , анионы борных кислот
Реагент	1. KI (разб. H_2SO_4). 2. Дифениламин (конц. H_2SO_4).	1. I_2 (pH < 9). 2. KMnO_4 (разб. H_2SO_4).	—
Аналитический сигнал	1. Выделение молекулярного йода. 2. Синее окрашивание.	1. Обесцвечивание раствора йода. 2. Обесцвечивание раствора перманганата калия.	—

Деление анионов на группы имеет значение не столько для разделения анионов, которое трудно осуществить количественно, сколько для предварительных испытаний, позволяющих установить наличие или отсутствие тех или иных анионов. Кроме того, групповые реагенты не являются строго специфичными, возможно взаимодействие группового реагента с анионами других групп, поэтому необходимо предвидеть поведение всех присутствующих в анализируемой пробе анионов при действии того или иного реагента, устранять их мешающее влияние.

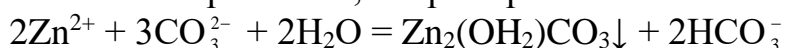
Как известно, катионы тяжелых металлов с рядом анионов образуют мало-растворимые в воде соединения, поэтому исследуемый раствор должен быть освобожден от катионов тяжелых металлов путем приготовления «содовой вытяжки», для получения которой анализируемый раствор обрабатывают при нагревании концентрированным раствором карбоната натрия. При этом катионы тяжелых металлов переходят в осадок: одни – в виде средних карбонатов, например:



другие – в виде гидроксидов, например:



третьи – в виде основных карбонатов, например:



Осадок отделяют центрифугированием и отбрасывают, центрифугат нейтрализуют разбавленной соляной (или серной) кислотой, не выпавшие первоначально амфотерные катионы выпадают в осадок, который отделяют и отбрасывают. Центрифугат исследуют на анионы.

Первая аналитическая группа анионов

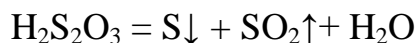


Эта группа объединяет анионы слабых или малоустойчивых кислот.

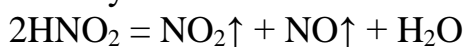
Сульфид-ион S^{2-} является анионом слабой сероводородной кислоты H_2S . Водные растворы солей, содержащих сульфид-ионы, имеют основную реакцию среды ($pH > 10$) и запах сероводорода.

Сульфит-ион SO_3^{2-} – анион нестойкой средней силы сернистой кислоты H_2SO_3 , которая в свободном состоянии неустойчива. Водные растворы солей, образованных катионами щелочных и щелочноземельных металлов, гидролизуются по аниону и имеют основную реакцию среды.

Тиосульфат-ион $S_2O_3^{2-}$ – анион неустойчивой тиосерной кислоты $H_2S_2O_3$, легко распадающейся:



Нитрит-ион NO_2^- является анионом слабой азотистой кислоты HNO_2 , которая в свободном состоянии неустойчива:



Ее соли более устойчивы, хорошо растворимы в воде, гидролизуются по аниону ($pH > 8$).

Карбонат- и гидрокарбонат-ионы (CO_3^{2-} и HCO_3^- соответственно) являются анионами слабой угольной кислоты H_2CO_3 . Водные растворы солей, содержащих карбонаты гидролизуются (pH 8-12).

При действии группового реагента на раствор, содержащий анионы первой группы (таблица 8), или сухое вещество (последнее предпочтительнее) выделяются летучие кислоты или продукты их распада, которые можно обнаружить по окраске или запаху, или по отношению к какому-либо реактиву.

Реакцию на сульфит-ион лучше проводить с твердым веществом или при нагревании раствора. Оксид серы (IV) чаще является восстановителем, обесцвечивая растворы I_2 и $KMnO_4$. Обнаружению сульфит-иона мешают тиосульфат- и сульфид-ионы, при подкислении образующие $SO_2\uparrow$ и $H_2S\uparrow$, также обесцвечивающие растворы I_2 и $KMnO_4$. Поэтому при анализе смеси анионов SO_3^{2-} -ион обнаруживают специфической реакцией с солью стронция.

Обнаружению тиосульфат-иона мешают сульфид- и сульфит-ионы, которые при совместном присутствии после подкисления раствора также образуют серу:



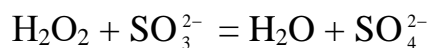
Оксид углерода (IV) обнаруживают по помутнению известковой или баритовой воды:



При пропускании больших количеств CO_2 осадок может раствориться.



Обнаружению CO_2 мешают SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, т. к. SO_2 , образующийся при подкислении раствора, содержащего SO_3^{2-} - и $S_2O_3^{2-}$ -ионы, дает с известковой и баритовой водой осадки $CaSO_3$ и $BaSO_3$. Поэтому необходимо предварительно окислить SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ до SO_4^{2-} -иона пероксидом водорода при нагревании в нейтральной среде:



По окислительно-восстановительным свойствам анионы первой аналитической группы можно разделить на:

- анионы-восстановители: S^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;
- анионы двойственной природы, которые в зависимости от условий могут быть как восстановителями, так и окислителями: SO_3^{2-} и NO_2^- ;
- анионы индифферентные: CO_3^{2-} и HCO_3^-

Таблица 8

**Отношение анионов первой группы к групповому реагенту
(2 моль/л HCl или 1 моль/л H₂SO₄)**

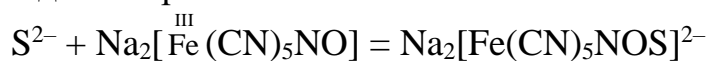
Анион	Уравнение реакции	Аналитический сигнал
S^{2-}	$\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}\uparrow$	Выделяется сероводород – бесцветный газ с запахом тухлых яиц
SO_3^{2-}	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	Выделяется оксид серы (IV) – бесцветный газ с резким запахом горящей серы
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{SO}_2\uparrow + \text{S}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	Одновременно выделяются оксид серы (IV) и сера, дающая помутнение раствора
CO_3^{2-} HCO_3^-	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	Выделяется с шипением бесцветный газ без запаха – оксид углерода (IV)
NO_2^-	$2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ = 2\text{HNO}_2 = \text{NO}\uparrow + \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO} + \text{O}_2 (\text{из воздуха}) = 2\text{NO}_2\uparrow$	Выделяется оксид азота (IV) – бурый газ с характерным резким запахом

Характерные реакции анионов первой группы

Сульфид-ион S^{2-}

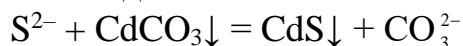
1. С разбавленными минеральными кислотами (групповым реагентом) (таблица 8).

2. С нитропруссидом натрия:



Методика: К 2-3 каплям анализируемого раствора, имеющего основную реакцию среды, добавляют 1-2 капли 1% раствора нитропрусида натрия, образуется красно-фиолетовое окрашивание.

3. Со взвесью карбоната кадмия.



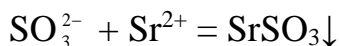
Эта реакция часто используется для отделения сульфид-ионов от сульфит-, тиосульфат- и сульфат-ионов. Пожелтение осадка указывает на присутствие сульфид-ионов. Осадок отделяют центрифугированием, 2-3 капли центрифугата переносят в другую пробирку и проверяют на полноту отделения сульфид-ионов, используя реакцию с нитропруссидом натрия. Если с нитропруссидом натрия возникает красно-фиолетовое окрашивание, то осаждение сульфид-ионов непол-

ное, и необходимо к раствору с осадком добавить еще 5-6 капель взвеси карбоната кадмия и снова тщательно взбалтывать. После этого снова проверить на полноту осаждения, используя тот же прием (не должно быть окрашивания с нитропруссидом натрия). Операцию повторяют, пока не добьются полноты осаждения сульфид-ионов.

Сульфит-ион SO_3^{2-}

1. С разбавленными минеральными кислотами (групповым реагентом) (таблица 8).

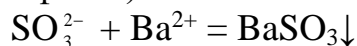
2. С солями стронция с образованием белого осадка, растворимого в кислотах. Реакция используется для обнаружения SO_3^{2-} - и отделения его от $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - ионов.



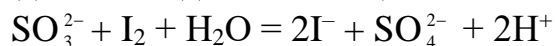
Методика: К 8-10 каплям анализируемого раствора добавляют 4-5 капель концентрированного раствора хлорида стронция, выпадает белый осадок, дают постоять 3 минуты, осадок отделяют центрифугированием, промывают до тех пор, пока промывные воды перестанут обесцвечивать разбавленный раствор перманганата калия. Промытый осадок обрабатывают 5-6 каплями 1 моль/дм³ HCl, выделяется SO_2 , о присутствии которого судят по посинению йодкрахмальной бумаги.



3. С солями бария с образованием белого осадка, растворимого в минеральных кислотах (отличие от сульфатов).



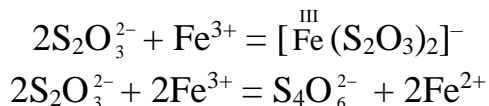
4. С раствором йода. Наблюдается обесцвечивание раствора.



Тиосульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

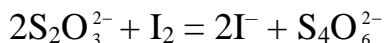
1. С разбавленными минеральными кислотами (групповым реагентом) (таблица 8).

2. С хлоридом железа (III) с образованием комплексного иона темно-фиолетового цвета, быстро исчезающего вследствие восстановления железа (III) до железа (II).

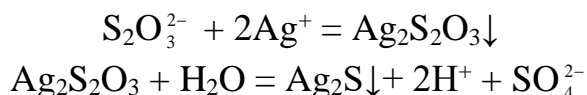


Реакция применяется для обнаружения тиосульфат-ионов в присутствии сульфит-ионов.

3. С раствором йода. Наблюдается обесцвечивание раствора.



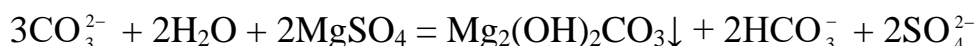
4. С раствором нитрата серебра с образованием белого осадка тиосульфата серебра, который быстро желтеет и чернеет вследствие образования сульфида серебра.



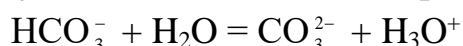
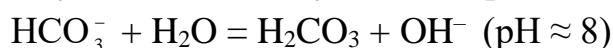
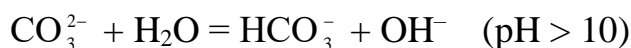
Карбонат- и гидрокарбонат-ионы CO_3^{2-} и HCO_3^-

1. С разбавленными минеральными кислотами (групповым реагентом) (таблица 8).

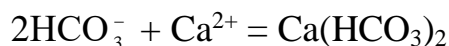
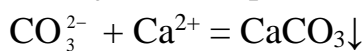
2. С насыщенным раствором сульфата магния с образованием белого осадка гидрокарбоната магния. Гидрокарбонат-ионы образуют осадок только при кипячении.



3. С фенолфталеином. Раствор карбоната (1:10) при прибавлении 1 капли раствора фенолфталеина окрашивается в малиновый цвет (отличие от гидрокарбонатов).



Обнаружение HCO_3^- - и CO_3^{2-} -ионов при совместном присутствии

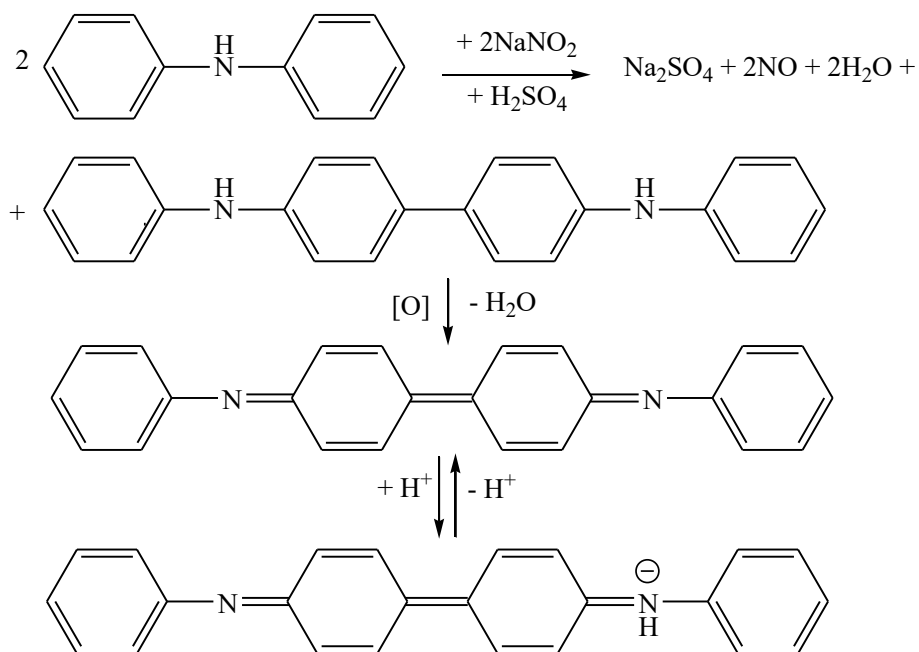


Методика: К 1 мл анализируемого раствора, содержащего HCO_3^- - и CO_3^{2-} - ионы, прибавляют избыток раствора хлорида кальция, осадок карбоната кальция отделяют центрифугированием и отбрасывают, центрифугат проверяют на полноту осаждения карбонат-ионов, если полнота осаждения достигнута, то добавляют водный раствор аммиака, появление белого осадка указывает на наличие гидрокарбонат-ионов.

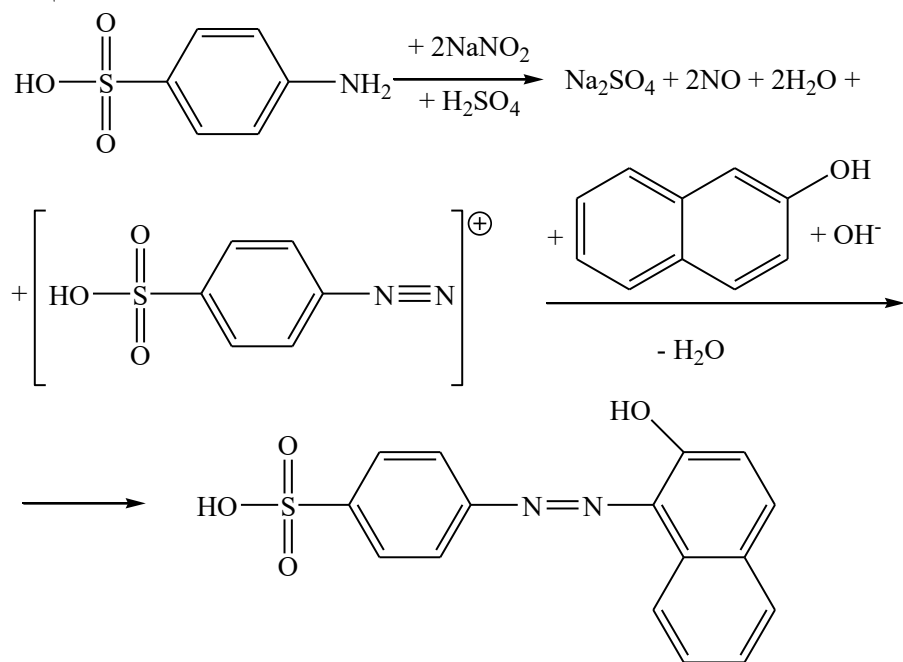
Нитрит-ион NO_2^-

1. С разбавленными минеральными кислотами (групповым реагентом) (таблица 8).

2. С дифениламином в среде концентрированной H_2SO_4 с образованием соединения синего цвета. Дифениламин окисляется нитрит-ионом в «дифенилбензидин фиолетовый»:



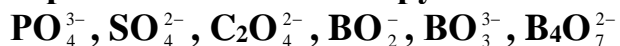
3. С реактивом Грисса (сульфаниловая кислота и щелочной раствор β -нафтола). Сульфаниловая кислота диазотируется азотистой кислотой, а образовавшаяся соль диазония сочетается с β -нафтолом с образованием азосоединения красного цвета.



Методика: К 1 капле исследуемого раствора, содержащего NO_2^- -ионы, разбавленного водой до 2-3 мл, добавляют несколько кристаллов сухого реактива Грисса. Появляется усиливающееся со временем красное окрашивание раствора.

Реакция специфична, позволяет обнаружить нитриты в присутствии нитратов, высокочувствительна.

Вторая аналитическая группа анионов



Вторая группа анионов объединяет анионы, образующие малорастворимые соединения с солями кальция и бария.

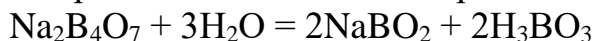
Ортофосфат-ион PO_4^{3-} является анионом ортофосфорной кислоты H_3PO_4 средней силы. Растворимы в воде лишь соли щелочных металлов, аммония и дигидрофосфаты щелочноземельных металлов.

Сульфат-ион SO_4^{2-} – анион сильной серной кислоты H_2SO_4 .

Оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ является анионом щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ средней силы.

Ортоборат-ион BO_3^{3-} – анион слабой ортоборной кислоты H_3BO_3 . В природе чаще встречаются соли тетраборной кислоты $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, например, тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура).

Метаборат- BO_2^- , ортоборат- BO_3^{3-} , тетраборат- $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ионы могут присутствовать в растворе одновременно вследствие гидролиза.

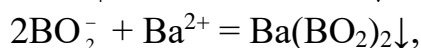
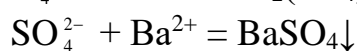
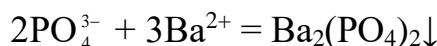


Водный раствор тетрабората натрия имеет основную реакцию среды ($\text{pH} = 10$).

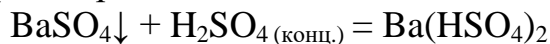
Отношение анионов второй группы к групповому реагенту

Групповой реагент – смесь равных объемов 1 моль/л растворов солей кальция и бария ($\text{pH} > 7$). Применяется с целью достижения полноты осаждения, так как одни анионы образуют наименее растворимые соли с катионами кальция, а другие – бария.

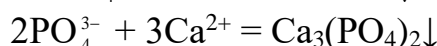
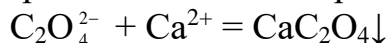
Фосфат-, сульфат- и борат-анионы образуют малорастворимые бариевые соли белого цвета



растворимые в разбавленных минеральных кислотах, за исключением BaSO_4 , который растворим только в концентрированной H_2SO_4 и, частично, в растворе трилона Б, а $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ растворим также в CH_3COOH .



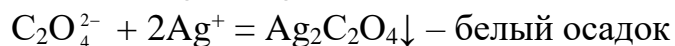
Оксалат- и фосфат-анионы образуют малорастворимые кальциевые соли белого цвета, растворимые в разбавленных минеральных кислотах.



Анионы второй группы не образуют летучих продуктов при действии разбавленных кислот (отличие от анионов первой группы).

Осадки, образованные этими анионами с AgNO_3 , растворимы в 2 моль/л HNO_3 (отличие от анионов третьей группы).

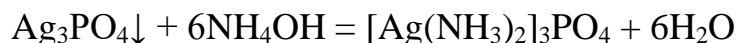
При действии на нейтральные растворы анионов второй аналитической группы раствором AgNO_3 образуются осадки, растворимые в HNO_3 и NH_4OH .



Сульфат-анион образует осадок только из концентрированных растворов



Пример уравнения реакции растворения серебряных солей в растворе аммиака:



Все анионы второй аналитической группы, кроме оксалат-иона, по окислительно-восстановительным свойствам являются индифферентными.

Характерные реакции анионов второй аналитической группы

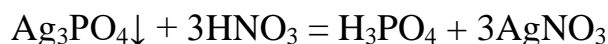
Ортофосфат-ион PO_4^{3-}

1. С групповым реагентом: смесь растворов $\text{BaCl}_2 + \text{CaCl}_2$

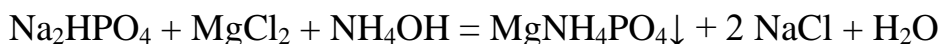
2. С нитратом серебра.



Методика: к раствору фосфата добавляют несколько капель раствора нитрата серебра, образуется желтый осадок, растворимый в разбавленной азотной кислоте и в растворе аммиака.

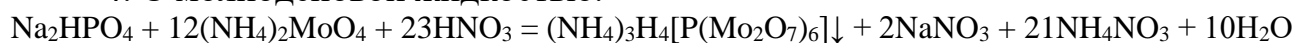


3. С магниезиальной смесью.



Методика: к 2-3 каплям раствора фосфата добавляют 2-3 капли раствора хлорида аммония, 2-3 капли раствора аммиака и 0,5 мл раствора хлорида магния, образуется белый кристаллический осадок, растворимый в разбавленных минеральных кислотах и уксусной кислоте.

4. С молибденовой жидкостью.



Методика: к 2-3 каплям раствора фосфата, подкисленного азотной кислотой, Добавляют 5-6 капель раствора молибдата аммония и нагревают. Раствор окрашивается в желтый цвет, затем выделяется желтый кристаллический осадок.

Сульфат-ион SO_4^{2-}

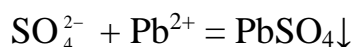
1. С групповым реактивом $\text{BaCl}_2 + \text{CaCl}_2$ или BaCl_2 .

Дробное открытие сульфат-иона проводят в кислой среде, что позволяет устранить мешающее влияние CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и др., и при кипячении исследуемого раствора с 6 моль/л HCl для удаления S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов, которые могут образовать элементную серу, осадок которой можно принять за осадок BaSO_4 . Осадок BaSO_4 способен образовывать изоморфные кристаллы с KMnO_4 и окрашиваться в розовый цвет (повышается специфичность реакции).

Методика: к 3-5 каплям испытуемого раствора добавляют равные объемы растворов перманганата калия, хлорида бария и хлороводородной кислоты и

энергично перемешивают 2-3 мин. Дают отстояться и, не отделяя осадка от раствора, добавляют 1-2 капли 3% раствора H_2O_2 , перемешивают и центрифугируют. Осадок должен остаться окрашенным в розовый цвет, а раствор над осадком обесцветиться.

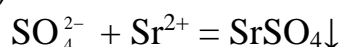
2. С ацетатом свинца.



Методика: к 2 мл раствора сульфата добавляют 0,5 мл разбавленной хлороводородной кислоты и 0,5 мл раствора ацетата свинца; образуется белый осадок, растворимый в насыщенном растворе ацетата аммония или гидроксида натрия.

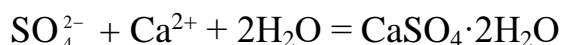


3. С солями стронция – образование белого осадка, нерастворимого в кислотах (отличие от сульфитов).



Методика: к 4-5 каплям анализируемого раствора добавляют 4-5 капель концентрированного раствора хлорида стронция, выпадает белый осадок.

4. С солями кальция – образование игольчатых кристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

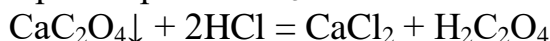


Методика: на предметное стекло наносят по капле анализируемого раствора и соли кальция, слегка подсушивают. Образовавшиеся кристаллы рассматривают под микроскопом.

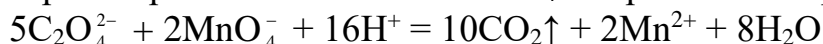
Оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

1. С групповым реагентом $\text{BaCl}_2 + \text{CaCl}_2$.

Белый кристаллический осадок CaC_2O_4 растворим в разбавленных минеральных кислотах, но не растворим в CH_3COOH .



2. С раствором перманганата калия KMnO_4 в сернокислой среде.



Методика: к 4-5 каплям анализируемого раствора, подкисленного 1 моль/л H_2SO_4 , добавляют 1-2 капли 0,002 моль/л раствора KMnO_4 , раствор нагревают до 60-70°C для ускорения реакции. О присутствии оксалат-анионов судят по обесцвечиванию раствора KMnO_4 .

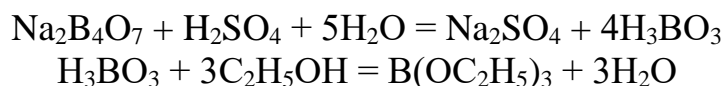
Для устранения мешающего влияния анионов-восстановителей других групп необходимо:

- анионы первой группы разрушить кипячением с 1 моль/л H_2SO_4 ;
- анионы третьей группы осадить действием группового реагента (AgNO_3 в присутствии 2 моль/л HNO_3).

Борат-ионы BO_2^- , BO_3^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$

1. С групповым реагентом $\text{BaCl}_2 + \text{CaCl}_2$.

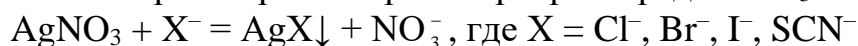
2. Реакция этерификации с этиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты.



Методика: 0,2 г борной кислоты (или тетрабората натрия) помещают в фарфоровую чашку. Для дробного открытия выпаривают досуха 1 мл испытуемого раствора в фарфоровой чашке, прибавляют 1 мл концентрированной серной кислоты, 3 мл этанола и перемешивают. При зажигании смесь горит пламенем, окаймленным зеленым цветом. Выполнению реакции мешают хлорид-, бромид-, иодид-ионы. Их удаляют выпариванием с серной кислотой до появления «белого дыма».

Третья аналитическая группа анионов Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-

Третья группа объединяет анионы, образующие малорастворимые в воде соединения с 1 моль/л раствором нитрата серебра в среде HNO_3 .



Свойства образующихся галогенидов серебра представлены в таблице 9. Хлорид-, бромид-, иодид-ионы являются анионами весьма сильных кислот HCl , HBr и HI соответственно, тиоцианат-ион – анион кислоты средней силы HSCN .

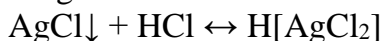
Анионы третьей группы не образуют летучих продуктов при действии разбавленных кислот (отличие от анионов первой группы) и образуют хорошо растворимые соли кальция и бария (отличие от анионов второй группы).

Таблица 9

Свойства галогенидов и тиоцианата серебра

Соединение серебра	Растворимость в водных растворах		
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (насыщ.)	NH_4OH (конц.)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
AgCl^* белый	$\text{AgCl}\downarrow + 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	$\text{AgCl}\downarrow + 2\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{AgCl}\downarrow + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaCl}$
AgBr бледно-желтый	–	$\text{AgBr}\downarrow + 2\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{AgBr}\downarrow + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaBr}$
AgI желтый	–	–	$\text{AgI}\downarrow + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaI}$
AgSCN^{**} белый	$\text{AgSCN}\downarrow + 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SCN} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	$\text{AgSCN}\downarrow + 2\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SCN} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{AgSCN}\downarrow + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaSCN}$

* – хлорид серебра AgCl растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте с образованием комплексного соединения, которое разрушается при разбавлении водой, при этом снова осаждается AgCl .



** – тиоцианат серебра AgSCN растворяется в избытке тиоцианат-ионов с образованием комплексного соединения:

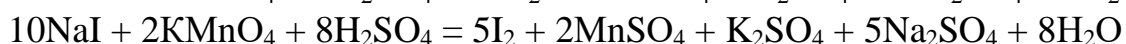
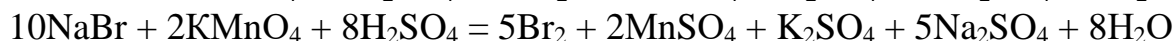
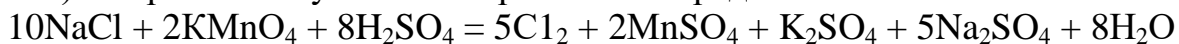


Окислительно-восстановительные свойства

Анионы третьей группы являются восстановителями, окисляясь чаще всего до молекулярных хлора, брома, йода, свободной синильной кислоты.

В химическом анализе используют восстановительные свойства анионов третьей группы по отношению к ряду реагентов:

1) к перманганату калия в сернокислой среде:



Аналитический сигнал: обесцвечивание раствора KMnO_4 . Реакции протекают с различной скоростью. Наиболее быстро и легко окисляются иодид-ионы ввиду наибольшей разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, затем бромид-ионы, в последнюю очередь медленно окисляются хлорид-ионы.

Для окисления хлорид-ионов необходимы жесткие условия – нагревание в присутствии 3 моль/л H_2SO_4 .

Методика обнаружения иодид- и бромид-ионов при совместном присутствии: к 3-4 каплям исследуемого раствора, подкисленного 1 моль/л H_2SO_4 , прибавляют 3-5 капель хлороформа, а затем по каплям 0,02 моль/л KMnO_4 . После каждой капли смесь энергично взбалтывают, дают отстояться и наблюдают окраску хлороформного слоя. Вначале хлороформ окрашивается от выделяющегося йода в розовато-фиолетовый цвет, который при дальнейшем добавлении перманганата калия обесцвечивается вследствие образования йодноватой кислоты. Только после этого начинается выделение брома, окрашивающего слой хлороформа в желто-бурый цвет.

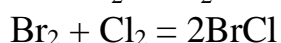
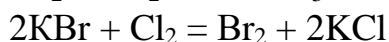
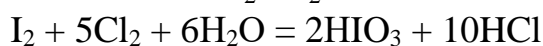
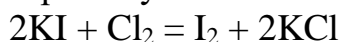
2) к дихромату калия в сернокислой среде:

Аналитический сигнал: изменение цвета раствора от оранжево-желтого до зеленого (Cr^{3+}) или красно-бурого (CrO_2Cl_2 – хлористый хромил).

Иодиды окисляются на холоду, бромиды – в присутствии 3 моль/л H_2SO_4 и только при нагревании. Действием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ можно открыть хлориды в присутствии бромидов и иодидов, т. к. при добавлении гидроксида натрия образовавшиеся элементы бром и йод обесцвечиваются:



3) к хлорной воде или хлорамину:



При совместном присутствии хлор вначале окисляет иодиды, а затем бромиды. Реакцию лучше проводить экстракционным способом в присутствии органического растворителя (CHCl_3 , CCl_4 , C_6H_6).

Методика: к 3-4 каплям исследуемого раствора прибавляют 3-5 капель хлороформа, а затем по каплям хлорную воду или раствор хлорамина. После каждой капли смесь энергично взбалтывают, дают отстояться и наблюдают окраску хлороформного слоя. Вначале хлороформ окрашивается от выделившегося йода в розовато-фиолетовый цвет, который при дальнейшем добавлении реагента исчезает, вследствие образования йодноватой кислоты. После этого начинается выделение брома, окрашивающего хлороформный слой в желто-бурый цвет, который дальше также обесцвечивается.

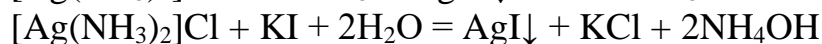
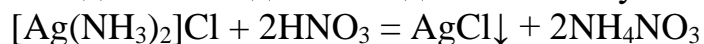
Характерные реакции

Хлорид-ион Cl^-

С групповым реагентом – раствором AgNO_3 .

Методика: к 2 каплям раствора, содержащего хлорид-ионы, прибавляют 1 каплю разбавленной HNO_3 и 3 капли раствора AgNO_3 . Наблюдаемый белый творожистый осадок растворим в NH_4OH и насыщенном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ делят на 2 части: к одной добавляют концентрированную HNO_3 до кислой реакции среды, к другой – концентрированный раствор KI . Наблюдают выпадение осадков или помутнение раствора.

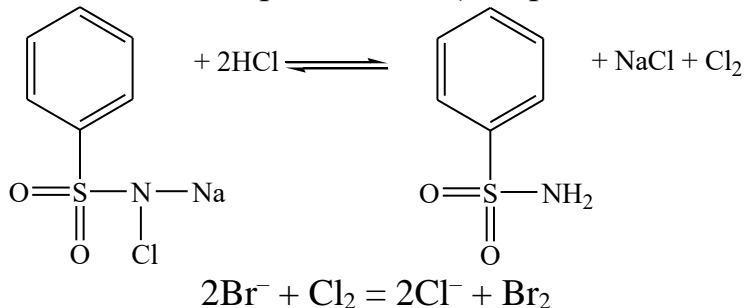


Бромид-ион Br^-

1. С групповым реагентом – раствором AgNO_3 .

Методика: к 2-3 каплям раствора бромида, подкисленного HNO_3 прибавляют 1-2 капли раствора нитрата серебра. Выпадает желтоватый творожистый осадок, трудно растворимый в водном растворе аммиака, нерастворимый в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

2. С хлорамином Б или хлорной водой (экстракционный способ).



Методика: к 2 каплям раствора, содержащего бромид-ион, прибавляют 2 капли разбавленной HCl , 3-5 капель хлороформа и 3-5 капли хлорамина, взбалтывают. Слой хлороформа окрашивается в желто-бурый цвет.

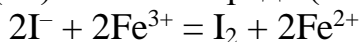
Иодид-ионы должны отсутствовать или их предварительно окисляют до йодноватой кислоты (см. реакции с хлорной водой или KMnO_4).

Иодид-ионы I^-

1. С групповым реагентом – раствором $AgNO_3$.

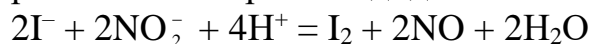
Методика: к 2 каплям раствора иодида, подкисленного азотной кислотой, добавляют 1-2 капли раствора нитрата серебра, образуется желтый творожистый осадок, нерастворимый в растворе аммиака и разбавленной HNO_3 .

2. С хлоридом железа (III) в кислой среде (экстракционный способ).



Методика: к 2-3 каплям раствора, содержащего иодид-ионы, прибавляют 1-2 капли разбавленной серной кислоты, 0,5 мл хлороформа, 2-3 капли раствора хлорида железа (III), энергично встряхивают. Хлороформный слой окрашивается в розовато-фиолетовый цвет. При добавлении раствора крахмала появляется синяя окраска. *Примечание:* обнаружению иодид-ионов с хлоридом железа (III) мешают тиоцианат- и ацетат-ионы.

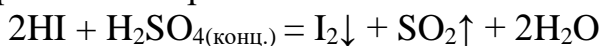
3. Нитритом натрия можно открыть иодид-ионы капельным методом:



Методика: на фильтровальную бумагу наносят последовательно по 1 капле растворов крахмала, 2 моль/дм³ CH_3COOH , иодида и KNO_2 . Наблюдают синее пятно или кольцо.

Реакция с нитритом натрия в кислой среде специфична и позволяет обнаружить иодид-ионы в присутствии хлорид-, бромид-, ацетат-ионов.

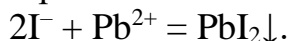
4. С концентрированной серной кислотой.



Методика: при нагревании 0,1 г вещества с 1 мл концентрированной H_2SO_4 выделяются фиолетовые пары иода.

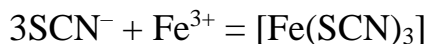
5. С хлорамином Б (хлорной водой) с выделением молекулярного йода.

6. С солями свинца (II) с образованием желтого осадка:



Тиоцианат-ион SCN^-

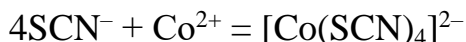
1. С солями железа (III) с образованием окрашенного комплексного соединения.



Методика: к 3-5 каплям испытуемого раствора прибавляют 1-2 капли соли железа (III), возникает кроваво-красное окрашивание.

Проведению реакции мешают ацетат-, фосфат-, арсенат-, фторид-, нитрит- и иодид-ионы.

2. С солями кобальта (II) (экстракционный способ) с образованием комплексного соединения.



Методика: к 1 капле соли кобальта (II) прибавляют 5-6 капель испытуемого раствора (концентрированного упариванием), 0,5 мл смеси амилового спирта с эфиром и встряхивают. Слой органического растворителя окрашивается в синий цвет.

Четвертая аналитическая группа анионов NO_3^- , CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO}^-$

Четвертая группа объединяет анионы, не имеющие группового реагента. Анионы этой группы не дают газообразных продуктов с разбавленными минеральными кислотами и не образуют осадки с растворами солей кальция, бария и серебра. Для CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$ ионов общим реагентом является хлорид железа (III).

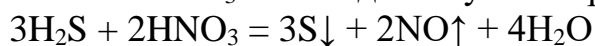
Нитрат-ион NO_3^- является анионом сильной азотной кислоты; ацетат- CH_3COO^- , бензоат- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ и салицилат $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO}^-$ ионы – анионы слабых органических кислот CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$. Соли щелочных металлов органических кислот в водных растворах гидролизуются и имеют основную реакцию среды (pH 8-10).

Окислительно-восстановительные свойства

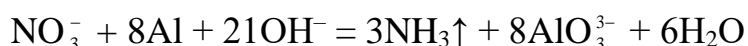
Нитрат-ион NO_3^- проявляет окислительные свойства. Они зависят от концентрации нитратов (азотной кислоты), реакции среды и активности восстановителя. Например, концентрированная HNO_3 взаимодействует с сульфидами и сероводородом с образованием оксида азота(IV).



Умеренно разбавленная HNO_3 взаимодействует с образованием NO:



Окислительная функция NO_3^- -иона используется для его дробного обнаружения с металлическим Zn или Al в сильно-основной среде – выделяется газообразный аммиак, обнаруживаемый по посинению влажной красной лакмусовой бумаги.



Методика: к 4-5 каплям раствора, содержащего нитрат-ионы, прибавляют 6-7 капель концентрированного раствора NaOH и немного металлического цинка или алюминия. Пробирку неплотно закрывают ватой, поверх которой помещают влажную красную лакмусовую бумагу и нагревают на водяной бане. Бумага синее. Открытию нитрат-ионов этой реакцией мешают NO_2^- , NH_4^+ , SCN^- и др.

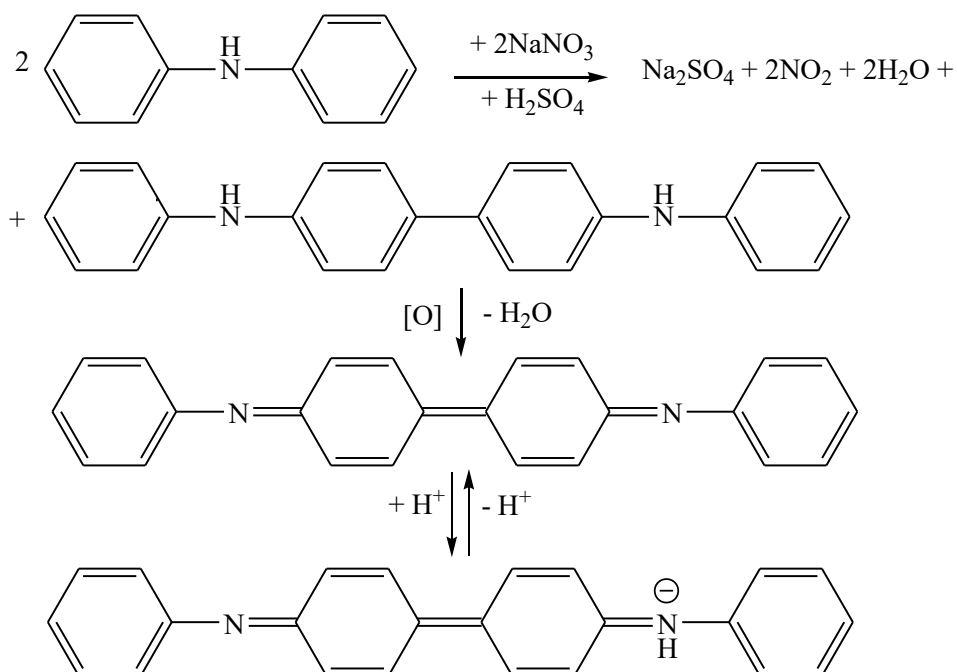
Анионы CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO}^-$ индифферентны по окислительно-восстановительным свойствам.

Характерные реакции

Нитрат-ион NO_3^-

1. С дифениламином в среде концентрированной H_2SO_4 .

Дифениламин окисляется азотной кислотой вначале в бесцветный N,N-дифенилбензидин, затем в «дифенилбензидин фиолетовый»:



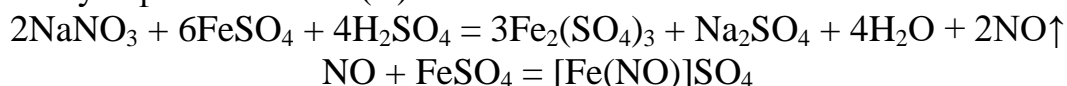
Методика: в сухую фарфоровую чашку (тигель) помещают кристаллик дифениламина, прибавляют несколько капель концентрированной H_2SO_4 и 1-2 капли раствора, содержащего нитрат-ион. Появляется интенсивная синяя окраска. Реакция чувствительна, но неспецифична. Мешают окислители – NO_2^- , Fe^{3+} , MnO_4^- и т.д. и восстановители – S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- и др.

2. С металлической медью в среде концентрированной H_2SO_4 .



Методика: к сухому веществу (0,002-0,005 г нитрата-иона) прибавляют по 2-3 капли воды и концентрированной серной кислоты, кусочек металлической меди и нагревают, выделяются бурые пары оксида азота (IV).

3. С сульфатом железа (II).



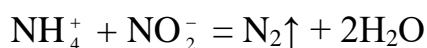
Методика: к 2 каплям испытуемого раствора нитрата на холоду прибавляют кристаллик FeSO_4 и осторожно по стенке пробирки концентрированную H_2SO_4 . Наблюдают коричневое кольцо вследствие образования сульфата нитрозожелеза (II) $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$. Мешают I^- , Br^- , а также анионы-окислители.

4. С раствором KMnO_4 в сернокислой среде. Наблюдают не исчезающую розовую окраску раствора (в отличие от NO_2^- -аниона, обесцвечивающего раствор KMnO_4).

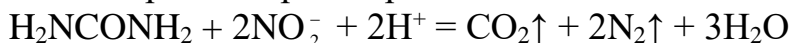
Обнаружению NO_3^- -иона реакциями с дифениламином и сульфатом железа (II) мешает присутствие NO_2^- -иона, поэтому необходимо знать способы разрушения нитрит-ионов.

Способы разрушения нитритов

1. Осторожное нагревание раствора с твердым хлоридом аммония (или сульфатом аммония).



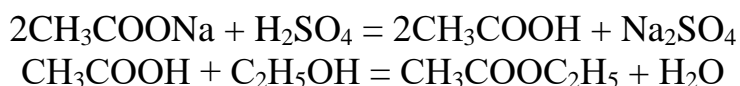
2. Осторожное нагревание раствора с мочевиной в кислой среде.



Методика: в 4-8 каплях исследуемого раствора растворяют 0,1 г мочевины, затем добавляют по каплям 1 моль/л раствор серной кислоты. Причем каждую следующую каплю добавляют после того, как закончится реакция с предыдущей каплей. Добавление раствора кислоты продолжают до прекращения выделения пузырьков газа.

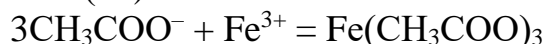
Ацетат-ион CH_3COO^-

1. Реакция этерификации с этиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты.



Методика: 2 мл раствора ацетата нагревают с равным количеством концентрированной серной кислоты и 0,5 мл 95% спирта; ощущается характерный запах этилацетата.

2. С хлоридом железа (III)

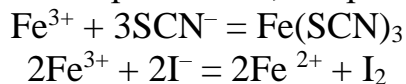


Методика: к нескольким каплям нейтрального исследуемого раствора прибавляют 1 каплю раствора хлорида железа (III). Получается красно-бурое окрашивание вследствие образования растворимой средней соли – ацетата железа (III), который:

- а) нерастворим в эфире и хлороформе (в отличие от тиоцианата железа (III));
- б) под действием 2 моль/л раствора хлороводородной кислоты изменяет окраску на бледно-желтую;
- в) при разбавлении водой и нагревании образуется осадок гидроксосоли красно-бурого цвета.



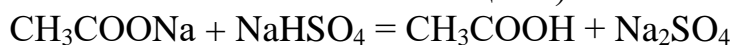
Выполнению реакции открытия ацетат-иона с хлоридом железа (III) мешают карбонат-, сульфид-, гексациано(II)феррат-, тиоцианат- и иодид-ионы, которые либо осаждаются солями железа (III), либо вступают в реакции окисления-восстановления или комплексообразования, например:



Мешающее влияние ионов должно быть устранено до того, как приступят к открытию ацетат-ионов хлоридом железа (III).

3. С твердым гидросульфатом натрия (калия).

Реакция выполняется «сухим» путем – порошковый анализ (предложен в 1918 г. русским ученым химиком Ф. М. Флавицким).



Методика: 1 мл испытуемого раствора выпаривают в фарфоровой чашке досуха, охлаждают, к сухому остатку добавляют 0,1-0,2 г сухого гидросульфата натрия (калия) и растирают пестиком. Выделяющуюся уксусную кислоту определяют органолептически (по запаху).

3. Решение задач на распознавание неорганических веществ способом попарного смешения

Хорошей школой развития логических рассуждений, аналитического подхода к фактам, умения обобщить их, принимать на основе этих обобщений определенные решения являются решение задач на распознавание веществ.

Эти задачи относятся к типу качественных задач, не требующих расчетов, но для решения таких задач необходимо глубокое знание теоретического материала, умение логически мыслить. Юные химики, обычно хорошо знакомые с описательной химией, знающие свойства и области применения веществ, часто испытывают трудности из-за отсутствия культуры химического мышления, из-за неумения найти нестандартные пути применения своих знаний. Решение качественных задач по определению веществ, находящихся в склянках без этикеток, предполагают проведение ряда оригинальных логических и практических операций, по результатам которых можно определить, какое вещество содержится в той или иной склянке.

Задачи на распознавание веществ часто включаются в химические олимпиады или являются конкурсными на вступительных экзаменах в вузы.

Характерной их особенностью является применение уже известных знаний в нестандартных условиях. Стандартными называют задачи, для которых есть определенный, разработанный путь решения. Нестандартные задачи не могут решены по готовой методике, они требуют более высокой мыслительной деятельности учащихся. Но провести четкую границу между стандартными и нестандартными задачами не представляется возможным. Стандартная задача превратится в нестандартную, если ее предложить учащимся, которые еще не владеют требующимися для решения способами и приемами. Учащиеся, по существу, должны заново открыть ее для себя.

Вот пример задачи, которая вначале кажется нестандартной, но превращается в стандартную при овладении приемом решения.

«В пяти пронумерованных пробирках находятся растворы хлорида бария, карбоната калия, соляной кислоты, серной кислоты, сульфата натрия. Как можно различить эти растворы, не используя дополнительные реактивы?»

Когда задачи такого типа были впервые предложены на олимпиадах, их можно было назвать нестандартными, т. к. они не могли быть решены по имеющимся шаблонам. А для многих школьников они остаются нестандартными, поскольку с алгоритмом решения подобных задач они не встречались.

Но со временем была разработана четкая методика решения таких задач – метод перекрестных взаимодействий (или попарных смешений). Появление такого метода в методической литературе, а точнее алгоритма решения подобных задач, превратило задачи этого типа в заурядные задачи для химических олимпиад (чаще для практического тура)¹.

Распознавание веществ способом попарных смешений сводится к следующим этапам.

¹ Такие задачи стали традиционными для практического тура областной олимпиады для учащихся 9 класса

Первым этапом решения является анализ условия задачи, представляющий собой составление плана действий по определению веществ и предполагаемые результаты. Для записи результатов рассуждений используется специальная таблица – *матрица* (таблица возможных взаимодействий), в которой обозначены формулы определяемых веществ по горизонтали и вертикали. В местах пересечения горизонтальных и вертикальных столбцов получается клеточка, в которую записываются предполагаемые результаты наблюдений при парном смешении указанных веществ. В этой графе указывается изменение цвета, запаха, а также знаками:

↑ – выделение газа; ↓ – образование осадка;
– – отсутствие видимых изменений.

В этой же клеточке можно записать формулы предполагаемых соединений.

Если по условию задачи возможно применение дополнительных реактивов, то результаты их применения лучше записать перед составлением таблицы. Этим число определяемых веществ в таблице будет сокращено. Результаты предварительных испытаний (цвет и прозрачность, среда исходных растворов, определяемая индикаторами), если это допускается по условию, наличие запаха также указываются перед составлением таблицы.

Таким образом, на первом этапе происходит:

- а) предварительное обсуждение отдельных реакций и внешних характеристик веществ,
- б) запись формул и предполагаемых результатов попарных реакций в таблицу эксперимента, проводимого «в уме».

Второй этап – это практический этап, это проведение эксперимента в соответствии с задуманным планом.

Пронумеровав пробирки (если это не сделано по условию), сливаем небольшие порции каждого раствора с другими растворами и отмечаем во *второй* таблице (таблице реального эксперимента) результаты этих взаимодействий.

В целях экономии реактивов и безопасности эксперимента можно проводить исследование с каплями анализируемых растворов, выполняя реакции на предметном стекле или любом куске стекла небольших размеров. Для этого исследуемые растворы берут стеклянными трубками с оттянутыми кончиками – капельными пипетками. Нанеся на стеклянную пластинку разными пипетками (или одной пипеткой, но с обязательной промывкой дистиллированной водой) капли растворов, их соединяют стеклянной палочкой и перемешивают. Для лучшего рассмотрения результата взаимодействия под пластину можно подкладывать листки белой или черной бумаги (фон), в зависимости от цвета предполагаемого раствора или осадка. После каждого взятия пробы пипетками и смешивания капель палочками, пипетки и другую использованную посуду необходимо тщательно промывать во избежание загрязнения реактивов и искажения результатов исследования.

Третий этап решения задачи – анализ результатов реакции и соотнесение их с конкретными веществами. Суть его заключается в сравнении двух таблиц – мысленных рассуждений и реального эксперимента. Если для двух веществ по-

лучаются одинаковые результаты, их можно будет идентифицировать с помощью уже распознанных веществ или по каким-либо другим аналитическим признакам, по дополнительным условиям, содержащимся в тексте задания.

Необходимо подчеркнуть, что предполагаемый результат и реальный не всегда полностью совпадают, т. к. реальные реакции осуществляются при определенных концентрациях, температуре, освещении, избытке или недостатке одного из участников реакции, определенной кислотности или щелочности среды.

Например, при электрическом свете осадки хлорида и бромида серебра идентичны, различие в окраске становится более явным при естественном освещении. Мысленные рассуждения часто не учитывают многих мелочей. Недостаток химических знаний может привести к неверным ожидаемым результатам, которые будут противоречить реальному эксперименту. Таких примеров может быть много. Так бромная вода прекрасно обесцвечивается растворами карбоната натрия, силиката натрия, ацетата натрия (любой солью, которая при гидролизе дает щелочную среду), поскольку в щелочной среде молекулярный бром превращается в бромид- и гипобромид-ионы. Образование осадка Ag_3PO_4 не происходит в сильноокислой среде, т. к. сама кислота не дает этой реакции из-за того, что нерастворимый фосфат серебра сразу же превращается в растворимые гидрофосфат и дигидрофосфат серебра. Глицерин образует комплекс ярко-синего цвета с $\text{Cu}(\text{OH})_2$, но не образует с основной солью $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, которая образуется, если нет избытка щелочи. При добавлении к раствору сульфата меди (II) раствора аммиака слабой концентрации вместо ожидаемого осадка гидроксида меди (II) голубого цвета получается голубовато-зеленый осадок сульфата гидроксо-меди(II) $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$. При приливании избытка раствора аммиака вместо ожидаемого опять осадка гидроксида меди (II) получается раствор ярко-синего цвета. Это образовалось комплексное соединение сульфат тетраамминмеди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Таким образом, реальная ситуация не всегда согласуется с теоретическим прогнозом и результат таблицы-матрицы «идеала» и реальности иногда будут отличаться.

Для того, чтобы избежать подобных недоразумений, необходимо использовать всякую возможность отработке эксперимента на практике. И при несовпадении результата с предполагаемым обязательно нужно найти причину!

Четвертый этап решения задачи – это формулировка ответа задачи.

Рассмотрим решение подобных задач на конкретных примерах.

Пример 1. В пронумерованных склянках содержатся растворы следующих веществ: нитрата серебра, соляной кислоты, нитрата свинца, аммиака и гидроксида натрия. Не используя других реактивов, определите, в какой склянка раствор какого вещества находится.

Решение. Для решения задачи составим таблицу-матрицу, в которую будем заносить в соответствующие квадратики результаты предполагаемого взаимодействий веществ одних пробирок с другими:

1+2 – выпадает белый осадок;

1+3 – видимых изменений не наблюдается;

1+4 – в зависимости от порядка приливания растворов может выпасть осадок, растворяющийся в избытке реактива;

1+5 – выпадает осадок бурого цвета;

2+3 – выпадает осадок белого цвета;

2+4 – видимых изменений не наблюдается;

2+5 – видимых изменений не наблюдается;

3+4 – наблюдается помутнение;

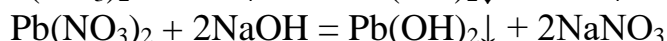
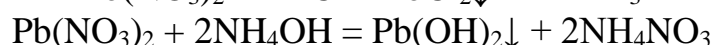
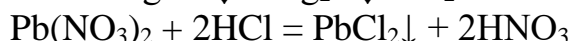
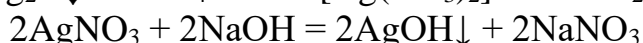
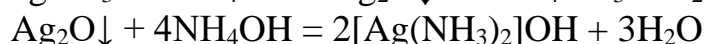
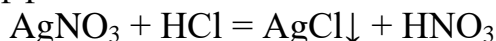
3+5 – выпадает белый осадок;

4+5 – видимых изменений не наблюдается.

По предварительным испытаниям можно распознать раствор аммиака – он пахнет «нашатырным спиртом», правильнее сказать, что нашатырный спирт пахнет аммиаком.

Вещества	AgNO ₃	HCl	Pb(NO ₃) ₂	NH ₄ OH	NaOH
AgNO ₃		AgCl↓ белый	–	осадок растворяется	Ag ₂ O↓ бурый
HCl	AgCl↓ белый		PbCl ₂ ↓ белый	–	–
Pb(NO ₃) ₂	–	PbCl ₂ ↓ белый		Pb(OH) ₂ ↓ помутнение	Pb(OH) ₂ ↓ белый
NH ₄ OH	осадок растворяется	–	Pb(OH) ₂ ↓ помутнение		–
NaOH	Ag ₂ O↓ бурый	–	Pb(OH) ₂ ↓ белый	–	

Далее запишем уравнения протекающих реакций, когда при сливании наблюдается видимый эффект:



Осадок гидроксида свинца (II) растворяется в избытке раствора гидроксида натрия:



Под какими бы номерами не находились растворы веществ в пробирках, логически обоснованным будет следующий ход распознавания:

1) первым по запаху определяется раствор аммиака;

2) раствор аммиака образует осадок; растворяющийся в избытке аммиака с нитратом серебра (определили AgNO₃) и помутнение с раствором Pb(NO₃)₂ (определили Pb(NO₃)₂);

3) раствор AgNO₃ образует бурый осадок с NaOH (определили раствор гидроксида натрия) и белый осадок с HCl (определили HCl).

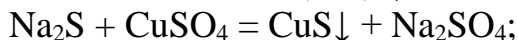
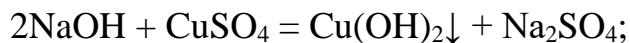
Пример 2. В пяти пробирках без этикеток находятся растворы гидроксида, сульфида, хлорида, иодида натрия и аммиака. Как определить эти вещества при помощи одного дополнительного реактива? Приведите примеры уравнений реакций.

Решение. Задача имеет несколько решений. Приводим два решения, действуя раствором медного купороса и раствором нитрата серебра.

Из предварительных испытаний по запаху можно определить раствор аммиака. Определение веществ по результатам испытаний не представляет трудности:

Реагент	Определяемые вещества				
	NaOH	Na ₂ S	NaCl	NaI	NH ₄ OH
CuSO ₄	Cu(OH) ₂ ↓ голубой	CuS↓ черный	–	CuI↓ + I ₂ раствор буреет	[Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ ярко-синий при избытке аммиака
AgNO ₃	Ag ₂ O↓ коричневый	Ag ₂ S↓ черный	AgCl↓ белый	AgI↓ желтый	образуется осадок, растворимый в избытке аммиака

Уравнения реакций:



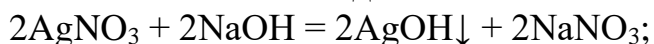
$\text{NaCl} + \text{CuSO}_4 \neq$ видимых изменений с разбавленными растворами не наблюдается;

$4\text{NaI} + 2\text{CuSO}_4 = 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ – содержимое буреет из-за выделения йода.

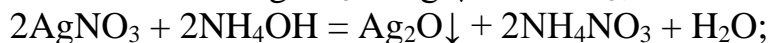
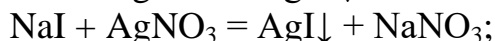
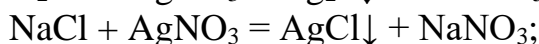
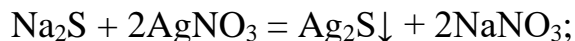
Вопреки предположениям учащихся выпадает осадок не CuI₂, а CuI. Иодид меди (I) – это вещество белого цвета с слегка розоватым оттенком, но образование молекулярного йода окрашивает смесь в бурый цвет, характерный для иодной воды.



получается растворимое комплексное соединение интенсивно-синего цвета;



гидроксид серебра распадается в момент образования уже при комнатной температуре;

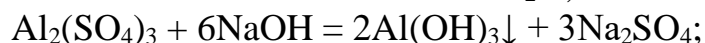
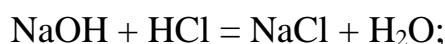


получается бесцветный раствор гидроксида диамминсеребра (I).

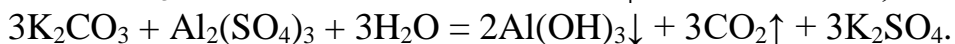
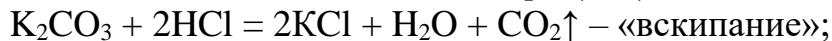
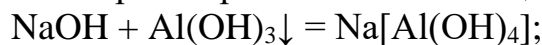
Пример 3. В четырех пробирках без надписей находятся водные растворы гидроксида натрия, соляной кислоты, поташа и сульфата алюминия. Предложите способ определения содержимого каждой пробирки без использования дополнительных реактивов.

Решение. Составим таблицу парных взаимодействий:

Вещества	NaOH	HCl	K ₂ CO ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	Общий результат наблюдений
NaOH		–	–	Al(OH) ₃ ↓ белый	1 осадок
HCl	–		CO ₂ ↑	–	1 газ
K ₂ CO ₃	–	CO ₂ ↑		Al(OH) ₃ ↓ белый + CO ₂ ↑	1 осадок и 2 газа
Al ₂ (SO ₄) ₃	Al(OH) ₃ ↓ белый	–	Al(OH) ₃ ↓ белый + CO ₂ ↑		2 осадка и 1 газ



осадок гидроксида алюминия растворяется в избытке щелочи:



Образующийся карбонат алюминия сразу подвергается полному и необратимому гидролизу, в результате чего образуется осадок гидроксида алюминия и выделяется углекислый газ.

Исходя из таблицы результатов по числу выпадающих осадков и выделяющихся газов можно определить все вещества.

Пример 4. В пяти пронумерованных пробирках находятся растворы следующих веществ: NaOH, Pb(NO₃)₂, Na₂SO₃, NaI, AgNO₃.

1) оценив внешний вид растворов, исключите наличие в них как минимум 5 катионов и 5 анионов (объясните свое решение);

2) не используя других реактивов, определите, какие вещества находятся в каждой пробирке;

3) напишите уравнения происходящих реакций².

Решение

1. В представленных на анализ растворах не могут присутствовать – следующие гидратированные катионы:

Fe³⁺ – растворы, содержащие катионы железа (III), имеют желтую или красно-бурую окраску;

Cu²⁺ – растворы, содержащие катионы меди (II), имеют голубую окраску;

Ni²⁺ – растворы, содержащие катионы никеля (II), имеют зеленую окраску;

Co²⁺ – растворы, содержащие катионы кобальта (II), имеют розово-фиолетовую окраску;

Cr³⁺ – растворы, содержащие катионы хрома (III), имеют зеленую или фиолетовую окраску;

– следующие анионы:

MnO₄[–] – растворы перманганатов окрашены в малиновый цвет;

² Данная задача была предложена на практическом туре областной олимпиады в 2007/2008 учебном году, автор задачи – старший преподаватель кафедры химии ВятГГУ А. Н. Васильева

MnO_4^{2-} – растворы манганатов окрашены в зеленый цвет;

CrO_4^{2-} – растворы хроматов окрашены в желтый цвет;

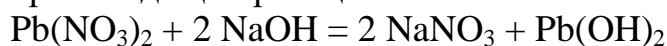
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – растворы дихроматов окрашены в оранжевый цвет;

$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ – растворы хромитов окрашены в изумрудно-зеленый цвет.

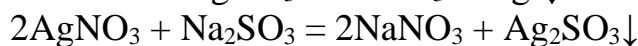
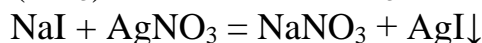
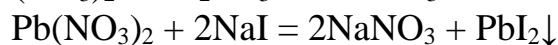
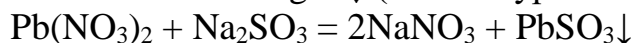
2. Составляем таблицу предполагаемых результатов смешений:

Вещества	NaOH	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Na_2SO_3	NaI	AgNO_3	Результаты смешений
NaOH		$\text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow$ белый, растворимый в избытке щелочи	–	–	$\text{Ag}_2\text{O}\downarrow$ темно-бурый	<u>2 осадка:</u> 1 белый и 1 темно-бурый
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow$ белый, растворимый в избытке щелочи		$\text{PbSO}_3\downarrow$ белый, растворимый в избытке сульфита	$\text{PbI}_2\downarrow$ желтый	–	<u>3 осадка:</u> 2 белых и 1 желтый
Na_2SO_3	–	$\text{PbSO}_3\downarrow$ белый		–	$\text{Ag}_2\text{SO}_3\downarrow$ белый	2 белых осадка
NaI	–	$\text{PbI}_2\downarrow$ желтый	–		$\text{AgI}\downarrow$ желтый	2 желтых осадка
AgNO_3	$\text{Ag}_2\text{O}\downarrow$ темно-бурый	–	$\text{Ag}_2\text{SO}_3\downarrow$ белый, растворимый в избытке сульфита	$\text{AgI}\downarrow$ желтый		<u>3 осадка:</u> 1 белый, 1 темно-бурый и 1 желтый

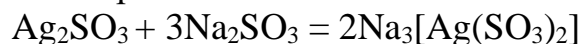
3. Уравнения происходящих реакций:



Осадок гидроксида свинца в силу своей амфотерности может раствориться в избытке щелочи:



Сульфит серебра способен к комплексообразованию и растворяется в избытке раствора сульфита натрия:



Смешиваем растворы попарно, результаты заносим в таблицу; сравнивая предполагаемые результаты с практическими, идентифицируем вещества.

Литература

1. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. М.: Химия, 1973.
2. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия: Учеб. для химико-технол. вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1988.
3. Бусев А. И., Ефимов И. П. Определения, понятия, термины в химии. М.: Просвещение, 1981.
4. Глинка Н. Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов. – 23-е изд., стереотипное / Под ред. В. А. Рабиновича. – Л.: Химия, 1983.
5. Исупов В. П. Качественный анализ в таблицах: Учеб. пособие по факультативному курсу качественного химического анализа для учащихся IX класса. – Киров: ХБЛ, 1998.
6. Исупов В. П. Решение качественных задач на распознавание неорганических веществ. – Киров: ЦДООШ, 2004.
7. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1993.
8. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Том 1. М.: Химия, 1976.
9. Мурашова В. И., Тананаева А. Н., Ховякова Р. Ф. Качественный химический дробный анализ. М.: Химия, 1976.
10. Некрасов Б. В. Основы общей химии: В 2 т. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Химия, 1973.
11. Основы аналитической химии. Под ред. акад. Ю. А. Золотова. Книга 1. М.: Высш. шк., 2004.
12. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под. ред. акад. Ю. А. Золотова. М.: Высш. шк., 2001.
13. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. Том 1. М.: Высш. шк., 1982.
14. Практикум по аналитической химии. Под ред. В. Д. Пономарева, Л. И. Ивановой. М.: Высш. шк., 1983.
15. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. Ч. I: Учебник. – М.: Изд-во МГУ, 1991.
16. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. Ч. II: Учебник. – М.: Изд-во МГУ, 1994.
17. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учеб. для студентов вузов, обучающихся по направлению и спец. «Химия». – М.: Высш. шк., 1997.
18. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). Общие теоретические основы. Качественный анализ. Учебник для вузов. Книга 1. М.: Высш. шк., 2001.
19. Химическая энциклопедия: В 5 т. / Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др. – М.: Сов. энцикл., 1988.