



Специализированный учебно-научный
центр (факультет) – школа-интернат
имени А.Н. Колмогорова Московского
государственного университета
имени М.В. Ломоносова

А.С. Сигеев

Курс аналитической химии

МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

МОСКВА, 2021

Научно-издательский центр «Луч»

УДК 373:543
ББК 24.4
С34

Сигеев А.С.

С34 Курс аналитической химии. Методическое пособие. – М: ООО «Луч», 2021. – 304 с. – 300 экз.

ISBN 978-5-87140-457-7

Настоящее пособие основано на опыте проведения практических занятий по аналитической химии для учащихся 10-х классов химико-биологического профиля СУНЦ МГУ и предназначено для учителей химии, планирующих проводить углубленную подготовку по аналитической химии с практическими работами.

В книге содержатся введение в качественный и количественный анализ, примеры лабораторных работ, вопросы и задания. Материал дополнен большим количеством цветных фотографий.

УДК 373:543
ББК 24.4

Рецензент.

Канд. хим. наук Е.А. Менделеева

Художественный редактор

А.С. Сигеев

Технический редактор

Н.И. Морозова

ISBN 978-5-87140-457-7

© А.С. Сигеев, 2021

© А.С. Сигеев, оформление, 2021

Основные понятия аналитической химии

Задачи аналитической химии

Аналитическая химия ориентирована на установление качественного и количественного состава исследуемых объектов. Ее задачи можно разделить на три группы.

Прежде всего, это контрольно-мониторинговые задачи, когда анализируется состав примесей в образце известного состава. Это может быть контроль чистоты продуктов и полупродуктов промышленного синтеза – фармацевтических препаратов, сплавов, полимеров. Также это может быть мониторинг состояния окружающей среды – атмосферы, воды. К этой же группе относятся задачи криминалистического анализа. Объединяет все эти задачи то, что мы точно знаем, что должно присутствовать в анализируемом веществе, а чего там быть не должно.

Вторая группа задач имеет дело с образцами неизвестного состава и строения. Это могут быть образцы минералов, природных вод, горных пород, биологических объектов. Иногда мы можем предполагать возможный состав образца, иногда нет. Часто подобный анализ требуется для историков или реставраторов – установление состава пигментов, сплавов, керамик и многое другое.

Третья группа задач относится к структурному анализу. Зачастую недостаточно установить элементный состав анализируемого объекта, необходимо еще и выяснить, какие именно соединения входят в состав объекта и в какой форме эти соединения в образце присутствуют. Чаще всего задача установления структуры вещества возникает в органической химии, где принципиально важной информацией является именно строение молекулы, а элементный состав образца достаточно малоинформативен. Но и в неорганической химии, особенно в материаловедении, крайне важно установление структуры материала. Так, в случае чугуна свойства материала будут сильно зависеть от того, в какой форме в нем находится углерод – в виде твердого раствора, графита или цементита Fe_3C . Также для материалов важен фазовый состав. Например, органические полимеры могут существовать в виде аморфной и кристаллической фаз, и их соотношение в образце может сильно влиять на механические и многие другие свойства. Установление точной структуры красящих веществ необходимо для проведения реставрации картин, их атрибутирования и проверки на подлинность.

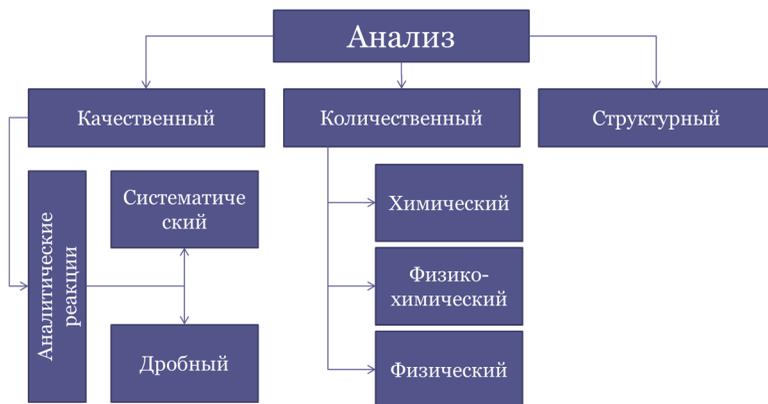


Рис. 1. Химический анализ

Методы в аналитической химии направлены на определение качественного состава образца – какие элементы в нем содержатся, количественного состава – сколько именно их там содержится, и структуры вещества или материала, в состав которого они входят (рис. 1).

Количественный анализ предполагает численное измерение параметра, связанного с определяемым веществом. Его методы делятся на химические, физико-химические и физические. Первые основаны на измерении количественных параметров химических реакций – массы выпавшего осадка, соотношения объемов прореагировавших растворов. Физико-химические предполагают предварительную подготовку образца для проведения измерений, например, оптической плотности раствора, связанной с концентрацией определяемого вещества. Физические методы не предполагают предварительной обработки и имеют дело с исходным образцом. Исследование спектра рентгеновской флуоресценции позволяет определить элементный состав любого образца без его разрушения, что позволяет анализировать уникальные объекты. Физические методы часто относят к неdestructивным.

Качественный анализ исходно был основан только на химических реакциях и иногда на качественных физических методах для определения наличия или отсутствия веществ в образце. Однако сейчас инструментарий химического анализа включает множество физических методов исследования, которые позволяют определять не только наличие элементов или веществ в образце, но и их количественное содержание.

Если при анализе пробу образца делят на несколько частей и анализируют каждую часть отдельно, то это называется *дробным методом*

анализа. Если проба не делится, а анализ проводится последовательно, то это *систематический анализ*.

Реакции и методы, которые используются в качественном анализе, называются *аналитическими реакциями* или *пробами*.

Аналитические реакции

Не любая химическая реакция может выступать в качестве аналитической. Для этого ей нужно удовлетворять ряду критериев.

Аналитическая реакция должна быть, прежде всего, воспроизводимой, то есть протекать с одинаковым результатом в достаточно широком диапазоне возможных условий проведения. Чем уже диапазон условий для протекания реакции, тем сложнее ее провести и тем менее однозначным будет результат: неизвестно, реакция не прошла из-за того, что в растворе нет определяемого вещества, или же из-за того, что, например, недостаточно точно выдержана температура проведения.

Аналитическая реакция должна давать интенсивный и ярко выраженный *аналитический сигнал* (рис. 2). Например, выпадение осадка сульфата бария происходит даже при малом содержании ионов бария в растворе. Выпадение осадка легко визуально зафиксировать, и реакция ионов бария с сульфат-ионами будет хорошей аналитической реакцией.

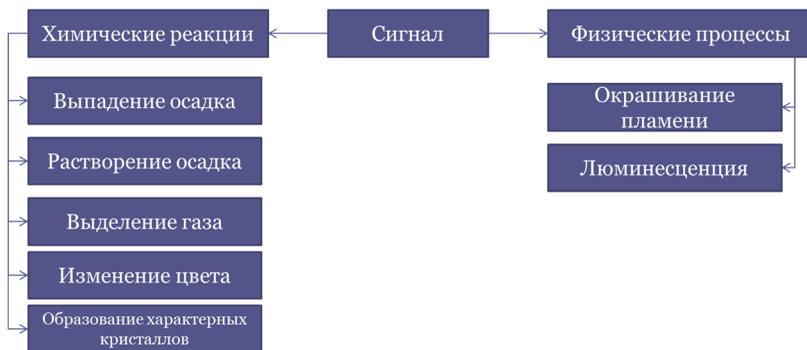


Рис. 2. Аналитический сигнал

Идеальная аналитическая реакция должна быть специфичной, то есть давать ярко выраженный уникальный аналитический сигнал в присутствии единственного иона. Например, добавление KSCN приводит к образованию красного окрашивания только в случае присутствия ионов Fe^{3+} в растворе. Хорошо известная реакция ионов бария с сульфат-ионом не является специфичной, поскольку белый осадок в аналогичных условиях образуют и другие ионы – стронция, кальция, свинца.

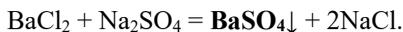
И наконец, желательно, чтобы обнаружение вещества с помощью аналитической реакции проходило вне зависимости от того, какие еще вещества присутствуют в растворе. Это возможно далеко не всегда. Уже упомянутая реакция $KSCN$ с ионами Fe^{3+} не проходит в присутствии фторид-ионов.

Поскольку идеальных аналитических реакций крайне мало, то в аналитической химии разрабатывают специальные схемы анализа, позволяющие определять ионы и вещества имеющимся набором методов.

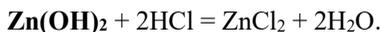
Аналитический сигнал

Аналитический сигнал – это изменение свойств пробы, которое мы можем зафиксировать тем или иным способом и которое однозначно связано с присутствием определяемого иона или вещества. В классическом качественном анализе к аналитическому сигналу относится изменение тех свойств, которые мы можем наблюдать непосредственно – выпадение и растворение осадка, выделение газа, изменение цвета.

Выпадение осадка:



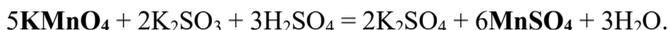
Растворение осадка:



Выделение газа:



Изменение цвета:



Важный момент – эти свойства изменяются качественно. Например, «нет осадка»/«есть осадок». На основании количества осадка мы можем оценить количество определяемого вещества в растворе, но те параметры, которые требуют количественного измерения, аналитическим сигналом в качественном анализе быть не могут. Так, поглощение бесцветного газа не может быть визуально зафиксировано и требует инструментальных измерений. Тепловые эффекты реакций связаны с количеством реагирующих веществ. В аналитической химии очень часто концентрации определяемых веществ малы, и тепловой эффект реакции невозможно зафиксировать без приборных измерений в силу его малости. Эти признаки не будут аналитическими сигналами.

Выпадающие осадки, особенно для малорастворимых соединений, могут иметь характерную форму и цвет кристаллов. Это можно увидеть под микроскопом. Такой метод носит название *микрорентгенокристаллографии*.

При добавлении сульфида натрия к раствору соли Cd^{2+} будет выпадать желтый осадок сульфида кадмия (рис. 3). Здесь аналитический сигнал включает два признака – изменение цвета с бесцветного на желтый и выпадение осадка.

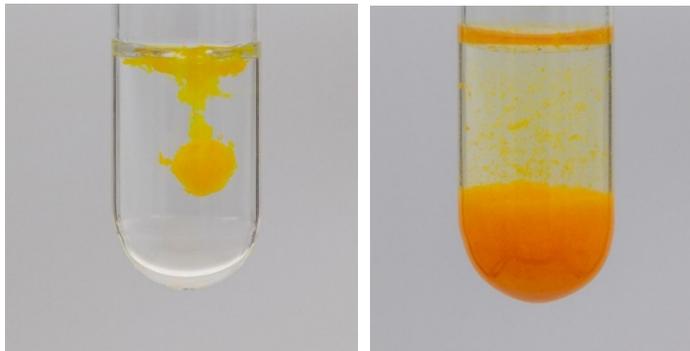


Рис. 3. Осаждение сульфида кадмия: $\text{CdCl}_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{CdS}\downarrow + 2\text{NaCl}$

Некоторые элементы при попадании в пламя могут окрашивать его в разные цвета (рис. 4). Этот метод называется *фотометрия пламени* и часто используется для обнаружения щелочных металлов. У этого метода есть две проблемы. Во-первых, исследуемое соединение должно быть достаточно летучим, чтобы в пламя попало достаточно ионов для того, чтобы его окрасить. Например, сульфаты бария или кальция окрашивать пламя не будут в силу своей малой летучести. Во-вторых, интенсивность окрашивания пламени у разных ионов разная. И в результате ион натрия, который присутствует везде и имеет очень интенсивное свечение в пламени, может мешать увидеть фиолетовое окрашивание от ионов калия.

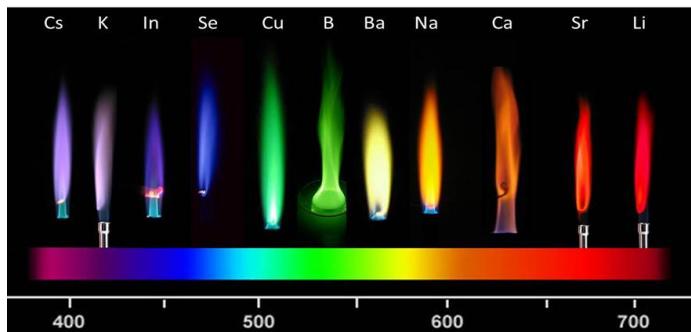


Рис. 4. Окрашивание пламени ионами различных элементов
<https://www.facebook.com/QualitativaInorgUfrj/posts/2026120900750305>

Чувствительность реакции

Важным параметром, характеризующим аналитическую реакцию, является ее *чувствительность*. Этот параметр показывает, насколько малые количества вещества можно обнаружить с помощью данной реакции. Численно чувствительность реакции обычно выражают в виде предела обнаружения – максимального объема раствора, в котором можно растворить, например, 1 грамм вещества и обнаружить его присутствие, или же минимальной концентрации вещества, например, в граммах на литр, при которой возможно его обнаружение.

Очевидно, что чувствительность зависит от того, насколько ярко выражен аналитический признак для данной реакции. Если мы наблюдаем выпадение осадка, то чем хуже он растворим, тем меньшие концентрации вещества мы можем обнаружить. Например, сульфат кальция – малорастворимое вещество, сульфат бария практически нерастворим. Поэтому при использовании реакции с сульфат-ионом будут «видимы» гораздо меньшие концентрации ионов бария, чем ионов кальция.

Реакции с выделением газа редко подходят для качественного анализа. Дело в том, что очень часто определяемые вещества и ионы находятся в растворе в низких концентрациях, и далеко не всегда выделение газа можно увидеть. Например, при малой концентрации карбоната натрия реакция с кислотой не будет приводить к визуальному выделению углекислого газа, поскольку он полностью растворится в воде. Поэтому подобные реакции используются для обнаружения лишь тогда, когда мы можем определить наличие газа как вещества (а не как пузырьков). Например, при обнаружении иона аммония происходит образование аммиака. Визуально выделение газа мы не можем заметить из-за его высокой растворимости. Но при нагревании раствора аммиак попадает в газовую фазу и может быть обнаружен с помощью влажной индикаторной бумаги.

Изменение цвета – важный признак, но тут нужно отметить два аспекта – интенсивность окраски и значимость ее изменения. Чем интенсивнее окрашивание, тем легче заметить изменение цвета и тем меньшие количества вещества можно обнаружить в растворе. Но важна еще и разница в цветах. Изменение цвета из голубого в черный заметить очень легко, а изменение от синего к голубому заметно гораздо хуже и может быть приписано не только аналитическому сигналу, но и простому разбавлению раствора.

Таким образом, *предел обнаружения* вещества или иона с помощью аналитической реакции зависит от интенсивности наблюдаемого аналитического сигнала и селективности реакции (рис. 5). Селективность

состоит в том, что другие ионы не должны мешать обнаружению нужного. Так, доказать наличие ионов кальция в присутствии ионов бария с помощью реакции с сульфат-ионом достаточно сложно. Они оба образуют осадки нерастворимых сульфатов, причем ион бария за счет меньшей растворимости сульфата делает это первым. Поэтому просто по факту образования осадка сказать ничего нельзя. Для решения этой задачи можно использовать методы микрокристаллоскопии или искать другие реакции, имеющие высокую селективность и чувствительность к ионам кальция именно в присутствии ионов бария.

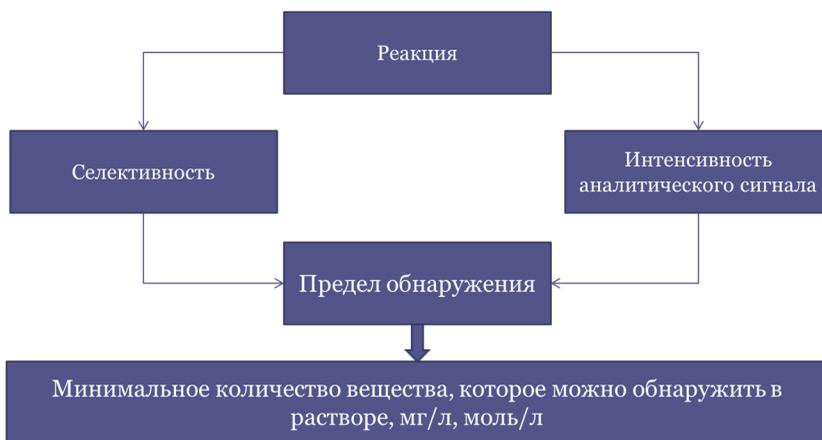


Рис. 5. Факторы, влияющие на предел обнаружения аналитической реакции

Типы аналитических реакций

Все аналитические реакции делятся на несколько типов (рис. 6). Это прежде всего *групповые* реакции, которые позволяют разделить сходные ионы или вещества на группы – например, имеющие нерастворимые сульфаты, нерастворимые карбонаты и так далее. Вторая группа – *селективные* реакции. Они дают характерные признаки с несколькими (от 2 до 4–5) веществами или ионами и используются, например, для анализа ионов внутри группы. И наконец, специфические реакции, позволяющие обнаружить одиночный ион или одно вещество. Например, специфической является реакция с красной кровяной солью, позволяющая обнаружить присутствие в растворе ионов Fe^{2+} за счет образования интенсивно окрашенного синего осадка.

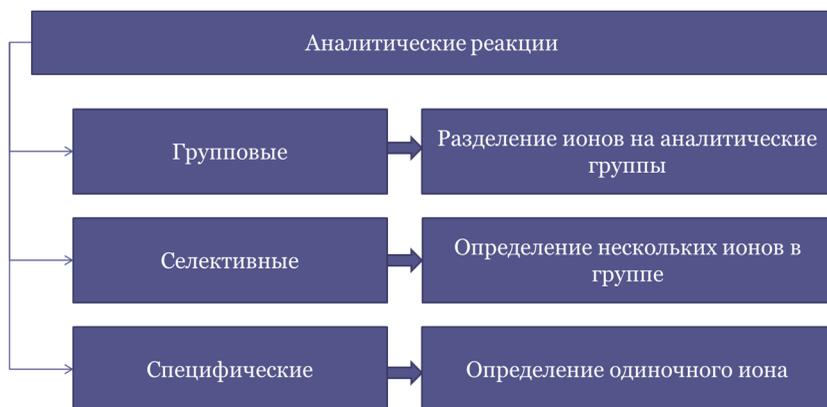


Рис. 6. Типы аналитических реакций

Поскольку специфические реакции достаточно редки, то в аналитической химии применяют групповой анализ. Он используется для решения двух задач. Если в растворе присутствует одиночный катион, то групповой анализ позволяет сузить область поиска. При анализе не нужно перебирать все известные реакции на катионы, а можно ограничить их круг теми, которые используются для группы данного катиона. Если же в растворе содержится смесь катионов или анионов, групповой анализ позволяет разделить их на отдельные группы, которые легче анализировать. И зачастую реакции, которые были неселективными относительно исходной смеси, становятся специфическими после разделения смеси на группы. Например, реакция с NaOH, которая в исходной смеси катионов приводила к образованию неинформативной смеси осадков, становится специфической для анализа смеси ионов Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} (образуется осадок с ионами свинца, растворяющийся в избытке щелочи).

Методы проведения реакций зависят от размера пробы (рис. 7). Обычно они делятся в зависимости от массы образца на макromетоды, полумикрометоды и микрометоды. В случае *макрометода* реакции проводятся в основном в пробирках с объемами раствора в 1–2 мл. Большие количества использовать не рекомендуется: это осложняет перемешивание, и результат реакции может быть хуже виден или вообще не получиться. В случае *полумикрометода* объемы растворов гораздо меньше, реакции проводят в микропробирках или на часовом стекле с каплями раствора. Реакции с образованием цветных осадков удобно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге. *Микрометод* предполагает очень малые количества пробы и чаще всего основан на микрокристаллоскопических реакциях.



Рис. 7. Методы проведения аналитических реакций
[\(https://pcgroup.ru/products/probirka-himicheskaya-1075/](https://pcgroup.ru/products/probirka-himicheskaya-1075/),
<https://pcgroup.ru/products/steklo-chasovoe-natrij-kalcievoie-300-3-0/>,
<https://pcgroup.ru/products/mikroskop-mikromed-s-11/>)

Капельный метод предполагает нанесение на фильтровальную бумагу капли исследуемого раствора и затем поверх нее – капли реагента (рис. 8). Чаще всего он используется для реакций с образованием цветных осадков или флуоресцирующих веществ. Он позволяет использовать очень маленькие количества растворов и имеет высокую чувствительность – осадок концентрируется в небольшом пространстве на белой бумаге, и его легко заметить даже при очень маленьких количествах.

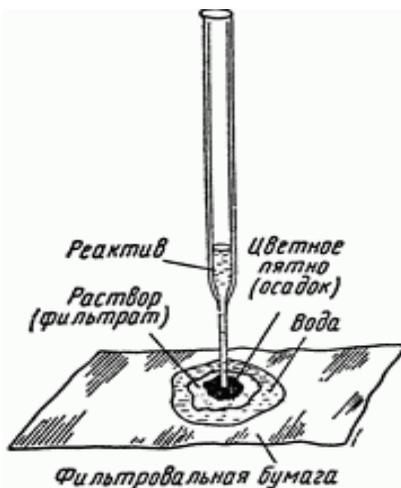


Рис. 8. Капельный анализ (http://scask.ru/b_book_a_chem1.php?id=52)

Микрористаллоскопический метод основан на исследовании формы и цвета образующихся кристаллов различных осадков (рис. 9). Он требует для обнаружения очень малых количеств вещества, его предел обнаружения, как правило, достаточно низок. Но он обычно сложен в исполнении – необходимо иметь большой опыт его использования, чтобы легко определять вещества по форме и цвету кристаллов.



Рис. 9. Кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ под микроскопом
(http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/03_analiticheskaya_khimiya_chast_II/4970)

Классический качественный анализ – в существенной степени эмпирическое действие. Если, скажем, в неорганическом синтезе аккуратное воспроизведение методики из книги с высокой вероятностью приведет к успеху, то в аналитическом практикуме обязательно нужно провести все реакции и вживую посмотреть на результат, прежде чем переходить к исследованию. В частности, вид осадка может очень сильно отличаться в зависимости от условий его получения. Например, хлорид серебра описывается как белый творожистый осадок. Но таким он будет только при высоких концентрациях ионов серебра и хлорид-ионов в растворе. Если ионов серебра в растворе мало, то он может выглядеть как обычный белый осадок без творожистой текстуры или просто как белая муть. Поэтому крайне важным является ведение лабораторного журнала, в котором должны быть тщательно записаны все наблюдения, которые в дальнейшем позволят легко повторить реакцию и распознать аналитический сигнал. Наблюдения обычно оформляются в виде таблицы (таблица 1).

Таблица 1. Пример оформления наблюдений в лабораторном журнале

Реакции обнаружения катионов II группы			
Реакции иона Ca^{2+}			
Реагент	Уравнение	Условия	Наблюдения
Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$.	Пробирка, подкисление уксусной кислотой.	Белый кристаллический осадок. Нерастворим в уксусной кислоте, растворим в соляной кислоте.

Разбор задач

Задача 1

Является ли аналитическим сигналом

1. Выпадение осадка при реакции карбоната натрия с хлоридом бария;
2. Ослабление цвета раствора при добавлении к раствору сульфата меди раствора сульфата натрия;
3. Охлаждение раствора при растворении нитрата аммония;
4. Нагревание раствора при реакции NaOH и серной кислоты;
5. Изменение цвета при реакции Cu^{2+} с сульфидом натрия?

1) Да, выпадение осадка – аналитический сигнал. 2) Нет, реакции не происходит, цвет ослабляется за счет разбавления раствора. 3–4) Нет, тепловые эффекты не являются качественным аналитическим сигналом, поскольку зависят от концентрации и в малых концентрациях не могут определяться без количественных измерений. 5) Да, цвет изменяется за счет реакции.

Задача 2

Предложите реакцию, в которой наблюдается не менее двух аналитических признаков.

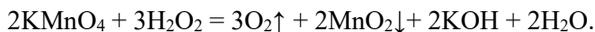
В такой реакции может происходить одновременно изменение цвета и выделение газа.

Например:



В этой реакции одновременно происходит изменение цвета от фиолетового перманганата к практически бесцветному иону Mn^{2+} и выделение кислорода.

Может наблюдаться и три аналитических сигнала:



Здесь происходит изменение цвета – фиолетовый перманганат переходит в коричневый диоксид марганца, выделяется кислород и выпадает осадок диоксида марганца.

Задача 3

Какие аналитические сигналы присутствуют в реакциях

1. $\text{Na}_2\text{S} + \text{ZnSO}_4$;
2. $\text{CaCO}_3 + \text{HCl}$;
3. $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4$;
4. $\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$?

$\text{Na}_2\text{S} + \text{ZnSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{ZnS}\downarrow$ – выпадение осадка нерастворимого сульфида цинка.

$\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ – растворение осадка карбоната кальция, выделение газа.

$\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ – растворение осадка CuO, изменение цвета из черного оксида меди в голубой Cu^{2+} .

$\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{S} = \text{FeS} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ – выпадение осадка FeS, изменение цвета с бледно-зеленого Fe^{2+} до черного сульфида железа.

Задача 4

Какие реакции относятся к специфическим?

1. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 = \text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl}$;
2. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaOH} = \text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{NaNO}_3$;
3. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{FeSO}_4 = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_2\text{SO}_4$;
4. Крахмал + I_2 ;
5. $\text{Na}_2\text{S} + \text{CuSO}_4 = \text{CuS} + \text{Na}_2\text{SO}_4$;
6. $\text{KSCN} + \text{FeCl}_3 = 3\text{KCl} + \text{Fe}(\text{SCN})_3$?

1) Нет, белый осадок с карбонатом дает много разных ионов – Mg^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} .

2) Нет, белый осадок с гидроксидом дает много ионов – Al^{3+} , Zn^{2+} .

3) Да, ярко-синий осадок, характерный только для этой реакции.

4) Да, синее окрашивание характерно только для иода.

5) Нет, черный осадок сульфида характерен для многих металлов – CoS, NiS, PbS.

6) Да, характерное ярко-красное окрашивание.

Задания

№ 1. Из приведенного списка реакций выберите те, которые имеют аналитические признаки.

1. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
3. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{K}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3$
5. $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{SO}_2 = \text{BaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{NaI} + \text{KNO}_3 = \text{KI} + \text{NaNO}_3$
7. $2\text{NaOH} + 2\text{NO}_2 = \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

№ 2. Из приведенного списка реакций выберите те, в которых есть не менее двух аналитических сигналов.

1. $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{NiCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3. $2\text{AlCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 6\text{NaCl} + 3\text{CO}_2$
4. $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
5. $\text{CdCl}_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{CdS} + 2\text{NaCl}$
6. $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{O}_2\uparrow + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$

№ 3. Предельное разбавление для реакции $\text{A}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ составляет $2,4 \cdot 10^6$ мл/мг, а для реакции $\text{A}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ $4,2 \cdot 10^4$ мл/мг. Ожидаемая концентрация определяемого вещества в образце воды составляет $\approx 10^{-6}$ г/л. Какую реакцию можно использовать для обнаружения иона A^{2+} ?

1. $\text{A}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
2. $\text{A}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
3. Обе.

Групповой анализ. Схемы анализа

Основной и наиболее широко распространенной задачей аналитической химии является анализ смесей. В качественном анализе неорганических соединений объектом исследования обычно являются растворы кислот, солей и оснований, т. е. электролитов.

Здесь надо отметить, что не всегда можно говорить о существовании конкретных веществ в растворах электролитов. Например, если мы возьмем смесь нитратов кобальта и никеля, сульфата меди и хлорида натрия, то в растворе не будет этих веществ, будут только отдельные ионы. А при упаривании раствора эти ионы будут соединяться в кристаллические решетки солей произвольно, и получится смесь нитратов, сульфатов и хлоридов всех указанных металлов. И говорить о наличии, скажем, нитрата кобальта в данном растворе некорректно, там будут ионы кобальта и нитрат-ионы, которые можно обнаружить.

Поэтому химический анализ растворов электролитов представляет собой обнаружение не соединений как таковых, а отдельных ионов – катионов и анионов. Это позволяет заметно упростить задачу и сосредоточиться на определении отдельно катионов и отдельно анионов.

Для анализа смеси ионов существует два подхода – систематический и дробный анализ.

Дробный анализ

Ключевая идея дробного анализа состоит в обнаружении ионов в смеси с помощью селективных или специфических реакций. Для этого исследуемый раствор разделяют на малые порции и используют специфические реагенты, которые будут давать аналитический сигнал – осадок, окрашивание и т.п. только с одним ионом из смеси (рис. 10). При этом возможно использование и селективных реагентов, если мы знаем, что в смеси присутствует только один ион из тех, с которыми данный реагент дает аналитический сигнал.

Предположим, что в смеси присутствуют ионы кобальта, кальция, меди и серебра. Для каждого из них можно подобрать специфическую реакцию, которая позволит доказать его наличие в смеси. Но так происходит далеко не всегда. Отнюдь не для всех ионов удастся подобрать свою специфическую реакцию с уникальным аналитическим сигналом, поэтому число ионов, которые можно обнаружить с помощью дробного анализа, ограничено.

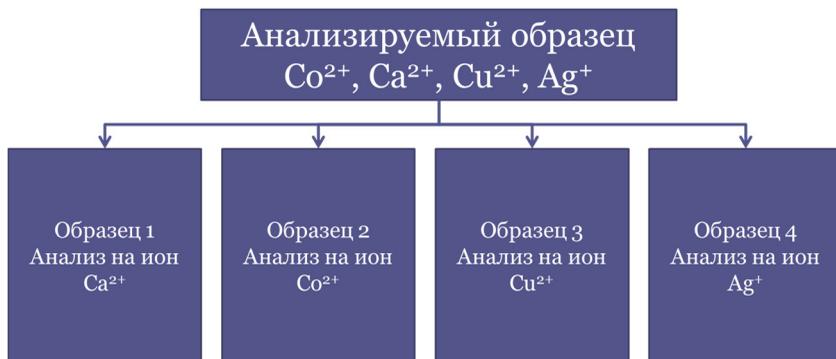


Рис. 10. Дробный анализ

Другой проблемой является то, что посторонние ионы могут мешать обнаружению целевого иона, особенно когда его концентрация меньше, чем мешающих. Например, ионы Fe^{3+} можно обнаружить с помощью раствора желтой кровяной соли по образованию синего осадка. Но ионы Cu^{2+} будут мешать реакции, поскольку дают с желтой кровяной солью коричневый осадок. И при одновременном присутствии ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} в растворе этот реагент не подойдет для обнаружения ионов железа (III), так как по образуемому черно-коричневому осадку нельзя однозначно судить о наличии или отсутствии ионов железа (III) в растворе.

Поэтому в дробном анализе при работе со сложными смесями осаждают (или иным образом удаляют) все ионы, кроме искомого, и уже в полученном растворе определяют наличие или отсутствие исследуемого иона. При этом нужно знать, какие ионы могут содержаться в смеси, чтобы выбрать метод осаждения. Это значительно усложняет анализ, особенно в случае многокомпонентных смесей. Поэтому дробный анализ обычно используется при работе с достаточно простыми смесями, в которых содержится от 2 до 5 ионов и заведомо известно, что именно там может встретиться. Если же состав смеси неизвестен и/или количество ионов в смеси большое, то при анализе такого образца необходимо прибегать к систематическому анализу.

Систематический анализ

Систематический анализ предполагает сначала выделение из анализируемого образца групп ионов, а затем определение ионов внутри выделенных групп (рис. 11). Для выделения групп ионов используются групповые реагенты. Группы ионов могут разделяться на подгруппы, и внутри

групп или подгрупп можно уже использовать селективные или специфические реагенты для определения конкретных ионов. Иначе говоря, при систематическом анализе ионы разделяют таким образом, чтобы мешающие обнаружению друг друга ионы оказались в разных группах, а затем проводят анализ групп ионов дробным методом.

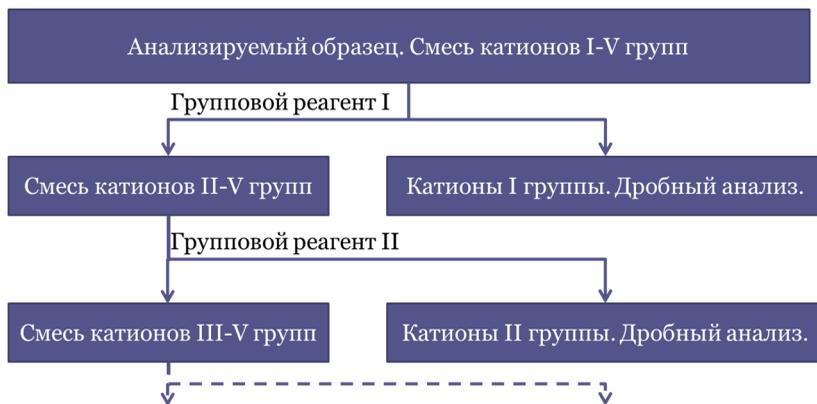


Рис. 11. Систематический анализ

Для разделения ионов на группы используется много разных методов – экстракционные, адсорбционные, электрохимические и другие, но основным все же является осаждение ионов в виде малорастворимых соединений.

Для систематического анализа смеси катионов в большинстве случаев используется следующая методика. К одной большой пробе добавляется последовательно несколько групповых реагентов, образующих осадки с группами катионов. Каждый из осадков отделяется и переводится в раствор для анализа катионов внутри группы.

Составление схемы для систематического анализа – задача крайне сложная. На настоящий момент существует три самых широко распространенных схемы для анализа смесей катионов – сероводородная, аммиачно-фосфатная и кислотнo-щелочная.

Сероводородная схема

Самая старая схема анализа – сероводородная (Таблица 2). Она была разработана еще Н.А. Меншуткиным. В качестве групповых реагентов в ней используются соляная кислота, сероводород, сульфид аммония и карбонат аммония. Катионы в этой схеме делятся на пять основных групп, и некоторые группы делятся дополнительно на подгруппы.

Групповой анализ. Схемы анализа

Таблица 2. Сероводородная схема анализа. Группы катионов

Группа	Групповой реагент	Под-группа	Катионы	Характеристика группы
I	нет	1	NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+	Дают осадок $\text{M}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)]_6$ с $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)]_6$.
		2	Li^+ , Na^+ , Mg^{2+}	Группового реагента не имеют.
II	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	-	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	Катионы осаждаются в виде нерастворимых карбонатов. Не осаждаются сульфидом аммония и сероводородом с образованием сульфидов.
III	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	1	Be^{2+} , Al^{3+} , Ti^{IV} , Cr^{3+} , Zr^{IV} , UO_2^{2+}	Осаждаются групповым реагентом сульфидом аммония в виде нерастворимых гидроксидов.
		2	Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}	Осаждаются групповым реагентом сульфидом аммония в виде нерастворимых сульфидов.
IV	H_2S	1	Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} , Tl^{3+}	Осаждаются групповым реагентом в виде нерастворимых сульфидов и не растворяются в растворе полисульфида аммония.
		2	Sn^{2+} , Sn^{IV} , As^{III} , As^{V} , Sb^{III} , Ge^{IV} , Au^{3+} , Ir^{IV} , Pt^{IV} , V^{V} , W^{VI} , Mo^{VI}	Осаждаются групповым реагентом в виде нерастворимых сульфидов и растворяются в растворе полисульфида аммония.
V	HCl	-	Ag^+ , Cu^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Au^+ , Tl^+ , Pt^{2+}	Осаждаются соляной кислотой в виде нерастворимых хлоридов.

Анализ смеси по этой схеме обычно начинается с определения в пробе ионов подгруппы I-1, поскольку далее в этой схеме анализа в качестве

реагента используются соли аммония. И хотя ионы I группы не имеют группового реагента и остаются после разделения в растворе, присутствие добавленного иона аммония не только не позволит определить его наличие в исходном растворе, но и будет мешать определению остальных ионов подгруппы, поскольку ион аммония имеет сходные с остальными ионами подгруппы специфические реакции. Со 2-й подгруппой I группы таких проблем не возникает.

Далее реагенты добавляются по порядку: $\text{HCl} - \text{H}_2\text{S} - (\text{NH}_4)_2\text{S} - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Ионы V группы дают нерастворимые хлориды и могут быть отделены в виде осадка. Сульфиды этих ионов тоже нерастворимы, но на момент добавления сульфид-ионов в пробу эти ионы должны быть уже отделены. Все остальные ионы в схеме анализа не дают осадка с соляной кислотой. Обратите внимание, что реагировать они могут, но осадка при этом не образуют.

Ионы IV группы образуют нерастворимые в кислотах сульфиды, и поэтому их можно осадить сероводородом. Если посмотреть на состав группы, то можно увидеть ряд ионов, которые в неорганической химии рассматриваются как образующие анионы – As^{V} , Ge^{IV} , V^{V} , W^{VI} , Mo^{VI} . Действительно, в растворах они реально присутствуют в виде анионов кислот – мышьяковой, германиевой, ванадиевой, молибденовой и вольфрамовой. Но растворимость сульфидов этих элементов настолько мала, что они осаждаются в этой форме даже из анионов и анализируются вместе с катионами. Поскольку в IV группе достаточно много ионов, она делится на две подгруппы по растворимости в полисульфиде аммония.

В III группу входят ионы, дающие сульфиды (или гидроксиды), растворимые в кислой среде, поэтому сероводородом они не осаждаются. Образование таких осадков происходит только в нейтральной или слабощелочной среде, поэтому часто к раствору добавляют буферный раствор с постоянной кислотностью среды.

II группа достаточно малочисленна. В нее попадают ионы щелочно-земельных металлов, кроме магния и бериллия. У этих ионов растворимы сульфиды и хлориды, но нерастворимы карбонаты.

I группа, как было сказано, группового реагента не имеет, и ионы, ее составляющие, остаются в растворе после осаждения II–V групп.

Сероводородная схема имеет ряд неудобств. Прежде всего, это неприятный запах сероводорода. Сульфиды часто образуют трудноотделимые аморфные и коллоидные осадки, что затрудняет разделение и удлиняет анализ. Поэтому были предложены другие схемы.

Аммиачно-фосфатная схема

В этой схеме катионы аналогично делятся на пять групп (Таблица 3).

Групповой анализ. Схемы анализа

Таблица 3. Аммиачно-фосфатная схема анализа. Группы катионов

Группа	Групповой реагент	Под-группа	Катионы	Характеристика группы
I	нет	-	NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Na^+	Группового реагента не имеют, хлориды, нитраты и фосфаты растворимы в воде.
II	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_3$ (водный)	а	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}	Фосфаты нерастворимы в воде и растворе аммиака, растворимы в уксусной кислоте.
		б	Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}	Фосфаты нерастворимы в воде, уксусной кислоте и растворе аммиака, растворимы в соляной кислоте.
III	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_3$ (водный)		Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}	Фосфаты нерастворимы в воде, но растворимы в избытке аммиака с образованием комплексных катионов.
IV	HNO_3 при кипячении	-	Sn^{2+} , Sn^{IV} , Sb^{III} , Sb^{V}	Окисляются до нерастворимых в воде метасурьмяной и метаоловянной кислот.
V	HCl	-	Ag^+ , Cu^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Au^+ , Tl^+ , Pt^{2+}	Осаждаются соляной кислотой в виде нерастворимых хлоридов.

Аммиачно-фосфатная схема анализа, хотя и использует меньше реагентов, несколько более сложная. Первоначально, как и в сероводородной, происходит осаждение нерастворимых хлоридов катионов V группы соляной кислотой. Эта группа одинакова во всех распространенных схемах группового анализа.

IV группа включает ионы, дающие нерастворимые гидроксиды кислотного типа в высших степенях окисления – это все производные олова и сурьмы. Групповым реагентом тут служит азотная кислота, она осаждает соединения олова и сурьмы из их солей в высших степенях окисления как кислота и окисляет низшие степени окисления – Sn^{2+} и Sb^{III} – до высших. Далее схема становится более запутанной – II группа катионов осаждается гидрофосфатом аммония в присутствии избытка аммиака. Ионы III группы тоже осаждаются гидрофосфатом аммония, но в избытке аммиака растворяются, отделяясь от II группы, и остаются в растворе вместе с I группой. Ионы II группы делятся на подгруппы по растворимости в кислотах. I и III группы ионов в этой схеме не разделяются, поскольку они не мешают определению друг друга, и анализируются дробным методом в общем растворе.

Кислотно-основная схема

Кислотно-основная схема – одна из самых простых и однозначных, и она будет использоваться далее. Здесь в качестве групповых реагентов, помимо стандартной соляной кислоты, используются серная кислота, щелочь и водный раствор аммиака (Как и в предыдущих случаях, в первую очередь в образце проводится предварительный анализ на присутствие катионов I группы (рис. 12), затем соляной кислотой осаждаются ионы II группы и отделяются в виде осадка. Здесь надо отметить, что хлорид свинца, в отличие от хлоридов других ионов той же группы, малорастворим и частично остается в растворе, а при содержании в малых концентрациях может вообще не осаждаться соляной кислотой и далее сопутствовать ионам III группы.

III группа ионов имеет нерастворимые сульфаты. При наличии в образце ионов свинца они будут осаждаться и с этой группой. Сульфат свинца имеет существенно меньшую растворимость, чем хлорид, поэтому те ионы свинца, которые остались после осаждения соляной кислотой при отделении II группы, будут осаждаться серной кислотой в виде сульфата. Таким образом, в этой классификации ионы свинца относятся одновременно и к II, и к III группам. Схожая проблема присутствует и в III группе – здесь аналогичной малой растворимостью обладает сульфат кальция. Но его растворимость можно понизить использованием избытка кислоты и добавлением этилового спирта. В случае II аналитической группы эти приемы неприменимы, поскольку будут повышать растворимость хлоридов.

Далее при обработке NaOH выпадает осадок гидроксидов катионов IV–VI групп, но гидроксосоединения катионов IV группы растворимы в избытке NaOH. Таким образом, получается раствор, содержащий ионы I и IV групп. Поскольку I группа не мешает обнаружению ионов IV группы,

то проводится дробный анализ раствора. Осадок состоит из гидроксосоединений V и VI групп. Поскольку гидроксосоединения VI группы дают прочные растворимые аммиачные комплексы с водным раствором аммиака, то они отделяются от осадка в виде раствора, а в осадке остаются катионы V группы.

Таблица 4). Катионы делятся на шесть групп.

Как и в предыдущих случаях, в первую очередь в образце проводится предварительный анализ на присутствие катионов I группы (рис. 12), затем соляной кислотой осаждаются ионы II группы и отделяются в виде осадка. Здесь надо отметить, что хлорид свинца, в отличие от хлоридов других ионов той же группы, малорастворим и частично остается в растворе, а при содержании в малых концентрациях может вообще не осаждаться соляной кислотой и далее сопутствовать ионам III группы.

III группа ионов имеет нерастворимые сульфаты. При наличии в образце ионов свинца они будут осаждаться и с этой группой. Сульфат свинца имеет существенно меньшую растворимость, чем хлорид, поэтому те ионы свинца, которые остались после осаждения соляной кислотой при отделении II группы, будут осаждаться серной кислотой в виде сульфата. Таким образом, в этой классификации ионы свинца относятся одновременно и к II, и к III группам. Схожая проблема присутствует и в III группе – здесь аналогичной малой растворимостью обладает сульфат кальция. Но его растворимость можно понизить использованием избытка кислоты и добавлением этилового спирта. В случае II аналитической группы эти приемы неприменимы, поскольку будут повышать растворимость хлоридов.

Далее при обработке NaOH выпадает осадок гидроксидов катионов IV–VI групп, но гидроксосоединения катионов IV группы растворимы в избытке NaOH. Таким образом, получается раствор, содержащий ионы I и IV групп. Поскольку I группа не мешает обнаружению ионов IV группы, то проводится дробный анализ раствора. Осадок состоит из гидроксосоединений V и VI групп. Поскольку гидроксосоединения VI группы дают прочные растворимые аммиачные комплексы с водным раствором аммиака, то они отделяются от осадка в виде раствора, а в осадке остаются катионы V группы.

Таблица 4. Кислотно-основная схема анализа. Группы катионов

Группа	Групповой реагент	Катионы	Характеристика группы
I	нет	NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Na^+ , Li^+	Группового реагента не имеют.

II	HCl	Ag ⁺ , Cu ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Pt ²⁺	Осаждаются соляной кислотой в виде нерастворимых хлоридов.
III	H ₂ SO ₄	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , (Pb ²⁺)	Образуют нерастворимые сульфаты. Поскольку сульфат кальция малорастворим, то для понижения его растворимости часто используют добавку спирта.
IV	NaOH	Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Sn ^{IV} , As ^{III} , As ^V	Эти ионы образуют амфотерные гидроксиды, растворимые в избытке NaOH
V	NaOH	Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Sb ^{III} , Sb ^V , Bi ³⁺	Эти ионы образуют гидроксиды, нерастворимые в избытке NaOH и в избытке водного раствора аммиака.
VI	NH ₃ водный	Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Hg ²⁺	Ионы образуют нерастворимые в воде и избытке щелочи гидроксиды, которые растворяются в избытке водного раствора аммиака за счет образования прочных аммиакатов.

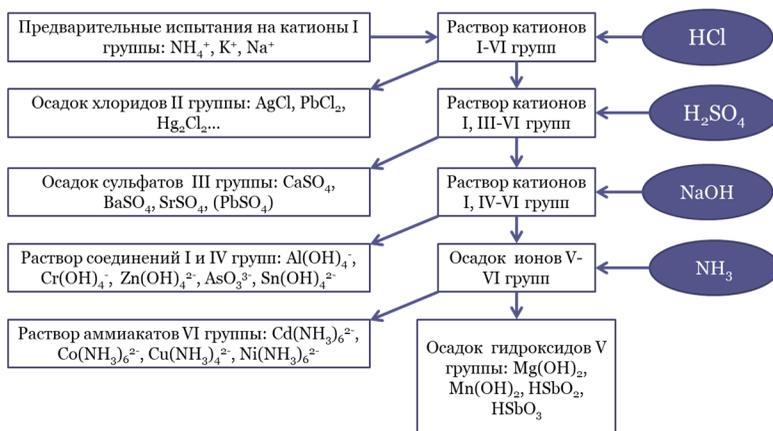


Рис. 12. Разделение смеси ионов с использованием кислотно-основной схемы

Все схемы систематического анализа рассчитаны на то, что мы не знаем, какие ионы могут быть в растворе. Однако предварительные знания о возможном составе образца могут позволить исключить отдельные ионы и даже группы ионов и упростить анализ образца. Часто для упрощения систематического анализа проводится предварительная оценка образца – определение цвета раствора, кислотности и ряда других признаков. Так, наличие окраски раствора позволяет предположить в нем возможное наличие ионов переходных металлов. Щелочная реакция раствора в отсутствие осадка позволяет сделать вывод об отсутствии V группы катионов и не проводить реакции для их отделения.

Групповой анализ анионов

Вторая часть систематического анализа – групповой анализ анионов. Он значительно проще, чем анализ катионов. Это связано, прежде всего, с совместимостью ионов в растворе – большинство солей металлов, отличных от щелочных, плохо растворимы, и если в растворе обнаружен, скажем, ион бария и в анализируемом образце отсутствует осадок, то можно с уверенностью говорить об отсутствии анионов сульфата, сульфита, карбоната, фосфата и ряда других. То есть, после анализа катионного состава образца достаточно часто можно исключить значительное количество анионов и свести задачу к дробному анализу. В случае, когда это невозможно, проводится систематический анализ образца на анионы.

Основная схема классификации анионов одна. В ней анионы делятся на три группы (Таблица 5).

Таблица 5. Групповая классификация анионов

Группа	Групповой реагент	Анионы	Характеристика группы
I	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , F^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CrO_4^{2-}	Бариевые соли нерастворимы. Для избежания образования кислых солей реакция проводится в слабощелочной среде.
II	AgNO_3	S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , IO_3^- , SCN^-	Серебряные соли нерастворимы, бариевые соли растворимы.
III	Нет	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Все соли растворимы.

В этой схеме (рис. 13) сначала производится предварительное определение анионов III группы – этому обычно не мешают анионы I–II групп, затем проводится выделение ионов I группы обработкой нитратом бария (если систематический анализ проводится в разных порциях образца, можно использовать более доступный хлорид бария), и наконец осаждение ионов II группы нитратом серебра.

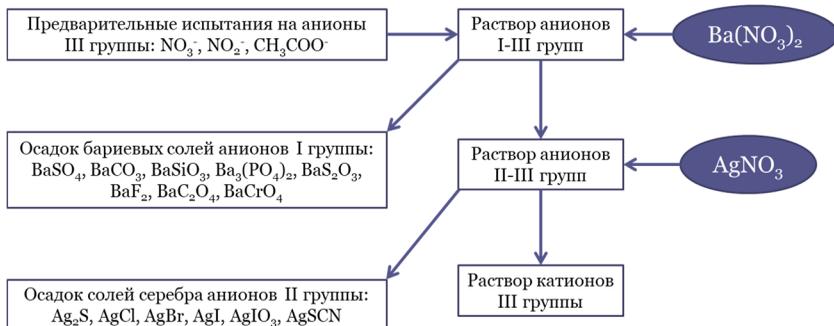


Рис. 13. Систематический анализ анионов

Таким образом, систематический анализ производится в случае, если состав образца неизвестен или слишком сложен для использования специфических реакций. Сначала проводится групповой анализ катионов, для чего можно использовать несколько схем анализа. Первым этапом группового анализа будет анализ на содержание катионов I группы, не имеющих группового реагента. Во всех схемах в нее входят ионы щелочных металлов и ион аммония. Это связано с тем, что все схемы основаны на применении групповых реагентов, содержащих ионы I группы. Предварительная оценка образца позволяет в ряде случаев исключить некоторые стадии систематического анализа.

Систематический анализ анионов проводится после определения катионов, что позволяет в ряде случаев исключить анионы или группы анионов из рассмотрения в силу несовместимости их в растворе с катионами.

Разбор задач

Задача 1

В результате систематического анализа образца было получено несколько растворов. Раствор 1 – K^+ , NH_4^+ , раствор 2 – Sn^{2+} , Cu^{2+} , раствор 3 – Pb^{2+} . Какая схема была использована для анализа?

Ионы калия и аммония во всех схемах относятся к первой группе – без группового реагента. Ионы свинца опять же во всех схемах относятся к одной и той же группе – с осаждением соляной кислотой. Значит, единственный критерий для определения схемы – раствор 2. Ионы Sn^{2+} , Cu^{2+} относятся к одной группе только в сероводородной схеме анализа. Значит, была использована она.

Задача 2

Исследуемый образец содержит ионы Ba^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ . Предложите порядок выполнения систематического анализа данного образца с помощью кислотно-основной схемы. Сколько образцов для анализа мы получим?

Рассмотрим принадлежность ионов к аналитическим группам. Ag^+ относится к II группе, Ba^{2+} относится к III группе, Fe^{2+} , Mg^{2+} к V группе, Cu^{2+} , Ni^{2+} к VI группе. Значит, для упрощения анализа можно исключить предварительное определение ионов I группы и отделение ионов IV группы. Схема будет выглядеть следующим образом:

– Обработка образца соляной кислотой с отделением ионов серебра. Это же будет специфической реакцией на ионы серебра, поскольку предполагается возможное наличие только одного из ионов V группы.

– Обработка образца раствором серной кислоты – в осадке ионы II группы, в растворе ионы V – VI групп.

– Обработка образца раствором NaOH, отделение осадка и затем обработка водным раствором аммиака. В растворе ионы VI группы, в осадке гидроксиды ионов V группы

Образцов для анализа – четыре.

Задача 3

Систематический анализ образца по кислотно-основной схеме показал присутствие в растворе ионов I и III аналитических групп. Осадок в образце отсутствует. Какие анионы могут присутствовать в образце?

Ионы I группы не ограничивают присутствие анионов в растворе – практически все их соли растворимы. В III группе присутствуют ионы Ba^{2+} и Pb^{2+} . Поскольку нам неизвестно, какие именно ионы из этой группы находятся в растворе, то можно рассмотреть разные варианты:

1) Наличие ионов Ba^{2+} (или других щелочноземельных металлов) – в этом случае отсутствует I аналитическая группа анионов, они дают нерастворимые соли с этими катионами.

2) Наличие ионов Pb^{2+} . В этой ситуации анионы I группы также давали бы осадок и должны отсутствовать в растворе. Однако ионы

свинца дают осадок и с анионами II аналитической группы. Сульфид свинца нерастворим, и сульфид-иона не будет. Хлорид-ион может присутствовать в малых концентрациях в силу некоторой растворимости хлорида свинца.

Таким образом, в растворе будет отсутствовать I группа катионов, а при наличии ионов свинца – и II группа, кроме незначительных концентраций хлорид-ионов. Наиболее вероятно наличие III группы катионов.

Задача 4

Образец был проанализирован с помощью кислотно-основной схемы. Было получено три образца, анализ которых показал следующее: 1 образец – Va^{2+} , Pb^{2+} , 2 образец – Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , 3 образец – Co^{2+} , Cd^{2+} . Правильно ли был проведен анализ? В каких образцах есть ошибки, если предположить, что их состав установлен правильно?

Поскольку образцы делятся по группам ионов, то для начала надо посмотреть их соответствие классификации в рамках кислотно-основной схемы.

1 образец. Ионы бария – III группа. Действительно, в ней могут присутствовать ионы свинца в качестве примеси. Однако отсутствие образца II группы с ионами свинца может говорить о том, что систематический анализ проведен неверно и осаждение соляной кислотой не проводилось. Но такая ситуация в принципе возможна, если ионов свинца в растворе очень мало. Так что, вероятно, все правильно.

2 образец. Ионы Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} находятся в разных аналитических группах. Значит, систематический анализ проведен неверно. Возможно, не хватило щелочи для растворения гидроксида цинка.

3 образец. Ошибок нет.

Анализ проведен некорректно – возможно, не отделялась II группа ионов, не разделены ионы IV и V групп, ошибка во 2-м образце.

Задания

№ 1. Какие реагенты используются в кислотно-основной схеме систематического анализа?

- | | |
|---------------|----------------------|
| 1. H_2SO_4 | 5. $NH_3 \cdot H_2O$ |
| 2. NaOH | 6. $(NH_4)_2S$ |
| 3. H_2S | 7. NaCl |
| 4. Na_2CO_3 | 8. HCl |

№ 2. Из приведенного списка выберите правильную последовательность использования групповых реагентов в кислотно-основной схеме

1. $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{S} - \text{NaCl}$
2. $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{NaOH} - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{NaOH} - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{NaOH} - \text{Na}_2\text{S}$
5. $\text{NaOH} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
6. $(\text{NH}_4)_2\text{S} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{NaOH}$
7. $\text{HCl} - \text{H}_2\text{S} - (\text{NH}_4)_2\text{S} - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

№ 3. В результате систематического анализа было получено несколько растворов. Раствор 1 – Pb^{2+} , раствор 2 – Ca^{2+} , Fe^{2+} , раствор 3 – Al^{3+} , Fe^{3+} . Какая схема была использована для анализа?

1. Сероводородная
2. Аммиачно-фосфатная
3. Кислотно-основная

№ 4. Исследуемый образец предположительно содержит ионы Cd^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} . Предложите схему систематического анализа данного образца с использованием кислотно-основной схемы. Сколько образцов для анализа будет получено после разделения?

№ 5. При разделении смеси катионов по кислотно-основной схеме было получено 4 образца, содержащие следующие ионы: образец 1 – Ca^{2+} , Ba^{2+} , образец 2 – Al^{3+} , Sn^{2+} , образец 3 – Mg^{2+} , Fe^{2+} , Bi^{3+} , образец 4 – Cd^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ . Правильно ли проведено разделение? Если нет, то на каком этапе допущена ошибка и какой образец неправильный – содержит ионы, которых там быть не должно?

№6. При разделении смеси катионов по сероводородной схеме было получено 4 образца, содержащие следующие ионы: образец 1 – Sr^{2+} , Ba^{2+} , образец 2 – Fe^{3+} , Fe^{2+} , образец 3 – Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , образец 4 – Sn^{2+} , Sb^{III} . Правильно ли проведено разделение? Если нет, то на каком этапе допущена ошибка и какой образец неправильный – содержит ионы, которых там быть не должно?

I Аналитическая группа катионов

К первой аналитической группе в кислотно-основной схеме анализа относятся катионы щелочных металлов – Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ – и ион аммония NH_4^+ . Общего группового реагента эти ионы не имеют, что отличает эту группу от всех остальных и является ее специфической чертой во всех схемах анализа.

Часто в этой группе выделяют две подгруппы (рис. 14). Первая подгруппа – это крупные катионы щелочных металлов: K^+ , Rb^+ , Cs^+ , – и ион аммония NH_4^+ . Они сходны по своим свойствам и имеют общие характерные реакции и групповые реагенты – $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, H_2PtCl_6 . Вторая подгруппа – Li^+ , Na^+ – группового реагента не имеет.

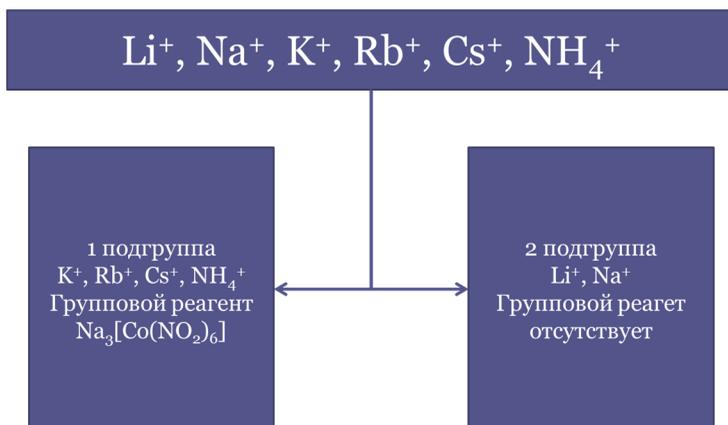


Рис. 14. I Аналитическая группа катионов

Анализ этой группы ионов имеет ряд специфических особенностей. Прежде всего, они не отделяются от раствора в ходе систематического анализа и остаются в растворе. При этом надо учитывать, что групповые реагенты, используемые в ходе систематического анализа, обычно содержат ионы первой группы. В кислотно-основной схеме это NaOH и водный раствор аммиака. Поэтому раствор, получаемый по окончании систематического анализа, содержит ионы I, VI групп и привнесенные в ходе анализа ионы натрия и аммония. И для получения корректных результатов необходимо проводить предварительный анализ пробы на ионы I группы, привносимые в ходе систематического разделения, в данном случае Na^+ и NH_4^+ , в отдельной пробе. Ситуацию упрощает то, что в большинстве случаев ионы II–VI групп не мешают определению ионов I группы.

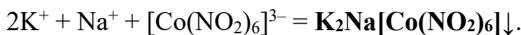
Вторая особенность состоит в том, что практически все соли катионов этой группы хорошо растворимы, и они образуют характерные соединения лишь с достаточно узким спектром реактивов. К сожалению, даже в этих случаях растворимость образующихся осадков довольно заметна, и поэтому предел обнаружения ионов I группы заметно выше, чем у остальных групп ионов. То есть, например, ионы кальция мы можем обнаружить в растворе в существенно более низкой концентрации, чем ионы калия.

Реакции катионов подгруппы калия:

K^+ , Rb^+ , Cs^+ и NH_4^+

Ионы этой группы очень сходны по химическим свойствам. Как уже говорилось выше, они имеют групповые реагенты, с которыми образуют осадки.

Самый распространенный реагент для обнаружения ионов этой подгруппы – гексанитрикокобальтат натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$. При добавлении его к раствору, содержащему ионы этой группы, образуется желтый осадок комплексной соли – $M_2Na[Co(NO_2)_6]$.



Состав осадка в реальности зависит от концентрации обнаруживаемых ионов, и если она достаточно высокая, могут образовываться трехзамещенные соли типа $(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$.

Главной проблемой является заметная растворимость образующихся осадков, поэтому эти реакции чаще проводят в микрокристаллоскопическом варианте (рис. 15).

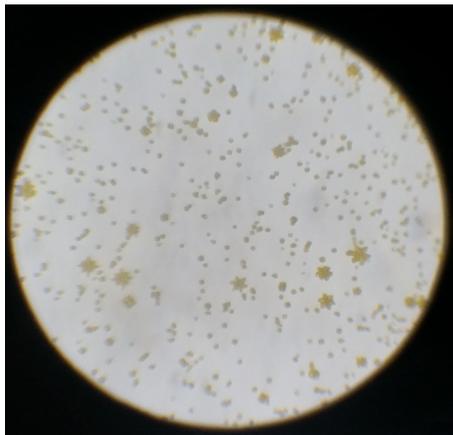
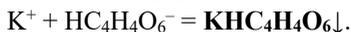


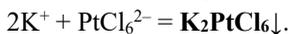
Рис. 15. Кристаллы $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ под микроскопом

Ионы калия и аммония образуют малорастворимые гидротартраты – кислые соли винной кислоты. Реакция проводится при добавлении к анализируемому раствору гидротартрата натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.



Гидротартраты рубидия и цезия более растворимы, и эта реакция непригодна для их обнаружения.

Еще один реагент, использующийся для обнаружения ионов этой группы – гексахлорплатиновая кислота. При ее добавлении образуются желтые кристаллические осадки гексахлорплатинатов.

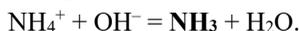


Растворимость гексахлорплатинатов падает от солей аммония к солям цезия.

Хотя эти ионы очень близки по химическим свойствам и образуют однопипные нерастворимые соединения, ион аммония все же обладает определенным набором свойств, позволяющих его легко отличить и определить в смеси этих катионов.

Обнаружение ионов NH_4^+

Специфической особенностью ионов аммония является в первую очередь то, что в щелочной среде соли аммония образуют аммиак.



Аммиак может быть обнаружен по запаху при наличии ионов аммония в растворе в относительно высоких концентрациях, или же по изменению цвета индикаторной бумаги. В последнем случае реакция проводится в специальной камере. Чаще всего для этого используются два часовых стекла – на нижнее наносится несколько капель исследуемого раствора и добавляется раствор щелочи, на верхнее приклеивается влажная индикаторная бумага, затем их закрывают нижнее, после чего нижнее стекло с исследуемым раствором слегка подогревается на водяной бане. Если количество образца достаточно, реакцию можно проводить в пробирке с большим объемом пробы.

Данная реакция очень чувствительна и позволяет обнаруживать ион аммония в концентрациях порядка 0,1 мкг/мл. Обнаружению аммиака по этому методу могут мешать летучие органические амины.

При действии на раствор, содержащий ионы аммония, реактива Несслера – щелочного раствора тетраиодмеркурата калия – выпадает желто-бурый осадок (рис. 16).

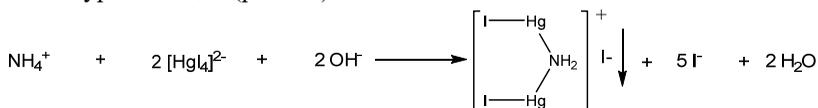




Рис. 16. Реакция с реактивом Несслера $K_2HgI_4 + KOH$

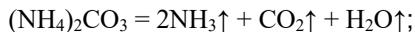
При малом содержании ионов аммония в растворе вместо образования осадка может наблюдаться лишь окрашивание раствора. Ионов, мешающих проведению этой реакции, нет, однако в ряде случаев могут возникать проблемы при идентификации данного аналитического сигнала. Надо напомнить, что обнаружение иона аммония проводится в обязательном порядке до систематического анализа, в исходном образце. И если он содержит ионы переходных металлов, дающих окрашенные гидроксиды, например, Fe^{3+} , то определение аммиака по этому методу становится проблематичным. Аналогичные сложности возникают при анализе интенсивно окрашенных растворов. Чтобы избежать этих проблем, реакцию можно проводить по аналогии с предыдущей на часовом стекле, только вместо индикаторной бумаги использовать фильтровальную бумагу, пропитанную реактивом Несслера. При ограниченном объеме образца реакцию также можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге.

Ион аммония также может быть обнаружен с помощью всех общих для этой группы реакций – с гексанитристокобальтатом натрия, с гидротартратом натрия и с гексахлорплатиновой кислотой, однако образующиеся осадки достаточно легко отличить от аналогичных калиевых солей – при действии на полученные осадки щелочи образуется аммиак, который легко идентифицировать.

Однако в обратную сторону это не работает, и аммиак мешает обнаружению крупных катионов щелочных металлов, поэтому перед их обнаружением крайне желательно соли аммония и аммиак из раствора удалить. Для этого может использоваться несколько методов.

Удаление солей аммония

Первый способ удаления солей аммония основан на их термическом разложении. Соли летучих кислот и аммония при нагревании разлагаются:



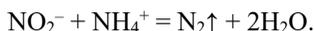
Однако в случае солей нелетучих кислот это происходит не всегда. Так сульфат аммония разлагается лишь частично с образованием устойчивого пиросульфата аммония.



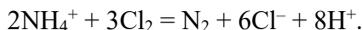
Фосфаты аммония разлагаются до конца, но эта реакция требует высоких температур ($>600^\circ\text{C}$) и не слишком удобна.

Второй способ предполагает использование летучести аммиака. К анализируемому раствору добавляется гидроксид или карбонат натрия или калия (в зависимости от того, какие именно ионы будут дальше обнаруживаться), и раствор нагревается до окончания выделения аммиака.

В отличие от других ионов группы, ион аммония может вступать в окислительно-восстановительные процессы в растворах и при этом полностью разлагаться. На этом основан третий метод удаления иона аммония из раствора. Для этого может использоваться реакция диспропорционирования – при взаимодействии с нитритом натрия в растворе образуется нитрит аммония, который разлагается уже при комнатной температуре.



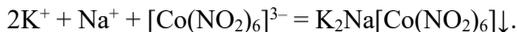
Также для удаления ионов аммония можно воспользоваться сильными окислителями – хлором, царской водкой, гипохлоритом натрия, хлорной известью и другими.



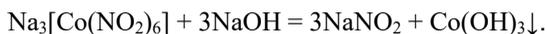
Обнаружение ионов K^+

Реакция с гексанитритокобальтатом натрия

При наличии в растворе ионов калия выпадает желтый мелкокристаллический осадок (рис. 17).



Реакция проводится в слабокислой или нейтральной среде. В сильно-кислой среде (растворах минеральных кислот – HCl , H_2SO_4) образующийся осадок растворим. В щелочной среде гексанитритокобальтат натрия не образует желтый осадок с солью калия, а сразу разлагается с выделением бурого осадка гидроксида кобальта (рис. 18).



Чувствительность реакции достаточно высокая. При необходимости ее увеличения часто применяется микрокристаллоскопия. Как уже говорилось ранее, микрокристаллоскопия основана на определении формы, цвета и

вида выпавших кристаллов под микроскопом. Реакция проводится на предметном стекле, и реакционная смесь часто дополнительно упаривается на водяной бане для повышения концентрации определяемых веществ.



Рис. 17. Осадок гексанитритокобальтата калия



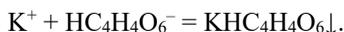
Рис. 18. Реакция гексанитритокобальтата натрия со щелочью

Основной проблемой микрокристаллоскопических реакций является неоднозначность результата. Форма кристаллов, выпадающих из раствора чистой соли, может заметно отличаться от формы кристаллов, полученных из раствора, содержащего несколько ионов. Так, присутствие ионов серебра или свинца приводит к выпадению солей состава $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$ и $KPb[Co(NO_2)_6]$. Они менее растворимы, чем калий-натриевая соль, и добавление этих ионов может повышать чувствительность реакции, но форма кристаллов у этих соединений другая. Если из раствора не полностью удалены соли аммония, то могут образовываться смешанные соли типа $(K, NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$, которые также имеют иную форму кристаллов.

Проведению реакции мешают ионы аммония (они должны быть предварительно удалены из раствора), рубидия и цезия.

Также создают проблемы сильные окислители и восстановители – иодид-ионы, сульфит-ионы, сульфиды и сероводород, перекись водорода. Они разрушают реагент.

Реакция с гидротартратом натрия



Реакция проводится в нейтральной или слабокислой среде. В щелочной образуется растворимая нейтральная соль, в кислой осадок растворяется с образованием винной кислоты. Гидротартрат калия заметно растворим, поэтому чувствительность реакции низкая, и с ее помощью можно открывать ион калия только в достаточно концентрированных растворах. Еще одним осложнением при проведении реакции является склонность гидротартрата калия к образованию пересыщенных растворов, в итоге осадок часто выпадает не сразу, а только после того, как раствор некоторое время постоит. При концентрациях иона калия, близких к пределу обнаружения, это время может составлять до суток. Определению ионов калия могут мешать ионы аммония, рубидия и цезия, также образующие малорастворимые гидротартраты.

Реакция с $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$

Реакция имеет относительно низкую чувствительность и проводится только в микрокристаллоскопическом варианте (Рис. 19). Характерным признаком является выпадение черных кубических кристаллов $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$.

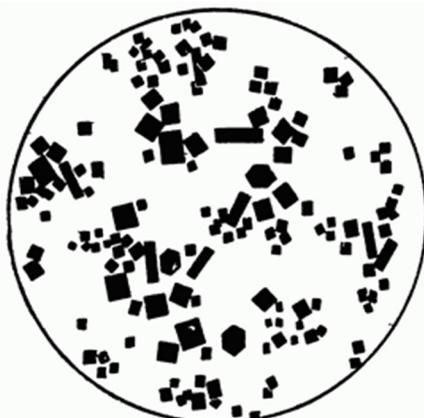
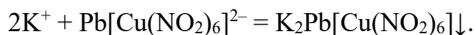


Рис. 19. $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ (http://scask.ru/b_book_a_chem1.php?id=83)

В пробирочном варианте реакция обычно не проводится, так как осадок выпадает медленно. Реакция проходит в нейтральной среде, определению, как обычно, мешают ионы аммония, рубидия и цезия, образующие аналогичные кристаллы, а также анионы, образующие нерастворимые соли с ионами меди и свинца – хлорид, сульфат, карбонат, фосфат, сульфид и другие.

Реакция с тетрафенилборатом натрия

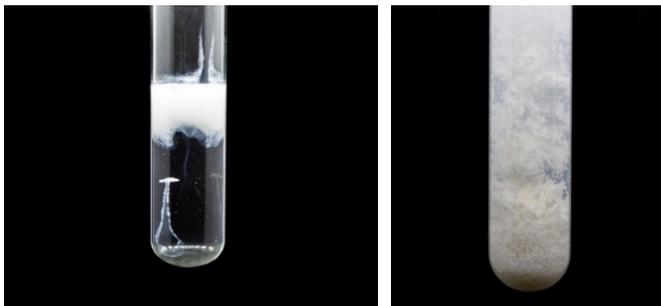
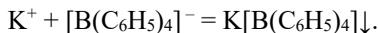


Рис. 20. Выпадение осадка тетрафенилбората калия

При добавлении тетрафенилбората натрия к раствору солей калия выпадает белый мелкокристаллический осадок тетрафенилбората калия (рис. 20).



Важной особенностью этой реакции является ее независимость от кислотности среды. Тетрафенилборат калия не растворим ни в щелочной среде, ни в разбавленных минеральных кислотах. При этом тетрафенилборат аммония также малорастворим в нейтральной среде, но не выпадает в щелочной. Поэтому использование этой реакции позволяет проводить определение ионов калия в растворе без предварительного удаления ионов аммония.

Обнаружение ионов Rb^+ и Cs^+

В принципе задача обнаружения ионов рубидия и цезия встречается достаточно редко в силу экзотичности данных ионов. Основная проблема состоит в том, что как эти ионы мешают обнаружению ионов калия и аммония, так и ионы калия и аммония будут мешать обнаружению цезия и рубидия. В подавляющем большинстве случаев ионы рубидия и цезия в образцах являются примесями к ионам калия, их влияние на обнаружение калия незначительно, и им можно пренебречь. Обратная задача существенно сложнее. Калий, как гораздо более распространенный элемент,

будет однозначно мешать, и удалить его существенно сложнее, чем ион аммония, поскольку калий очень близок по свойствам к цезию и рубидию.

Ионы рубидия и цезия можно отделить от ионов калия осаждением гексанитровисмутатом натрия с образованием желтого осадка.



Реакция протекает в слабокислой среде, которую можно создать добавлением уксусной кислоты.

Схема анализа смеси катионов подгруппы калия: K^+ , Rb^+ , Cs^+ и NH_4^+

Анализ смеси катионов проводится по следующей схеме (рис. 21). Первоначально определяется ион аммония при помощи щелочного разложения или с использованием реактива Несслера. Затем соли аммония удаляются термическим разложением или другими методами. Из оставшегося раствора осаждаются соли рубидия и цезия в виде нитровисмутатов. В растворе остается ион калия, который можно обнаружить любым из описанных методов.

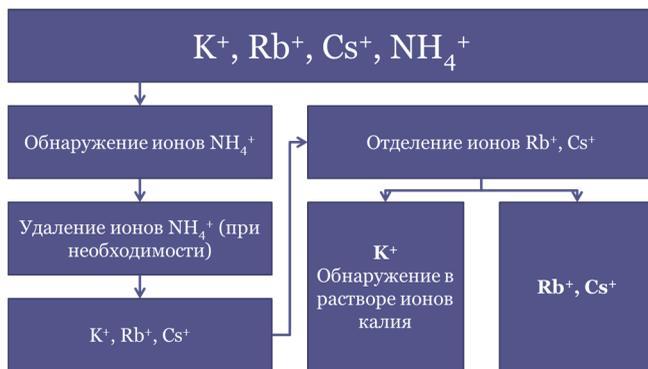


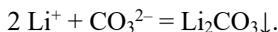
Рис. 21. Схема анализа катионов подгруппы калия

Реакции катионов подгруппы лития: Li^+ , Na^+

Обнаружение ионов Li^+

В отличие от остальных ионов I аналитической группы, ион лития образует ряд простых малорастворимых соединений.

При действии карбонатов на раствор, содержащий соли лития, выпадает осадок малорастворимого карбоната.



Карбонат лития выпадает в щелочной среде. Помимо карбоната натрия, для осаждения можно использовать карбонат калия, что позволяет избежать внесения ионов натрия. Также можно использовать карбонат аммония в присутствии аммиака. Другие соли аммония, такие как хлорид или сульфат, создают слабокислую среду, и это мешает выпадению карбоната лития. В присутствии солей аммония необходимо создавать щелочную среду.

Аналогично в сильнощелочной среде действие фосфатов или гидрофосфатов приводит к выпадению белого осадка нерастворимого фосфата лития (рис. 22).



Фосфат лития – одна из самых плохо растворимых солей лития, так что эта реакция наиболее чувствительна. Однако она требует аккуратности и соблюдения условий проведения. Уже в слабощелочной среде, соответствующей гидрофосфату натрия, фосфат лития гидролизует и переходит в растворимый гидрофосфат.

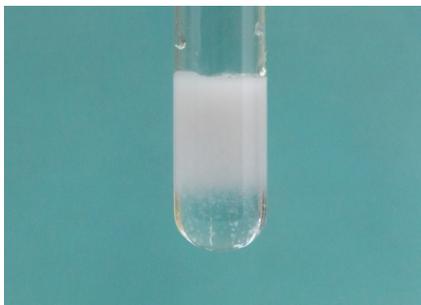
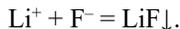


Рис. 22. Фосфат лития



Рис. 23. Фторид лития

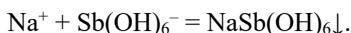
Также из легкодоступных солей лития плохо растворим фторид (рис. 23).



Фторид лития, как и предыдущие соединения, легко растворяется в слабокислой среде, поэтому реакция проводится при добавлении основания – аммиака или щелочи. В щелочной среде выпадает студенистый аморфный осадок фторида лития.

Обнаружение ионов Na^+

Ион натрия – наиболее сложный для открытия в данной группе. Чаще всего для этого используют антимоанат калия (рис. 24).



Эту реакцию необходимо проводить в нейтральной среде. В щелочной среде осадок не выпадает, в кислой же выпадает осадок сурьмяной кислоты, который сложно отличить от натриевой соли.

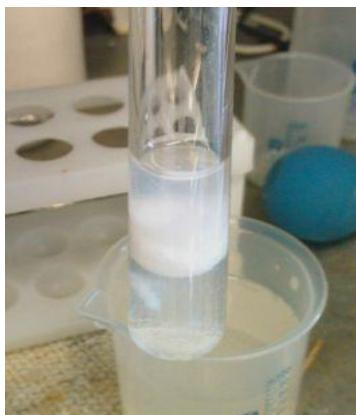
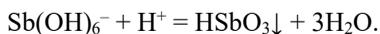


Рис. 24. Осадок гексагидроксоантимоаната натрия
(<http://www.myshared.ru/slide/653534/>)

Соли аммония с сильными кислотами – сульфат, хлорид – часто мешают обнаружению иона натрия, поскольку создают среду, достаточную для гидролиза антимоаната калия.

Эта реакция сложна в проведении, и открытие ионов натрия с ее помощью не всегда проходит однозначно. Также анализу мешают ионы лития, которые тоже образуют осадок антимоаната лития, но в более высоких концентрациях.

Окрашивание пламени

Как можно заметить, использование классических методов аналитической химии в обнаружении ионов I аналитической группы сопряжено с рядом сложностей. Поэтому для открытия этих ионов часто используют физико-химические методы анализа. Один из самых простых – окрашивание пламени. Все ионы этой группы, кроме аммония, дают окрашенное пламя (табл. 6).

Таблица 6. Окрашивание пламени ионами щелочных металлов

№	Ион	Окраска пламени
1	Li^+	Карминово-красный (рис. 25)
2	Na^+	Желтый
3	K^+	Розово-фиолетовый
4	Rb^+	Фиолетовый
5	Cs^+	Фиолетовый

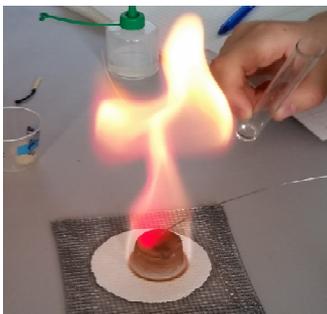


Рис. 25. Окрашивание пламени ионами лития

Самую большую сложность для этого метода представляют ионы натрия. Дело в том, что в присутствии солей натрия возникает очень интенсивное желтое свечение. Поэтому даже следовые количества ионов натрия маскируют цвет пламени, возникающий в результате присутствия солей других металлов. Учитывая, что ион натрия в следовых количествах находится практически везде – в виде примесей в реактивах, в воде, в стекле – это создает проблемы при обнаружении данным методом других ионов. Для подавления окраски пламени от иона натрия используется синее стекло, которое отфильтровывает желтую часть спектра и позволяет увидеть окраску пламени от других ионов. Также надо отметить, что окраску пламени ионами калия визуально очень сложно отличить от окрашивания пламени ионами рубидия и цезия. В этом случае используется инструментальный анализ с помощью спектроскопа.

Схема анализа смеси катионов группы лития: Li^+ , Na^+

Схема анализа в этом случае достаточно проста – из раствора осаждается карбонат лития действием карбоната калия, осадок отделяется, и в нем обнаруживается ион лития. В растворе остается ион натрия, который можно обнаружить реакцией с антимоном калия или по окрашиванию пламени.

Схема анализа смеси катионов I аналитической группы

В случае присутствия всех катионов данной группы или же когда неизвестно, какие катионы могут присутствовать, проводится полный анализ. Первоначально в образце обнаруживается ион аммония. Если он присутствует, соли аммония удаляются одним из ранее описанных способов. Затем производится обнаружение ионов натрия. Надо отметить, что обнаружению ионов натрия мешают ионы лития, поэтому перед определением ионов натрия ионы лития осаждают в отдельной пробе. Затем ионы подгруппы калия в основном образце отделяются осаждением гидротартратом натрия или гексанитристокобальтатом натрия, осадок анализируют на ионы калия, рубидия и цезия. В растворе остаются ионы лития и натрия.

Разбор задач

Задача 1

Реакции, проведенные с раствором, содержащим ионы I аналитической группы, приведены в таблице:

№	Реагент	Результат	Примечания
1	Тетрафенилборат натрия	Белый осадок	Растворим в NaOH
2	NaNO_2 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, CH_3COOH	Желтый осадок	
3	KF, KOH	нет	

Какие ионы могут присутствовать в растворе?

Тетрафенилборат натрия дает осадок с ионами калия и аммония. Тетрафенилборат аммония, в отличие от калиевой соли, растворим в NaOH. Скорее всего, в растворе есть ионы аммония. Реакция во второй строке характерна для ионов цезия и рубидия, значит, вероятно их присутствие. Отсутствие результата в реакции 3 говорит об отсутствии ионов лития. Поэтому присутствуют ионы аммония, рубидия и/или цезия. Возможно присутствие ионов натрия – исключить их на основании данных задачи нельзя.

Задача 2

Реакции, проведенные с раствором, содержащим ионы I аналитической группы, приведены в таблице:

№	Реагент	Результат	Примечания
1	$K_2[HgI_4]$, KOH	Желтое окрашивание	
2	K_2CO_3	Белый осадок	Растворим в кислотах
3	$KSb(OH)_6$	Белый осадок	
4	$Na_3[Co(NO_2)_6]$ после обработки NaOH	нет	

Какие ионы могут присутствовать в растворе?

Первая реакция характерна для ионов аммония. Поскольку осадок не выпадает, то концентрация ионов аммония низкая. Вторая реакция характерна для ионов лития. Третья реакция не дает однозначного результата – поскольку в растворе присутствуют ионы аммония, то возможно, что осадок выпадает из-за взаимодействия с солями аммония, дающими кислую среду. Но возможно и присутствие ионов натрия. Четвертая реакция служит для обнаружения ионов калия, цезия и рубидия. Ионы аммония удаляются реакцией с NaOH. Отсутствие осадка говорит об отсутствии ионов. Так что в растворе присутствуют ионы лития, аммония и, возможно, натрия.

Задача 3

В растворе содержатся ионы Li^+ , K^+ , NH_4^+ . Запишите результаты взаимодействия раствора с перечисленными в таблице реагентами.

№	Реагент	Результат	Примечания
1	KF, KOH		
2	K_2HPO_4		
3	KOH		
4	Гидротартрат натрия		

Первая реакция – с ионами лития, образуется белый осадок фторида лития. Вторая реакция возможна для ионов лития в щелочной среде, но здесь щелочь не указана, гидрофосфат лития растворим, осадок не выпадет. Третья реакция – разложение солей аммония с выделением аммиака. Аммиак можно обнаружить при нагревании, поместив индикаторную бумагу над раствором. Четвертая реакция – образование белого кристаллического осадка с ионами калия и аммония.

Задания

№ 1. Для обнаружения ионов лития в растворе используются:

- а) NaOH
- б) Na_2CO_3
- в) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
- г) KF + KOH
- д) $\text{KSb}(\text{OH})_6$
- е) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$

№ 2. Для обнаружения ионов аммония в растворе используются:

- а) NaOH
- б) NaNO_2
- в) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
- г) гидротартрат натрия
- д) $\text{KSb}(\text{OH})_6$
- е) $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] + \text{NaOH}$

№ 3. Для обнаружения ионов калия в присутствии ионов аммония в растворе используются:

- а) $\text{K}_2\text{HgI}_4 + \text{KOH}$
- б) Na_2SO_3
- в) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
- г) гидротартрат натрия
- д) $\text{KSb}(\text{OH})_6$
- е) $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] + \text{NaOH}$

№ 4. Реакции, проведенные с раствором, содержащим ионы I аналитической группы, приведены в таблице. Какие ионы содержит раствор?

№	Реагент	Результат	Примечания
1	KOH, нагревание	нет	
2	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH}$	Белый осадок	Растворим в кислотах
3	$\text{KSb}(\text{OH})_6$	Белый осадок	
4	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ после обработки NaOH	нет	

№ 5. Раствор содержит следующие ионы – Cs^+ , Li^+ , K^+ , NH_4^+ . Запишите результаты взаимодействия раствора с перечисленными реагентами.

I Аналитическая группа катионов

- а) $K_2HgI_4 + KOH$
 б) KOH , нагревание
 в) $Na_3[Co(NO_2)_6]$
 г) $Na_2HPO_4 + NaOH$
 д) $KSb(OH)_6$
 е) $Na[B(C_6H_5)_4] + NaOH$
 ж) $NaNO_2$, $Bi(NO_3)_3$, CH_3COOH

**Действие реагентов на катионы
I аналитической группы**

Таблица 7. Сводные данные по аналитическим реакциям катионов I группы

Реагент	Катион				
	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+ , Cs^+	NH_4^+
$NaOH$, KOH					NH_3 при нагревании
Na_2CO_3 , K_2CO_3	Белый осадок Li_2CO_3				NH_3 при нагревании
Na_3PO_4	Белый осадок Li_3PO_4 , растворяется в кислотах и солях аммония				NH_3 при нагревании
K_2HPO_4 , KOH	Белый осадок Li_3PO_4 , растворяется в кислотах и солях аммония				NH_3 при нагревании
$KSb(OH)_6$	Белый кристаллический осадок $LiSb(OH)_6$ (только из концентрированных растворов) Растворяется в $NaOH$ и HCl	Белый кристаллический осадок $NaSb(OH)_6$. Только в нейтральной среде. Растворяется в $NaOH$ и HCl			Белый осадок $HSbO_3$, растворимый в $NaOH$ и HCl

Реагент	Катион				
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺ , Cs ⁺	NH ₄ ⁺
NaHC ₄ H ₄ O ₆			Белый кристаллический осадок МНС ₄ H ₄ O ₆ , растворимый в кислотах и щелочах		
Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]			Желтый кристаллический осадок М ₂ Na[Co(NO ₂) ₆], растворяется в минеральных кислотах.		
H ₂ [PtCl ₆]			Желтый кристаллический осадок М ₂ [PtCl ₆]		
Na ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆]			Черный кристаллический осадок М ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆]		
NH ₄ F + NH ₃ или KF + КОН	Белый студенистый осадок LiF, растворимый в кислотах				
Na[B(C ₆ H ₅) ₄]			Белый осадок K[B(C ₆ H ₅) ₄]		Белый осадок NH ₄ [B(C ₆ H ₅) ₄], растворимый в щелочах
Na[B(C ₆ H ₅) ₄] + NaOH			Белый осадок K[B(C ₆ H ₅) ₄]		NH ₃ при нагревании

Практическая работа

Важной составляющей практических работ по аналитической химии является возможность увидеть, как именно выглядят выпадающие осадки, каков их точный цвет, консистенция, кристалличность, описанные в теоретической части. Поэтому первоначально реакции проводятся с растворами, содержащими только определяемый ион, чтобы ничего не мешало. Если не указано иное, то реакции проводятся в пробирке не более чем с 1–2 мл исследуемого раствора, к которому добавляется несколько капель реагента. Использование больших количеств исследуемого раствора приводит к плохому перемешиванию и нечетким признакам реакции. В случае избытка реагента по отношению к необходимому реакция может идти неправильно и аналитический сигнал может отсутствовать.

Посуду для проведения реакций следует тщательно вымыть от осадков и растворов обычной водой, затем для избавления от следов загрязняющих компонентами обычной воды промыть дистиллированной водой.

I Аналитическая группа катионов

В аналитической химии часто используются дополнительные проверки. Так, в случае выпадения осадка бывает необходимо проверить его растворимость в кислотах и щелочах. Это может служить важным признаком при различении близких по свойствам ионов.

В ходе работы заполняется таблица по образцу:

Ион	Реагент	Методика, уравнение реакции	Наблюдения
K^+	Гидротартрат натрия	Пробирка, 5 капель раствора KCl, 5 капель раствора реагента, потереть стенки пробирки стеклянной палочкой с тупым кончиком. Условия: Нейтральная или слабокислая среда, комнатная температура. $K^+ + NaHC_4H_4O_6^- = KHC_4H_4O_6 \downarrow + Na^+$	Белый кристаллический осадок, растворимый в кислотах и щелочах

Важным моментом является проверка действия реагентов на все ионы исследуемой группы. В некоторых случаях могут протекать реакции, не относимые к аналитическим, но тем не менее приводящие к выпадению осадка или изменению цвета.

Обнаружение ионов Li^+

1. К 5–6 каплям раствора LiCl добавьте такой же объем раствора карбоната натрия или калия. Если осадок не выпадает, добавьте 1–2 капли раствора NaOH.
2. К 5–6 каплям раствора LiCl добавьте такой же объем раствора Na_3PO_4 или K_3PO_4 .
3. К 5–6 каплям раствора LiCl добавьте 3–4 капли раствора NaOH, а затем такой же объем раствора Na_2HPO_4 или K_3HPO_4 .
4. К 5–6 каплям раствора LiCl добавьте 3–4 капли раствора KOH или NH_3 , а затем такой же объем раствора KF или NH_4F .

Для каждого случая проверьте растворимость осадка в органических (CH_3COOH) и минеральных (HCl) кислотах. Запишите наблюдения. Проверьте, вступают ли в реакцию другие ионы I группы.

Обнаружение ионов NH_4^+

1. На дно небольшого стаканчика налейте 5–6 мл раствора NH_4Cl . К раствору добавьте 5–10 капель раствора NaOH или KOH. Смочите кусочек индикаторной бумаги дистиллированной водой и приклейте к чашке Петри или часовому стеклу, закройте стакан так, чтобы на индикаторную бумагу попадали пары, но она не касалась стенок.

Если изменение цвета не происходит, осторожно подогрейте стаканчик на водяной бане. Запишите наблюдения.

2. К 5–6 каплям раствора NH_4Cl прибавьте такой же объем раствора гидротартрата натрия. Если осадок не выпадает, потрите стеклянной палочкой стенку пробирки. Проверьте растворимость осадка в органических (CH_3COOH) и минеральных (HCl) кислотах и в щелочах (NaOH). Запишите наблюдения. Проверьте, вступают ли в реакцию другие ионы I группы.
3. К 5–6 каплям раствора NH_4Cl прибавьте такой же объем раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Если осадок не выпадает, потрите стеклянной палочкой стенку пробирки. Проверьте растворимость осадка в органических (CH_3COOH) и минеральных (HCl) кислотах и щелочах (NaOH). Запишите наблюдения. Проверьте, вступают ли в реакцию другие ионы I группы.
4. Микрорекристаллоскопический вариант: На предметное стекло нанесите каплю разбавленного раствора NH_4Cl и каплю раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Осторожно соедините капли стеклянной палочкой, не перемешивайте. На границе контакта должны начать выпадать кристаллы, которые можно увидеть под микроскопом. Если кристаллы не выпадают, частично упарьте капли на водяной бане примерно в 2–3 раза, охладите и поместите под микроскоп. Зарисуйте форму выпадающих кристаллов.
5. К 5–6 каплям раствора NH_4Cl прибавьте такой же объем раствора $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$. Если осадок не выпадает, потрите стеклянной палочкой стенку пробирки. Проверьте растворимость осадка в органических (CH_3COOH) и минеральных (HCl) кислотах и щелочах (NaOH). Запишите наблюдения. Проверьте, вступают ли в реакцию другие ионы I группы.

Обнаружение ионов K^+

1. К 5–6 каплям раствора KCl прибавьте такой же объем раствора гидротартрата натрия. Если осадок не выпадает, потрите стеклянной палочкой стенку пробирки. Проверьте растворимость осадка в органических (CH_3COOH) и минеральных (HCl) кислотах и в щелочах (NaOH). Запишите наблюдения.
2. К 5–6 каплям раствора KCl прибавьте такой же объем раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Если осадок не выпадает, потрите стеклянной палочкой стенку пробирки. Проверьте растворимость осадка в органических (CH_3COOH) и минеральных (HCl) кислотах и щелочах (NaOH). Запишите наблюдения. Проверьте, вступают ли в реакцию другие ионы I группы.

3. Микрористаллоскопический вариант: На предметное стекло нанесите каплю разбавленного раствора KCl и каплю раствора $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Осторожно соедините капли стеклянной палочкой, не перемешивайте. На границе контакта должны начать выпадать кристаллы, которые можно увидеть под микроскопом. Если кристаллы не выпадают, частично упарьте капли на водяной бане примерно в 2–3 раза, охладите и поместите под микроскоп. Зарисуйте форму выпадающих кристаллов.
4. К 5–6 каплям раствора KCl прибавьте 3–4 капли раствора $NaOH$ и такой же объем раствора $Na[B(C_6H_5)_4]$. Если осадок не выпадает, потрите стеклянной палочкой стенку пробирки. Проверьте растворимость осадка в органических (CH_3COOH) и минеральных (HCl) кислотах и щелочах ($NaOH$). Запишите наблюдения.
5. На предметное стекло нанесите каплю раствора KCl , упарьте досуха на водяной бане, нанесите поверх полученного пятна 1 каплю раствора $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$, охладите, поместите под микроскоп. Зарисуйте форму образовавшихся кристаллов.

Удаление ионов аммония

В небольшой стаканчик добавьте 5–6 капель раствора NH_4Cl и 5–6 капель раствора KCl . К смеси добавьте 4–5 мл раствора $NaOH$ и упарьте досуха на водяной бане (Выделение аммиака – упаривать под тягой.). Остаток растворите в 2–3 мл дистиллированной воды и проверьте наличие ионов аммония. Если ионов аммония нет, добавьте к раствору уксусную кислоту по каплям до слабокислой реакции (по универсальному индикатору) и докажите наличие в растворе ионов калия.

Окрашивание пламени

Возьмите проволочную петлю, нагрейте в пламени горелки и сразу же опустите в раствор соляной кислоты, затем промойте дистиллированной водой и снова нагрейте в пламени. Если пламя не окрашивается, можно проводить эксперимент. Опустите проволочную петлю в исследуемый раствор и поместите в пламя горелки. Рекомендуемый порядок исследования ионов: NH_4^+ , K^+ , Li^+ , Na^+ . Ионы натрия дают очень интенсивное свечение и будут затруднять определение остальных ионов. Если окраску пламени заметить сложно, можно посмотреть на пламя через синее стекло – оно отфильтровывает желтое свечение натрия. Запишите наблюдения.

По итогам работы заполните сводную таблицу:

Действие реагентов на катионы I аналитической группы

Реагент	Катион				
	Li ⁺				
Na ₃ PO ₄	Белый осадок Li ₃ PO ₄ , растворяется в кислотах и солях аммония				

Контрольная задача – доказательство присутствия в растворе известного иона I группы или определение неизвестного иона I группы.

II Аналитическая группа катионов

Ко второй аналитической группе катионов в кислотно-основной схеме анализа относятся катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Cu^+ , Au^+ , Tl^+ . Групповым реагентом для них является соляная кислота, которая осаждает нерастворимые хлориды. Часть ионов этой группы – Cu^+ , Au^+ , Tl^+ – в растворах и в образцах для качественного анализа встречается редко. Большинство соединений Cu^+ и Au^+ нерастворимо, а растворимые чаще всего представляют собой комплексы, неустойчивые на воздухе, так что эти элементы обычно открываются в виде ионов Cu^{2+} и Au^{3+} и в этой группе присутствуют формально. Задача определения таллия также встречается редко, поэтому обычно в этой группе рассматриваются реакции первых трех ионов – Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} .

Соединения этих ионов в большинстве своем нерастворимы, за исключением нитратов, ацетатов и нитритов, поэтому их обнаружение проводится гораздо проще, чем ионов I группы. Многие из этих соединений окрашены – сульфиды черные, иодиды серебра и свинца желтые, ртути – буро-зеленый. Карбонат и гексацианоферрат (III) серебра желтые, хромат – красный.

Важной особенностью является способность ионов этой группы вступать в окислительно-восстановительные реакции. Ионы свинца и, особенно, серебра и ртути, могут быть восстановлены до металла в растворе. Ион Hg_2^{2+} может быть окислен до Hg^{2+} окислителями средней силы. Многие реагенты вызывают диспропорционирование данного иона до металлической ртути и Hg^{2+} , в результате чего осадки часто окрашены в черный цвет за счет присутствия мелкодисперсной металлической ртути.

Общие реакции катионов II аналитической группы

Действие щелочей – KOH или NaOH

При реакции с щелочами катионы II аналитической группы образуют осадки гидроксидов или оксидов (рис. 26).

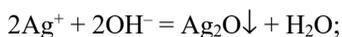
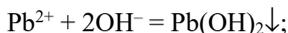




Рис. 26. Действие щелочей на катионы II аналитической группы – $Pb(OH)_2$, Ag_2O , $HgO + Hg$
(http://www.chemiaanalityczna.cm.umk.pl/ch/index.php?option=com_content&task=view&id=60&Itemid=38)

Гидроксид свинца белого цвета и растворяется в избытке NaOH с образованием гексагидроксоплюмбита натрия, поэтому в данной реакции нельзя использовать избыток реагента.

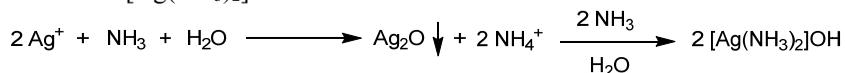


Оксид серебра бурого цвета. Ион ртути (I) диспропорционирует с образованием желтого HgO и черной мелкодисперсной ртути. Они оба нерастворимы в избытке гидроксида натрия.

Все гидроксиды и оксиды рассматриваемых элементов растворимы в азотной и уксусной кислотах. Использовать соляную кислоту для растворения нельзя, поскольку она при реакции с оксидами дает нерастворимые хлориды.

Действие водного раствора аммиака

Ионы свинца взаимодействуют с водным раствором аммиака с образованием гидроксида, однако в избытке аммиака, в отличие от щелочей, осадок нерастворим. В случае ионов серебра ситуация обратная – образующийся оксид растворяется в избытке аммиака с образованием комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$.



Ионы ртути при действии водного раствора аммиака диспропорционируют с образованием amidного соединения ртути (II) и металлической ртути, которая придает осадку черный цвет.



Действие карбонатов калия или натрия

Карбонаты ионов II группы нерастворимы (рис. 27).

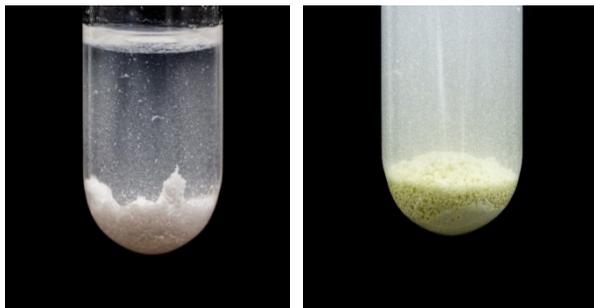
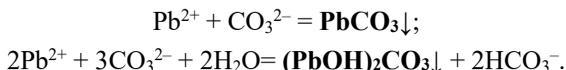
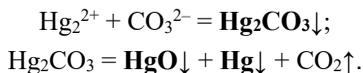


Рис. 27. Осадки $(PbOH)_2CO_3$ и Ag_2CO_3

Карбонат свинца белого цвета, обычно выпадает в смеси с основным карбонатом:



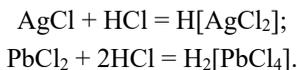
Карбонаты ртути и серебра бледно-желтого цвета. Карбонат ртути неустойчив и при стоянии чернеет в результате диспропорционирования и разложения.



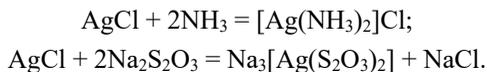
В избытке реагента карбонаты не растворяются. Их можно растворить в кислотах – уксусной, азотной.

Действие соляной кислоты

Соляная кислота является групповым реагентом для ионов II группы. При ее действии на растворы ионов II группы выпадают белые осадки хлоридов – $AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2 (рис. 28). В избытке реагента хлориды серебра и свинца растворяются с образованием комплексных соединений.



Хлорид серебра также растворяется в растворе аммиака и тиосульфата натрия с образованием комплексных соединений:



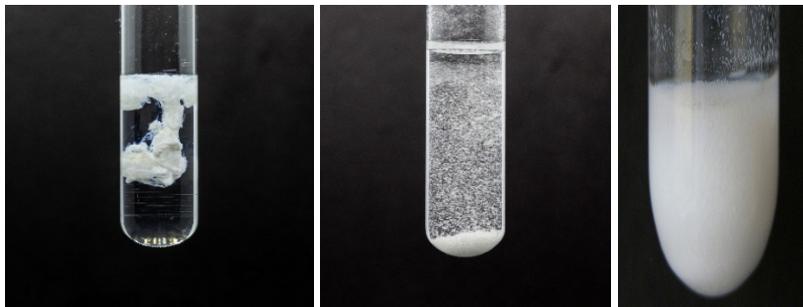
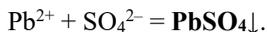


Рис. 28. Хлориды катионов II группы – AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2
 (http://www.chemiaanalityczna.cm.umk.pl/ch/index.php?option=com_content&task=view&id=60&Itemid=38#)

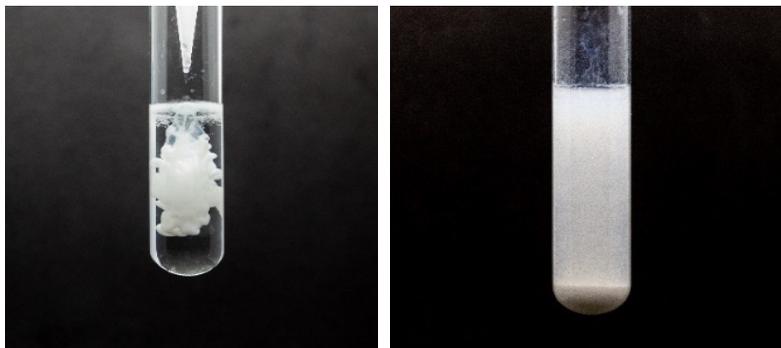
Хлорид свинца, в отличие от хлоридов серебра и ртути (I), малорастворим, и осадок часто выпадает в кристаллической форме – в виде игольчатых кристаллов. Характерной особенностью хлорида свинца является его растворимость в горячей воде, поэтому в качестве дополнительной проверки осадок можно перекристаллизовать.

Действие серной кислоты и сульфатов

При действии серной кислоты или сульфатов из раствора выпадают белые осадки сульфатов свинца и ртути (I) (рис. 29).



Сульфат серебра растворим заметно лучше и из раствора выпадает плохо (рис. 30).



PbSO_4



Рис. 29. Действие сульфатов на ионы II аналитической группы
(http://www.chemiaanalyczna.cm.umk.pl/ch/index.php?option=com_content&task=view&id=60&Itemid=38#)



Рис. 30. Выпадение сульфата серебра

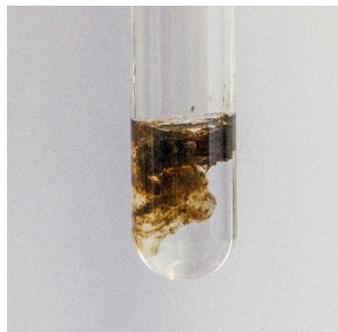
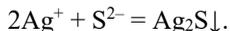


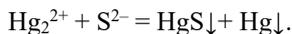
Рис. 31. Действие сульфидов на ионы II аналитической группы

Действие сульфидов

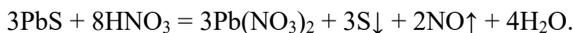
Все сульфиды ионов II группы нерастворимы и выпадают из растворов любых, в том числе комплексных соединений. Осадки имеют черный цвет (рис. 31).



Сульфид ртути при этом диспропорционирует:



Сульфиды серебра и свинца растворяются в разбавленной азотной кислоте, при этом сульфид-ион окисляется до серы, которая выпадает в осадок.



Действие гексацианоферратов

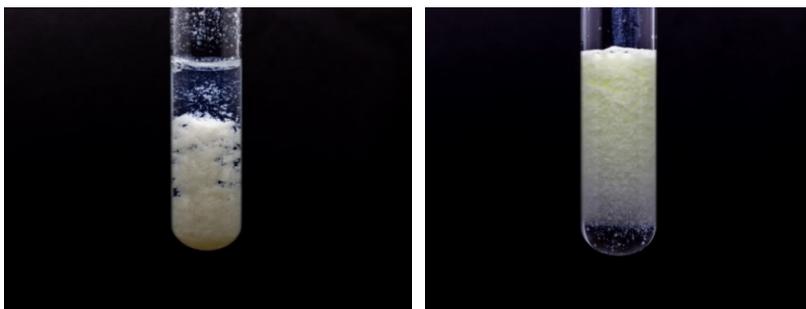


Рис. 32. Гексацианоферраты серебра $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (слева) и свинца $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (справа)

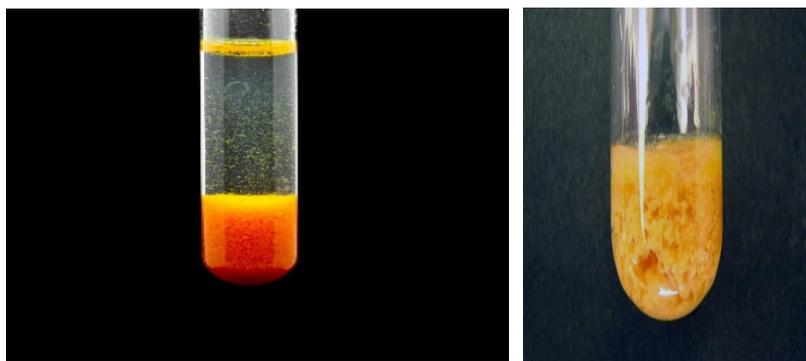
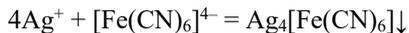


Рис. 33. Гексацианоферрат (III) серебра $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (слева) и гексацианоферрат калия ртути (I) (справа)

С гексацианоферратом (II) калия катионы II группы дают белые или светло-желтые осадки (рис. 32):



В случае гексацианоферрата (III) калия выпадают оранжево-красные осадки гексацианоферратов серебра и ртути (I) (рис. 33). Гексацианоферрат (III) свинца сравнительно хорошо растворим и выпадает только из концентрированных растворов при стоянии.

Частные реакции катионов II аналитической группы

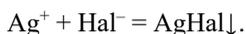
Обнаружение ионов Ag^+

Реакция с галогенид-ионами



Рис. 34. Галогениды серебра – AgCl , AgBr , AgI

Катион серебра образует нерастворимые галогениды с хлорид-, бромид- и иодид-ионами (рис. 34).



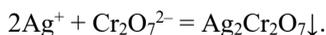
В качестве источника галогенид-ионов могут быть использованы соответствующие галогениды щелочных металлов – натрия или калия – или галогеноводородные кислоты. Обычно осадки описывают как творожистые. В литературе считается, что цвет хлорида серебра белый, бромид и иодид – желтые. Однако в реальности лишь иодид серебра обладает выраженным бледно-желтым цветом, который можно заметить сам по себе, бромид серебра скорее белый с желтоватым оттенком, который возможно заметить лишь при рассмотрении на белом фоне или при сравнении с хлоридом серебра. Осадки галогенидов серебра растворяются в

избытке осадителя. Хлорид и бромид серебра растворяются в растворе аммиака и тиосульфата натрия, иодид серебра растворим в растворе тиосульфата натрия, но нерастворим в растворе аммиака. При действии щелочей они превращаются в коричневый оксид серебра.

Реакция с дихроматом и хроматом калия

Катион серебра образует нерастворимый дихромат. Он выпадает как в нейтральной, так и в слабокислой среде (рис. 35).

В присутствии уксусной кислоты выпадает коричнево-красный дихромат серебра:



Реакции мешает аммиак за счет образования комплексных солей и ионы свинца, также образующие осадок.

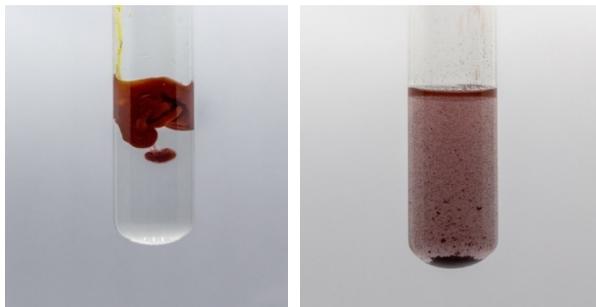


Рис. 35. Дихромат серебра

Дихромат серебра растворим в сильных минеральных кислотах и растворах аммиака.

Реакция с восстановителями



Рис. 36. Реакция серебряного зеркала (By FK1954 – Own work, Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=11755718>)

Ионы серебра легко восстанавливаются до металла различными восстановителями – формальдегидом, глюкозой, аскорбиновой кислотой. В органической химии эта реакция известна как реакция серебряного зеркала и служит для обнаружения альдегидной группы, но она также может служить и для обнаружения ионов серебра (рис. 36).

Реакция проходит в избытке аммиака. Она может проводиться как в пробирке, так и капельным методом.



Обнаружение ионов Hg^{2+}

Реакция с галогенид-ионами

Аналогично серебру ртуть (I) образует нерастворимые соединения с галогенид-ионами (рис. 37).

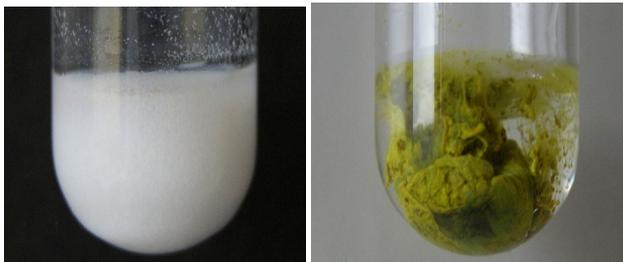
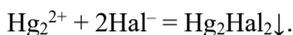


Рис. 37. Осадки Hg_2Cl_2 (слева) и Hg_2I_2 (справа)

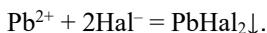
(http://www.chemiaanalizyczna.umk.pl/ch/index.php?option=com_content&task=view&id=60&Itemid=38#)

Они имеют более ярко выраженный цвет: хлорид – белый, бромид – светло-желтый, а иодид – буро-зеленый. Отличить их от галогенида серебра можно по действию раствора аммиака – бромид и хлорид серебра в нем растворяются, а галогениды ртути (I) чернеют за счет образования мелкодисперсной ртути.

Обнаружение ионов свинца Pb^{2+}

Реакция с галогенид-ионами

Хлорид свинца (II), в отличие от хлоридов серебра и ртути (I), мало-растворим, и эта реакция имеет не очень большую чувствительность. Растворимость бромида заметно меньше, и чувствительность реакции выше, иодид свинца (II) нерастворим (рис. 38).



Для обнаружения лучше использовать реакцию с иодид-ионом. Иодид свинца ярко-желтого цвета и имеет ряд характерных свойств – он умеренно растворим в горячей воде и нерастворим в холодной, по охлаждению выпадает в виде золотисто-желтых листочков. Причем раствор иодида свинца, в отличие от твердого соединения, бесцветен.

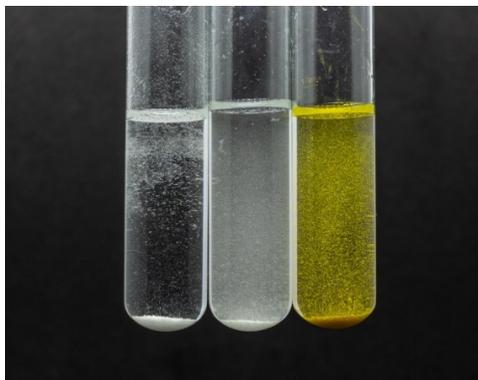


Рис. 38. Галогениды свинца – $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbI_2 после осаждения

Хлорид и бромид свинца более растворимы и часто выпадают в кристаллической форме. При перекристаллизации из горячей воды образуют игольчатые кристаллы. У хлорида иглы более мелкие и короткие, у бромида – длинные и тонкие (рис. 39).

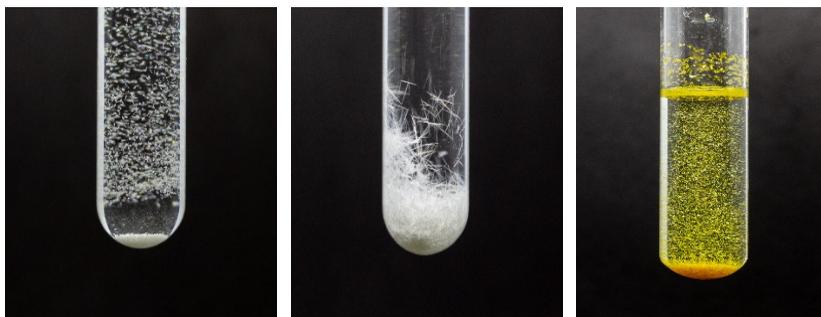


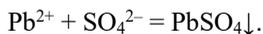
Рис. 39. Галогениды свинца после перекристаллизации из горячей воды $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbI_2

Галогениды свинца, особенно бромид и хлорид, растворимы в избытке галогенид-ионов и в растворах щелочей.

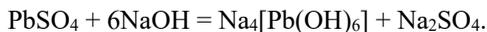
II Аналитическая группа катионов

Реакция с сульфат-ионом

При добавлении к раствору соли свинца сульфата щелочного металла или серной кислоты выпадает нерастворимый белый сульфат свинца (рис. 40).



Сульфат свинца имеет очень маленькую растворимость, и реакция высокочувствительна. Однако он растворим в сильнокислой среде, и избыток серной кислоты, если осаждение проводится с ее помощью, может мешать обнаружению ионов свинца. Также сульфат свинца растворим в щелочах и ацетате аммония.



Реакция с хроматом и дихроматом калия

Свинец образует нерастворимый желтый хромат свинца (рис. 40).

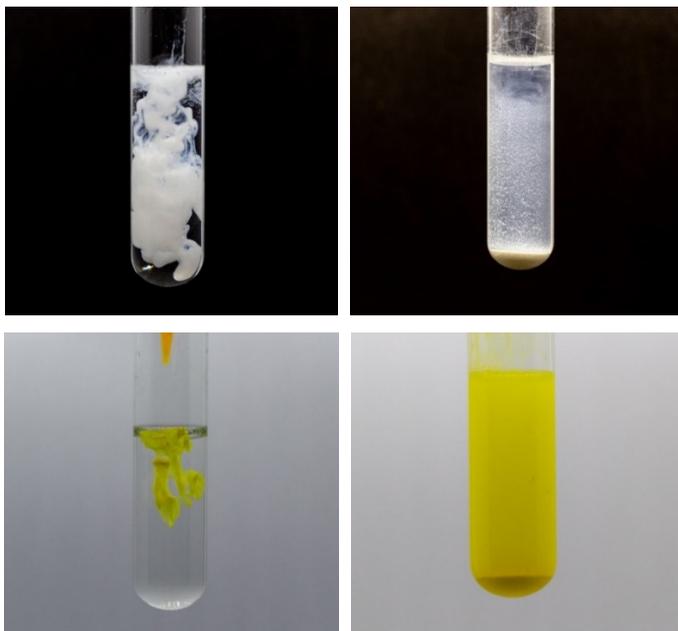
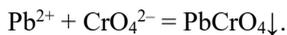


Рис. 40. Сульфат (вверху) и хромат (внизу) свинца

Реакция проводится с хроматом и дихроматом калия в слабнокислой среде, обычно в присутствии уксусной кислоты. Хромат свинца нерастворим в слабых кислотах, но растворим в сильных минеральных кислотах

(азотной). В отличие от хромата серебра, хромат свинца не растворим в растворе аммиака, но растворяется в сильных щелочах с образованием гидроксоплюмбитов.

Схема анализа смеси катионов II аналитической группы

Для анализа смеси катионов II группы существует два подхода. При систематическом анализе эти катионы отделяются в виде осадка хлоридов. Первый подход состоит в переводе этих осадков в растворимую форму обработкой карбонатом натрия или калия. При нагревании с избытком карбоната хлориды ионов II группы переходят в смесь карбонатов, оксидов и гидроксидов, которые растворимы в кислотах – уксусной и азотной. Недостатком этого метода является то, что карбонат ртути (I) в этих условиях диспропорционирует до соединений ртути (II) и металлической ртути, и в результате после растворения осадка ртуть в растворе будет присутствовать в виде ионов Hg^{2+} , что потребует других аналитических реакций. Из раствора выделяются ионы свинца в виде сульфата, в растворе обнаруживаются катионы серебра и ртути (II).

Второй путь заключается в дробном анализе осадка хлоридов. Прежде всего он обрабатывается кипящей водой для экстракции хлорида свинца. Если по охлаждению из раствора выпадает белый игольчатый осадок, это говорит о наличии ионов свинца. В этом растворе можно провести дополнительные реакции по обнаружению ионов свинца – с сульфатом, хроматом и иодидом.

В осадке остаются хлориды серебра и ртути (I). При действии аммиака хлорид серебра растворяется с образованием аммиачного комплекса, а хлорид ртути остается в осадке и чернеет за счет диспропорционирования и образования металлической ртути, что является признаком наличия ионов ртути (I). Серебро в растворе можно обнаружить осаждением азотной кислотой: в результате разрушения комплекса выпадает белый хлорид серебра, – или иодидом калия: выпадает бледно-желтый иодид. При необходимости можно перевести хлорид в карбонат действием карбоната калия и открыть в растворе ион серебра другими реакциями.

Разбор задач

Задача 1

Реакции, проведенные с раствором, содержащим ионы II аналитической группы, приведены в таблице. Какие ионы могут присутствовать в растворе?

II Аналитическая группа катионов

№	Реагент	Результат	Примечания
1	NaOH	Черный осадок	
2	NH ₃	Черный осадок	
3	Раствор обработан избытком NaOH, осадок отделен, к раствору добавлен K ₂ CrO ₄ и CH ₃ COOH	Желтый осадок	Растворим в щелочах
4	После обработки избытком аммиака осадок отделен и добавлен KI	Нет	

Прежде всего необходимо отметить, что при выпадении черного или другого ярко окрашенного осадка обнаружить на их фоне возможное выпадение белого или слабо окрашенного осадка в общем случае **невозможно**. Например, при действии на смесь ионов свинца и цинка сульфида натрия будут выпадать и белый сульфид цинка, и черный сульфид свинца, но увидеть белый сульфид цинка в присутствии черного сульфида свинца возможно, только если ионов цинка заметно больше, чем свинца. В противном случае его присутствие будет скрыто черным сульфидом свинца.

Итак, с NaOH черный осадок могут образовывать ионы ртути (I) (HgO + Hg). Возможно присутствие ионов свинца, поскольку обнаружить белый осадок гидроксида на фоне черных оксидов однозначно нельзя. В растворе аммиака оксид серебра растворяется, в отличие от оксида ртути (I). Значит, в растворе присутствуют ионы Hg₂²⁺. В избытке NaOH из осадков ионов II группы может растворяться только гидроксид свинца (реакция 3). Проверка на ионы свинца в растворе – осаждение желтого хромата свинца в слабокислой среде, растворимого в щелочах.

Отсутствие осаждения AgI из аммиачного раствора говорит об отсутствии ионов Ag⁺.

В растворе есть Hg₂²⁺ и Pb²⁺.

Задача 2

Для обнаружения в растворе ионов свинца (II) можно использовать

- | | |
|-----------------------|--|
| а) NaCl + NaOH; | д) Na ₂ SO ₄ ; |
| б) Na ₂ S; | е) K ₂ Cr ₂ O ₇ + CH ₃ COOH; |
| в) ацетат аммония; | ж) NH ₃ водный. |
| з) KI; | |

а) Нет. Галогениды свинца растворимы в щелочах, осадок выпадать не будет.

- б) Да. Черный осадок сульфида свинца.
 в) Нет. Ацетат аммония используется для растворения сульфата свинца и аналитическим реагентом не является.
 г) Да. Желтый осадок иодида свинца.
 д) Да. Белый осадок сульфата свинца.
 е) Да. Желтый осадок хромата свинца.
 ж) Да. Белый осадок гидроксида свинца, нерастворимый в избытке раствора аммиака.

Задача 3

В растворе содержатся ионы Ag^+ , Pb^{2+} . Запишите результаты взаимодействия раствора с перечисленными в таблице реагентами.

№	Реагент	Результат
1	NH_3 избыток	
2	$NaOH$	
3	NH_4Cl	
4	Na_2SO_4	

Что будет наблюдаться, если осадок, полученный в п. 3, обработать $NaOH$? Можно ли утверждать, что проведенных реакций достаточно для доказательства присутствия в растворе ионов свинца и серебра?

№ 1. При добавлении аммиака он сначала действует как основание, выпадает бурый осадок Ag_2O и белый $Pb(OH)_2$. В избытке аммиака оксид серебра растворяется. Однако если сразу добавить избыток аммиака, образование оксида серебра можно не заметить.

№ 2. При добавлении $NaOH$ выпадает также смесь бурого Ag_2O и белого $Pb(OH)_2$. Но говорить о присутствии белого осадка нельзя. Так что результат – бурый осадок.

Обратите внимание – вы должны записать **не химические процессы**, которые происходят, согласно вашим знаниям, **а визуальные изменения**. То есть в данном случае ответ «смесь осадков бурого Ag_2O и белого $Pb(OH)_2$ » неверен – вы этого наблюдать не можете. Правильный ответ – «бурый осадок» или «белый осадок» при использовании избытка аммиака.

№ 3. Различить осадки по кристалличности в смеси сложно. Так что результат – белый осадок хлоридов.

№ 4. Белый осадок сульфата свинца.

При действии $NaOH$ на осадок из п. 3 химически происходит частичное растворение за счет реакции хлорида свинца с $NaOH$ и переход белого хлорида серебра в бурый оксид. С точки зрения аналитических признаков говорить о частичном растворении осадка в общем случае нельзя. Это

допустимо, если растворяется цветной осадок и остается белый, и **заведомо известно**, что происходит именно растворение осадка, а не переход его в белый. Например, смесь BaSO_4 и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ частично растворяется в соляной кислоте. Но даже в таком случае необходима дополнительная проверка на ионы в растворе. Изменение количества осадка **не свидетельствует** о его растворении. Так, при действии серной кислоты на $\text{Pb}(\text{OH})_2$ осадок резко уменьшается в объеме, но это происходит не за счет его растворения, а за счет образования из аморфного и рыхлого осадка гидроксида плотного мелкокристаллического осадка сульфата.

Поэтому в данном случае результат – изменение цвета осадка с белого на бурый и изменение консистенции осадка. «Частичное растворение осадка» является неверным ответом.

Да, утверждать, что проведенных реакций достаточно для доказательства присутствия в растворе ионов свинца и серебра, возможно. На наличие ионов свинца указывает осадок с сульфат-ионом, на наличие серебра – черно-коричневый осадок, образующийся при действии щелочи, но растворимый в избытке аммиака.

Задачи

№ 1. Для обнаружения в растворе ионов Ag^+ можно использовать:

- а) NaCl
- б) Na_2S
- в) KNO_3
- г) KI
- д) Na_2SO_4
- е) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COOH}$
- ж) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

№ 2. Для обнаружения в растворе ионов Hg_2^{2+} можно использовать:

- а) NaCl
- б) Na_2S
- в) HNO_3
- г) NH_3 водный
- д) Na_2CO_3
- е) CH_3COONa
- ж) NaOH

№ 3. Реакции, проведенные с раствором, содержащим ионы II аналитической группы, приведены в таблице:

№	Реагент	Результат	Примечания
1	NaOH	Черный осадок	
2	NH ₃	Черный осадок	
	Исходный раствор обработан избытком NaOH, осадок отделен, раствор нейтрализован уксусной кислотой		
3	Na ₂ SO ₄	Нет реакции	
	Исходный раствор обработан избытком аммиака, осадок отделен, раствор нейтрализован уксусной кислотой		
4	KI	Светло-желтый осадок	Растворим в растворе Na ₂ S ₂ O ₃

Какие ионы присутствуют в растворе?

№ 4. В растворе содержатся ионы Ag⁺, Pb²⁺. Запишите результаты взаимодействия раствора с перечисленными в таблице реагентами.

№	Реагент	Результат
1	K ₂ Cr ₂ O ₇ , CH ₃ COOH	
2	NH ₃ избыток	
3	NH ₄ Cl	
4	K ₂ CO ₃	

Что будет наблюдаться, если осадок, полученный в № 1, обработать раствором NH₃? Можно ли утверждать, что проведенных реакций достаточно для доказательства присутствия в растворе ионов свинца и серебра?

№ 5. Какую минеральную кислоту можно использовать для проверки растворимости осадков ионов II группы?

- а) HCl б) HBr в) HNO₃ г) H₂SO₄

Действие реагентов на катионы II аналитической группы

Таблица 8. Сводные данные по аналитическим реакциям катионов II группы

Реагент	Катион		
	Ag ⁺	Hg ₂ ²⁺	Pb ²⁺
NaOH, KOH	Бурый осадок Ag ₂ O, растворим в водном NH ₃ и азотной кислоте.	Черный осадок HgO + Hg, растворим в азотной кислоте.	Белый осадок Pb(OH) ₂ , растворим в избытке щелочи и в азотной кислоте.
Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	Светло-желтый осадок Ag ₂ CO ₃ , растворяется в аммиаке.	Светло-желтый осадок Hg ₂ CO ₃ , чернеет при стоянии.	Белый осадок Pb ₂ (OH) ₂ CO ₃ , растворим в щелочах.
NH ₃ вод- ный	Бурый осадок Ag ₂ O, растворим в избытке аммиака.	Черный осадок амидосоединения ртути (II) и металлической ртути.	Белый осадок Pb(OH) ₂ , растворим в избытке щелочи и в азотной кислоте.
HCl	Белый осадок AgCl, растворим в NH ₃ и Na ₂ S ₂ O ₃ .	Белый осадок Hg ₂ Cl ₂ , чернеет под действием NH ₃ .	Белый кристаллический осадок PbCl ₂ . Растворим в горячей воде.
Na ₂ S	Черный осадок Ag ₂ S. Растворим в азотной кислоте.	Черный осадок HgS + Hg.	Черный осадок PbS. Растворим в азотной кислоте.
KI	Светло-желтый осадок AgI не растворим в NH ₃ , растворим в Na ₂ S ₂ O ₃ .	Буро-зеленый осадок Hg ₂ I ₂ .	Ярко-желтый осадок PbI ₂ . Растворяется в горячей воде и избытке иодида.
Na ₂ HPO ₄	Желтый осадок Ag ₃ PO ₄ . Растворим в аммиаке.	Белый осадок Hg ₂ HPO ₄ .	Белый осадок Pb ₃ (PO ₄) ₂ . Растворяется в щелочах
K ₂ CrO ₄	Красный осадок Ag ₂ CrO ₄ . Растворяется в аммиаке.	Красный осадок Hg ₂ CrO ₄ .	Желтый осадок PbCrO ₄ . Растворяется в щелочах.
K ₂ Cr ₂ O ₇ , CH ₃ COOH	Коричнево-красный осадок Ag ₂ Cr ₂ O ₇ . Растворяется в аммиаке.	Красный осадок Hg ₂ CrO ₄ .	Желтый осадок PbCrO ₄ . Растворяется в щелочах.

Практическая работа

Общие реакции ионов II группы

1. К 5–6 каплям раствора соли свинца или серебра добавьте 1–2 капли раствора щелочи. Проверьте растворимость осадков в избытке щелочи и в растворе аммиака.
2. К 5–6 каплям раствора соли свинца или серебра добавьте 1–2 капли раствора аммиака. Проверьте растворимость осадков в избытке аммиака. Будут ли эти осадки растворяться в избытке щелочи?
3. К 5–6 каплям раствора соли свинца или серебра добавьте 1–2 капли раствора карбоната калия или натрия. Проверьте растворимость осадков в избытке аммиака. Будут ли эти осадки растворяться в избытке щелочи?
4. К 5–6 каплям раствора соли свинца или серебра добавьте 1–2 капли раствора хлорида калия или натрия или соляной кислоты. Проверьте растворимость осадков в избытке аммиака. Будут ли эти осадки растворяться в избытке щелочи?
5. К 5–6 каплям раствора соли свинца или серебра добавьте 1–2 капли раствора сульфида натрия. Проверьте растворимость осадков в избытке аммиака. Будут ли эти осадки растворяться в избытке щелочи?
6. К 5–6 каплям раствора соли свинца или серебра добавьте 1–2 капли раствора $K_3Fe(CN)_6$.
7. К 5–6 каплям раствора соли свинца или серебра добавьте 1–2 капли раствора $K_4Fe(CN)_6$.

Обнаружение ионов Ag^+

К 5–6 каплям растворов $AgNO_3$ в трех пробирках добавьте по 1–2 капли раствора галогенида калия или натрия. Для лучшего различения цвета осадков лучше будет получить все три галогенида одновременно и сравнивать их на фоне белого листа бумаги. Обратите внимание – часто используются сильно разбавленные растворы солей серебра, и в результате осадок галогенида может не выпадать в компактном виде, а давать помутнение раствора. В этом случае цвет осадка определить невозможно, а для проверки его наличия можно использовать карманный фонарик или лазерную указку. В чистом растворе луч света не виден, если же выпал даже незначительный осадок, свет будет рассеиваться на его частицах, и луч света будет заметен внутри раствора. Реакция эта очень чувствительна, и если пробирка недостаточно тщательно помыта, то эта реакция может показать наличие ионов серебра там, где их нет.

Проверьте действие растворов аммиака, щелочи и тиосульфата натрия на осадки галогенидов. Добавьте к аммиачному раствору несколько капель азотной кислоты.

II Аналитическая группа катионов

К 5–6 каплям раствора соли серебра добавьте 1 каплю раствора ацетата натрия и 5–6 капель раствора хромата натрия. К 5–6 каплям раствора соли серебра добавьте 2–3 капли раствора уксусной кислоты и 5–6 капель раствора дихромата калия. Есть ли разница в выпавших осадках? Проверьте растворимость осадков в растворах кислот, щелочей и аммиака.

Обнаружение ионов Pb^{2+}

- К 5–6 каплям раствора соли свинца в трех пробирках добавьте по 1–2 капли растворов галогенидов калия или натрия. Запишите наблюдения. Обратите внимание на консистенцию осадков. Осторожно нагрейте пробирки с осадками галогенидов до полного растворения (возможно, потребуются добавление воды) и медленно охладите. Обратите внимание на форму кристаллов. Проверьте действие на осадки азотной кислоты и щелочи.
- Добавьте к 2–3 каплям раствора соли свинца хлорид натрия до прекращения выпадения осадка. Раствор над осадком отделите. Проверьте, будет ли что-то происходить при действии на него иодида калия и сульфата натрия.
- Реакция с иодидом калия может быть проведена в капельном варианте: на фильтровальную бумагу наносится капля раствора соли свинца, а поверх нее – капля раствора иодида калия. При наличии ионов свинца образуется желтое пятно.
- К 5–6 каплям раствора соли свинца добавьте 2–3 капли раствора сульфата натрия. Проверьте растворимость осадка в азотной кислоте и в щелочи.
- К 5–6 каплям раствора соли свинца добавьте 2–3 капли раствора уксусной кислоты и затем бихромата калия. Проведите аналогичную реакцию с хроматом калия. Есть ли отличия? Проверьте растворимость осадка в азотной кислоте и в щелочи.

По итогам работы заполните сводную таблицу:

Действие реагентов на катионы II аналитической группы

Реагент	Катион				
	Ag^+				
NaOH	Бурый осадок Ag_2O , растворим в кислотах и растворе аммиака				

Контрольная задача – доказательство присутствия в растворе известного иона II группы или определение неизвестного иона II группы.

III Аналитическая группа катионов

К третьей аналитической группе катионов в кислотно-основной схеме анализа относятся катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . В случае присутствия ионов свинца в растворе при систематическом анализе они также попадают в эту группу. Как уже говорилось ранее, хлорид свинца малорастворим и при осаждении соляной кислотой из раствора выпадает не полностью. Растворимость сульфата свинца гораздо меньше, и в результате остаточные ионы свинца осаждаются с сульфатами III аналитической группы. Более того, при низких концентрациях ионов свинца в растворе они могут осаждаться только сульфатом и проявляться только в III группе катионов. Поэтому, обнаружив ионы свинца в растворе при анализе II группы катионов, необходимо провести отделение их при анализе III группы, а при их отсутствии при анализе II группы – провести дополнительную проверку при анализе III группы.

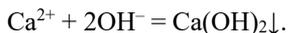
Групповым реактивом для III группы анионов является серная кислота, осаждающая нерастворимые сульфаты. Сульфат кальция малорастворим, и поэтому для полноты его осаждения в раствор добавляется этиловый спирт.

Большинство соединений катионов II группы малорастворимы и бесцветны. Из окрашенных соединений, применимых для их обнаружения, можно отметить желтый хромат бария.

Общие реакции катионов III аналитической группы

Действие щелочей – KOH или NaOH

При реакции с щелочами катионы III аналитической группы могут образовывать осадки гидроксидов (рис. 41).



Гидроксид кальция малорастворим и может выпадать в виде аморфного белого осадка. Растворимость гидроксида стронция несколько выше, и он выпадает только при достаточно высоких концентрациях. Гидроксид бария растворим. Здесь надо отметить, что растворы щелочей практически всегда содержат примесь карбоната натрия, образующегося из углекислого газа, захваченного из воздуха, поэтому при реакции с ионами III группы будет практически всегда образовываться осадок карбоната. В силу этих причин реакция со щелочами не рассматривается как аналитическая. В избытке осадителя гидроксиды не растворяются.



Рис. 41. Гидроксиды кальция (слева) и стронция (справа)

Реакция с водным аммиаком

Водный раствор аммиака является более слабым основанием, чем гидроксиды щелочноземельных металлов, и поэтому не вытесняет их из растворов солей.

Действие карбонатов калия или натрия

Карбонаты ионов III группы нерастворимы и дают осадки белого цвета (рис. 42).

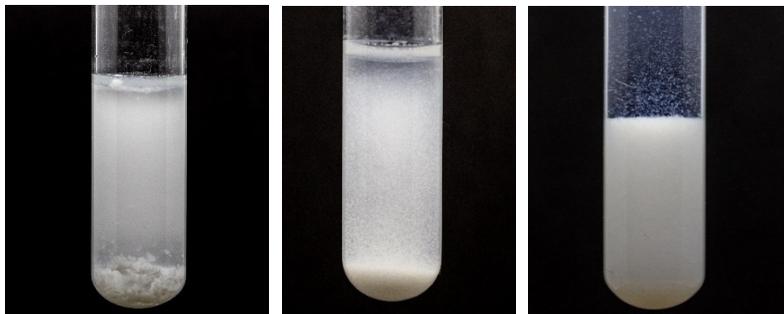
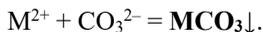
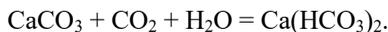


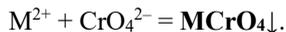
Рис. 42. Карбонаты кальция (сверху), стронция (слева) и бария (справа)

В избытке реагента карбонаты не растворяются. Карбонаты можно растворить в кислотах – уксусной, соляной, а также насыщением раствора углекислым газом. При этом карбонаты переходят в растворимые гидрокарбонаты.



Действие хроматов и дихроматов

При действии хромата калия или натрия на раствор, содержащий ионы III группы, может выпадать желтый осадок хромата (рис. 43).



Хромат кальция растворим и из растворов не выпадает, хромат стронция растворим хуже и выпадает из концентрированных растворов, хромат бария малорастворим и, в отличие от хроматов стронция и кальция, выпадает из слабокислых растворов. Это дает возможность определять ионы бария в присутствии кальция и стронция.

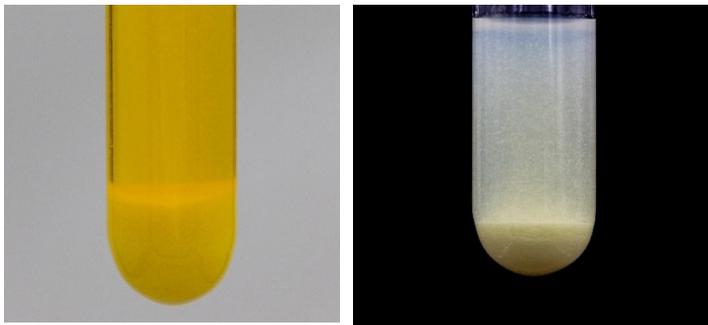


Рис. 43. Хроматы стронция и бария

Дихромат калия имеет кислую среду, потому что, по сути, является дегидратированным аналогом кислой соли $KHCrO_4$. Поэтому при использовании его как осадителя из раствора выпадает только осадок хромата бария (Рис. 44).

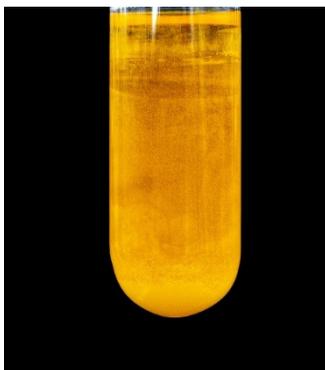
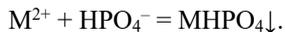


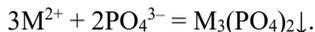
Рис. 44. Осадок $BaCrO_4$ при осаждении $K_2Cr_2O_7$

Действие гидрофосфатов и фосфатов

При добавлении гидрофосфата натрия или калия к раствору, содержащему ионы кальция, бария или стронция, выпадает белый осадок гидрофосфата (рис. 45).



В щелочной среде или при использовании в качестве осаждающего реагента фосфатов натрия или калия образуются фосфаты щелочноземельных металлов.



Фосфаты и гидрофосфаты щелочноземельных металлов растворимы в сильных кислотах.

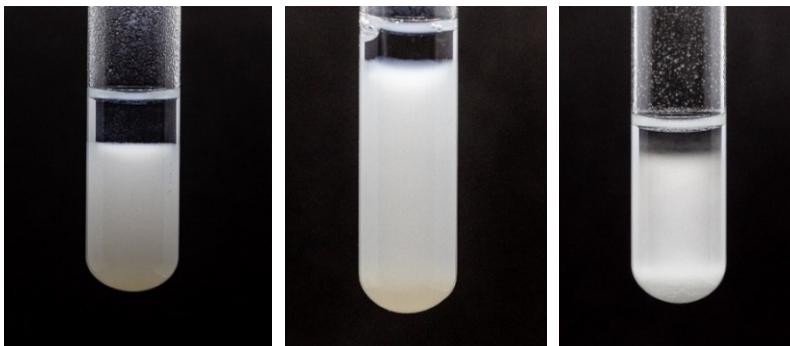


Рис. 45. Действие гидрофосфатов на ионы III аналитической группы – $CaHPO_4$, $SrHPO_4$, $BaHPO_4$

Действие фторидов

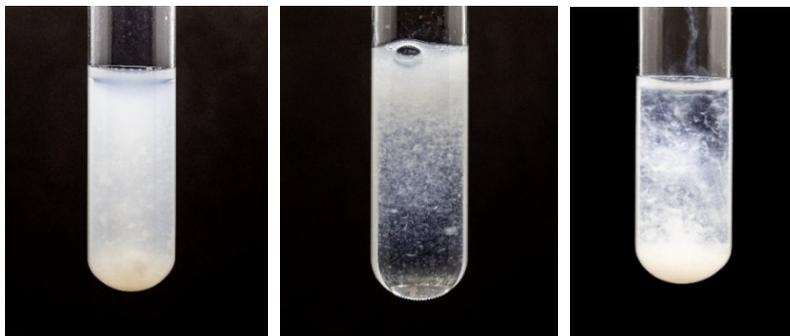
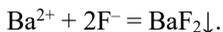


Рис. 46 Фториды кальция, стронция и бария

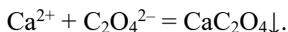
Фториды катионов III аналитической группы нерастворимы и выпадают из раствора в виде белых аморфных осадков (рис. 46). Осаждение можно проводить фторидами щелочных металлов – KF, NaF, или аммония.



Фториды щелочноземельных металлов нерастворимы ни в кислотах, ни в щелочах, ни в избытке осадителя.

Действие оксалатов

Оксалаты кальция, стронция и бария нерастворимы и при добавлении растворимого оксалата к раствору, содержащему ионы соответствующего металла, выпадают в виде белых мелкокристаллических осадков (рис. 47).



Оксалаты щелочноземельных металлов хорошо растворимы в минеральных кислотах: соляной, азотной, – но нерастворимы в уксусной кислоте.



Рис. 47. Оксалаты кальция, стронция и бария

Действие серной кислоты и сульфатов

Таблица 9. Растворимость сульфатов щелочноземельных металлов

№	Сульфат	Растворимость, г/л
1	CaSO ₄	1,13
2	SrSO ₄	0,11
3	BaSO ₄	0,0023

Серная кислота является групповым реагентом для ионов III группы. Растворимость сульфатов падает от сульфата кальция к сульфату бария (Таблица 9). Сульфат кальция малорастворим и выпадает медленно, сульфаты стронция и бария нерастворимы (рис. 48).



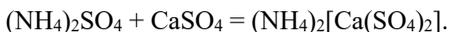
Рис. 48. Сульфаты кальция, стронция и бария

Разницей в растворимости можно воспользоваться для обнаружения ионов стронция и бария в присутствии ионов кальция. При добавлении гипсовой воды – насыщенного раствора сульфата кальция – к исследуемому раствору будут выпадать только осадки сульфатов стронция и бария (рис. 49). Причем четко выраженный осадок будет наблюдаться только для ионов бария, в случае стронция осадок можно заметить лишь по рассеиванию луча в растворе.



Рис. 49. Осаждение сульфатов стронция и бария гипсовой водой.
(<https://www.youtube.com/watch?v=Rz4gwithxHZk>)

Для полноты осаждения можно использовать избыток реагента, но в этом случае надо иметь в виду, что сульфат кальция растворим в избытке сульфата аммония с образованием комплексного аниона:



Поэтому при осаждении сульфатов можно использовать только серную кислоту и сульфаты щелочных металлов.

Растворимость сульфата кальция в сульфате аммония можно использовать для отделения ионов кальция от бария и стронция.

Действие Na_2S

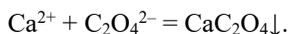
Все сульфиды ионов III группы растворимы, кроме сульфида свинца. Этой реакцией можно воспользоваться для обнаружения и отделения иона свинца от других ионов III группы.

Частные реакции ионов III аналитической группы

Обнаружение ионов Ca^{2+}

Реакция с оксалатом аммония

Реакция проводится при нагревании в слабокислой среде. Нагревание способствует осаждению и образованию более крупнокристаллического осадка, поэтому для получения кристаллического осадка можно проводить реакцию в нагретом растворе с медленным прибавлением осаждающего реагента.



Ионы стронция и бария также образуют нерастворимые оксалаты, поэтому они должны быть предварительно отделены.

Реакция с гексацианоферратом (II) калия

При действии на раствор соли кальция гексацианоферрата (II) калия (желтой кровавой соли) выпадает белый кристаллический осадок гексацианоферрата (II) калия-кальция.

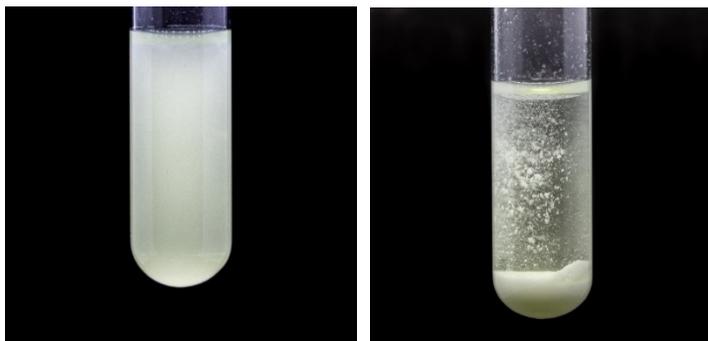
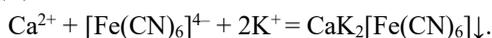


Рис. 50. Осаждение ионов кальция гексацианоферратом (II) калия

Для повышения чувствительности эту реакцию проводят в присутствии солей аммония в слабощелочной среде. В этом случае выпадает

III Аналитическая группа катионов

белый осадок менее растворимого гексацианоферрата (II) калия-аммония-кальция (рис. 50).



Осадок нерастворим в уксусной кислоте, но растворим в сильных минеральных – азотной, соляной.

Ионы стронция не мешают проведению реакции. Ионы бария в высокой концентрации также дают осадок гексацианоферрата (рис. 51), и желательно их отделить.

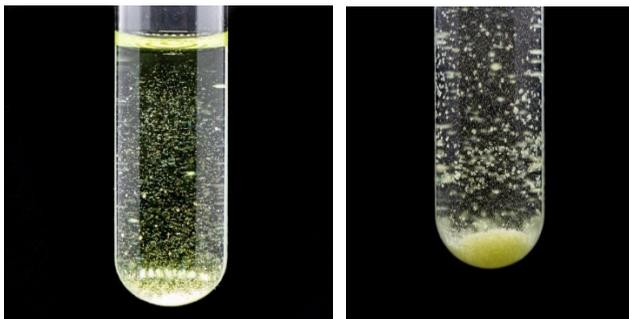
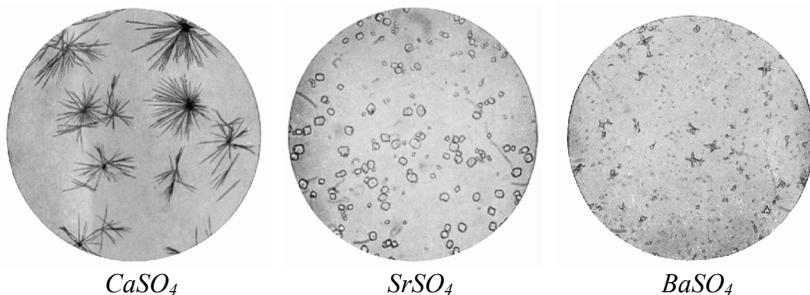


Рис. 51. Осаждение гексацианоферрата (II) бария

Микрокристаллоскопическая реакция с серной кислотой

Сульфат кальция малорастворим и при осаждении серной кислотой, в отличие от ионов бария и стронция, образует пучки длинных игольчатых кристаллов (рис. 52). Осадки сульфатов бария и стронция очень мелко-дисперсны, и даже под микроскопом сложно увидеть их кристаллы.



CaSO_4

SrSO_4

BaSO_4

Рис. 52. Микрокристаллоскопия. Осаждение сульфатов ионов III аналитической группы серной кислотой

http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/03_analiticheskaya_khimiya_chast_II/4970

Обнаружение ионов Sr^{2+}

Ионы стронция не имеют характеристичных реакций и чаще всего обнаруживаются методом исключения. Например, ионы стронция можно обнаружить реакцией с гипсовой водой после отделения ионов бария. Ионы кальция в этом случае обнаружению ионов стронция не мешают.

Обнаружение ионов Ba^{2+}

Реакция с хроматами и дихроматами

При реакции с растворами хроматов и дихроматов ионы бария образуют желтый осадок хромата бария (рис. 53).

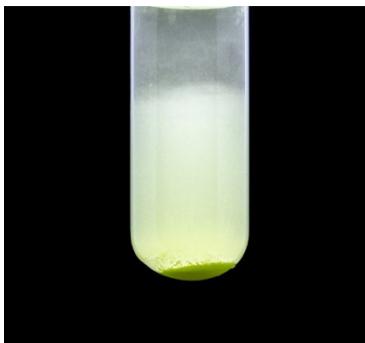
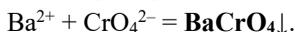


Рис. 53. Осадок хромата бария

Хромат бария, в отличие от хромата стронция, нерастворим в слабых кислотах (например, уксусной), и при необходимости обнаружения ионов бария в присутствии ионов стронция можно проводить осаждение дихроматом калия с добавлением ацетата натрия. Ионы кальция не мешают обнаружению ионов бария.

Хромат бария растворим в минеральных кислотах – азотной, соляной.

Обнаружение и отделение ионов Pb^{2+}

Ионы свинца могут присутствовать среди ионов III группы в малых концентрациях. Их можно легко обнаружить с помощью ранее описанных реакций с сульфидами с образованием черного осадка и с иодидами с образованием желтого осадка. Остальные ионы III группы не мешают обнаружению свинца. После обнаружения ионов свинца их необходимо отделить; они даже в малых концентрациях как раз мешают определению ионов III группы, поскольку дают тот же набор нерастворимых осадков.

III Аналитическая группа катионов

Убрать ионы свинца можно с помощью осаждения сульфидом натрия или же за счет растворимости карбонатов в избытке щелочи.

Окрашивание пламени

Ионы III аналитической группы, так же, как и I группы, дают четко выраженную окраску пламени (рис. 54, Таблица 10). Для появления этой окраски необходимо использование летучих солей этих ионов – хлоридов, нитратов, ацетатов. Сульфаты как в растворе (CaSO_4), так и в осадках (CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4), так же, как и карбонаты с фосфатами в твердом виде, окрашивания пламени не дают.

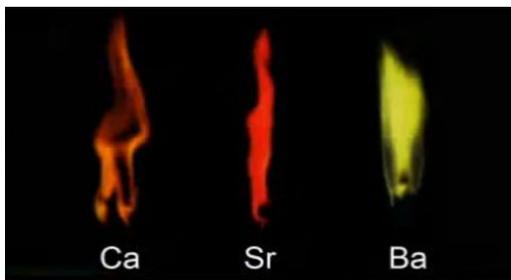


Рис. 54. Окрашивание пламени ионами III аналитической группы
(<https://www.timetoast.com/timelines/804372ae-cbaa-4c50-a423-ed17022d6911>)

Таблица 10. Окрашивание пламени ионами щелочноземельных металлов

№	Ион	Окраска пламени
1	Ca^{2+}	Оранжевый
2	Sr^{2+}	Карминово-красный
3	Ba^{2+}	Желто-зеленый

Схема анализа смеси катионов III аналитической группы

При систематическом анализе катионы III аналитической группы отделяются в виде осадка сульфатов. Для перевода их в раствор чаще всего используется их конверсия в карбонаты. Ее можно осуществить двумя путями. Первый – сплавление осадка сульфатов с карбонатом натрия с последующим отделением сульфата натрия и избытка карбоната от осадка карбонатов щелочных металлов водой. Второй – перевод сульфатов в карбонаты обработкой водным раствором карбоната натрия.

Даже для самых плохо растворимых солей всегда существует равновесие



И если к такой системе прибавить другой ион, также образующий нерастворимый осадок, например, карбонат, то из раствора выпадут и сульфат, и карбонат. Но сульфат-ион в растворе возникает только из-за растворения нерастворимого сульфата, а карбонат мы прибавляем в виде концентрированного раствора карбоната натрия или калия. В результате карбонат-ионов в растворе на несколько порядков больше, и в осадок выпадает преимущественно карбонат.

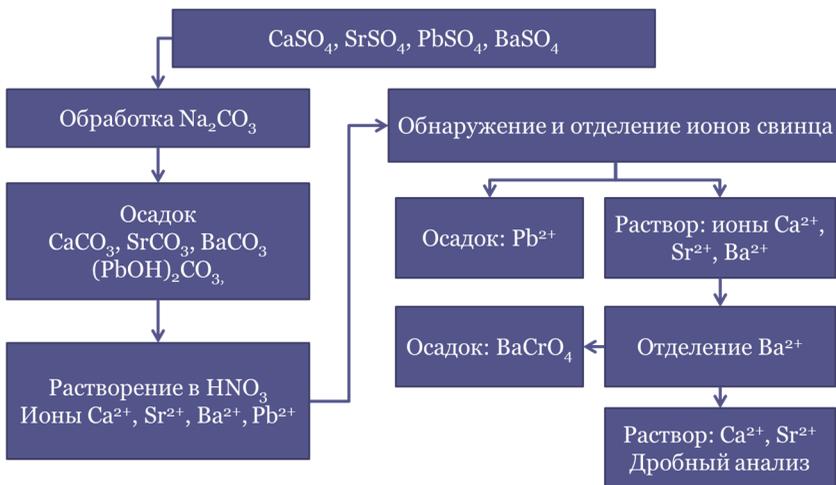
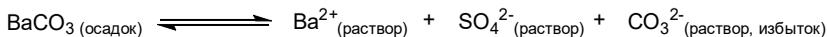


Рис. 55. Схема анализа смеси катионов III аналитической группы

Если карбонат растворим хуже, чем сульфат, как в случае солей кальция, то это и является движущей силой реакции. В обратной ситуации, если сульфат растворим хуже карбоната (соли бария), обмен происходит только за счет избытка карбонат-ионов. В любом случае для ускорения процесса его проводят несколько раз – добавляют к осадку сульфатов

III Аналитическая группа катионов

концентрированный раствор карбоната натрия или калия, кипятят в течение 20–30 минут, отделяют осадок и повторяют процесс. После трех циклов обмена обычно большая часть осадка превращается в карбонат, и его можно легко растворить в азотной кислоте для продолжения анализа (рис. 55). В полученном растворе определяются соли свинца (если они не были обнаружены при анализе II группы катионов), затем они отделяются от раствора. В растворе можно определить катионы кальция реакцией с желтой кровяной солью и катионы бария реакцией с дихроматом калия. Ион стронция определяется по реакции с гипсовой водой после отделения ионов бария.

Разбор задач

Задача 1

Для обнаружения в растворе ионов кальция можно использовать:

- a) Na_2CO_3
- б) Na_2S
- в) $K_4[Fe(CN)_6]$
- г) KI
- д) K_3PO_4
- е) $K_2Cr_2O_7 + CH_3COONa$
- ж) NH_3 водный

- а) Да. Карбонат кальция нерастворим и выпадет осадок.
- б) Нет. Сульфид кальция растворим.
- в) Да. Выпадет белый осадок комплексной соли.
- г) Нет. Иодид кальция растворим.
- д) Да. Белый осадок фосфата кальция.
- е) Нет. Хромат кальция растворим.
- ж) Нет. Водный аммиака слабее, как основание, чем гидроксид кальция. Осадок выпадать не будет.

Задача 2

В растворе содержатся ионы Sr^{2+} , Ba^{2+} . Запишите результаты взаимодействия раствора с перечисленными в таблице реагентами.

№	Реагент	Результат
1	NH_3 избыток	
2	$NaOH$	
3	H_2SO_4	
4	Na_2CrO_4	

Что будет наблюдаться, если осадок, полученный в п. 4, обработать CH_3COOH ? HCl ? Можно ли утверждать, что перечисленных в таблице реакций достаточно для доказательства присутствия в растворе ионов стронция и бария?

№ 1. Аммиак как основание слабее гидроксидов стронция и бария, реакции не будет.

№ 2. При добавлении NaOH выпадает гидроксид стронция. Гидроксид бария растворим и выпадать не будет.

№ 3. Выпадет белый осадок сульфатов.

№ 4. Выпадет желтый осадок хроматов.

Под действием уксусной кислоты растворится хромат стронция. Поскольку заметить частичное растворение осадка не всегда возможно, то по этому критерию нельзя ничего сказать, однако хромат-ион частично перейдет в раствор и окрасит его в желтый цвет. В соляной кислоте растворится весь осадок.

Только на основании данных условия нельзя утверждать, что наличие ионов стронция и бария доказано. Наличие ионов стронция доказывается реакцией № 2, но реакции, специфичные для ионов бария, отсутствуют. Реакции № 3 и № 4 характерны в описанных условиях и для бария, и для стронция. Критерием наличия ионов бария в растворе могла бы стать проба на растворимость хроматов в кислотах, но она не проведена.

Задача 3

Реакции, проведенные с раствором, содержащим ионы III аналитической группы, приведены в таблице. Какие ионы могут присутствовать в растворе?

№	Реагент	Результат	Примечания
1	NaOH (свободный от карбоната)	Белый осадок	
2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COONa}$	Нет	
3	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{NH}_4\text{Cl}$	Белый осадок	
4	CaSO_4	Нет	

С NaOH белый осадок могут образовывать ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Pb^{2+} . Ионы бария этой реакцией обнаружить нельзя. С дихроматом в присутствии ацетата натрия реагируют ионы свинца и бария, поскольку осадка нет, то их в растворе нет. С желтой кровяной солью дают осадок в указанных условиях (№ 3) ионы кальция и бария. Ионов бария в растворе нет, значит, есть ион кальция. № 4 – гипсовая вода дает осадок с ионами бария и стронция. Ионов бария нет – значит, остаются ионы стронция.

Подобные задачи можно решать с помощью составления таблицы реакций ионов. По известным из условия результатам реакций здесь

III Аналитическая группа катионов

можно отмечать присутствие/отсутствие ионов: «+» – ион может присутствовать (реакция может давать такой результат в присутствии данного иона) «-» – отсутствует, «?» – нельзя сделать вывод.

№	Реагент	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺
1	NaOH (свободный от карбоната)	+	+	?	+
2	K ₂ Cr ₂ O ₇ + CH ₃ COONa	?	?	-	-
3	K ₄ [Fe(CN) ₆] + NH ₄ Cl	+	?	?	+
4	CaSO ₄	?	+	+	+
Наличие иона		+	+	-	-

В растворе присутствуют те ионы, у которых нет ни одного «-».
Итак, в растворе есть Ca²⁺ и Sr²⁺.

Задания

№ 1. Для обнаружения в растворе ионов Ba²⁺ можно использовать:

- а) NaCl
- б) Na₂S
- в) Na₂HPO₄
- г) KF
- д) Na₂SO₄
- е) K₂Cr₂O₇ + CH₃COONa
- ж) NaOH

№ 2. Для обнаружения в растворе ионов Sr²⁺ можно использовать:

- а) NaI
- б) CaSO₄
- в) K₂Cr₂O₇ + CH₃COONa
- г) NH₃ водный
- д) Na₂CO₃
- е) CH₃COONa
- ж) K₂C₂O₄

№ 3. В растворе содержатся ионы Ca²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺. Запишите результаты взаимодействия раствора с перечисленными в таблице реагентами.

№	Реагент	Результат
1	K ₂ Cr ₂ O ₇ , CH ₃ COONa	Желтый осадок
2	NH ₃ избыток	Белый осадок
3	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Белый осадок
4	KI	Желтый осадок

Что будет наблюдаться, если осадок, полученный в п. 1, обработать раствором HNO_3 ? NaOH ? Можно ли утверждать, что проведенных реакций достаточно для доказательства присутствия в растворе перечисленных ионов?

№ 4. Реакции, проведенные с раствором, содержащим ионы III аналитической группы, приведены в таблице:

№	Реагент	Результат	Примечания
1	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Белый осадок	Растворим в HCl
2	KF	Белый осадок	Нерастворим в кислотах
3	Na_2S	Нет реакции	
3	Na_2SO_4	Нет реакции	
4	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COONa}$	Желтый осадок	Растворим в минеральных кислотах
5	К раствору после отделения осадка из № 4 добавлен раствор CaSO_4	Нет реакции	

Какие ионы присутствуют в растворе?

№ 5. Можно ли использовать для проверки растворимости осадков ионов III аналитической группы серную кислоту? Если нет, то почему? Какие минеральные кислоты можно использовать?

Действие реагентов на катионы III аналитической группы

Таблица 11. Сводные данные по аналитическим реакциям катионов III группы

Реагент	Катион		
	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
NaOH , KOH	Аморфный белый осадок $\text{Ca}(\text{OH})_2$. За счет присутствия в растворе щелочи карбонат-ионов выпадает нерастворимый карбонат.	Аморфный белый осадок $\text{Sr}(\text{OH})_2$. Из концентрированных растворов. За счет присутствия в растворе щелочи карбонат-ионов выпадает нерастворимый карбонат.	$\text{Ba}(\text{OH})_2$ достаточно хорошо растворим и не выпадает. За счет присутствия в растворе щелочи карбонат-ионов выпадает нерастворимый карбонат.

III Аналитическая группа катионов

Реагент	Катион		
	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	Белый осадок карбоната, растворимый в кислотах.		
NH ₃ водный	Осадки не образуются.		
K ₂ CrO ₄		Желтый осадок SrCrO ₄ , растворим в кислотах.	Желтый осадок BaCrO ₄ , растворим в минеральных кислотах, не растворим в уксусной кислоте.
K ₂ Cr ₂ O ₇ + CH ₃ COONa			Желтый осадок BaCrO ₄
K ₂ HPO ₄	Белый осадок МНРО ₄ , растворимый в кислотах. В щелочной среде выпадает М ₃ (РО ₄) ₂ .		
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Белый осадок МС ₂ O ₄ , растворим в минеральных кислотах – азотной, соляной, нерастворим в уксусной кислоте.		
KF, NaF, NH ₄ F	Белый аморфный осадок MF ₂ , нерастворимый в щелочах и кислотах.		
H ₂ SO ₄	Белый осадок СаSO ₄ . Заметно растворим в воде, растворим в растворе сульфата аммония.	Белые осадки SrSO ₄ и BaSO ₄ . Нерастворимы в кислотах и сульфате аммония, растворимы в концентрированной серной кислоте с образованием гидросульфатов.	

Реагент	Катион		
	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
K ₄ [Fe(CN) ₆]	Белый осадок СаK ₂ [Fe(CN) ₆]. В присутствии солей аммония – менее растворимый СаKNH ₄ [Fe(CN) ₆]. Нерастворим в уксусной кислоте, растворим в минеральных кислотах.		Белый осадок BaK ₂ [Fe(CN) ₆] из концентрированных растворов.
CaSO ₄		Белые осадки SrSO ₄ и BaSO ₄ .	
Окрашивание пламени	Оранжевый цвет.	Карминово-красный цвет.	Желто-зеленый цвет.

Практическая работа

Общие реакции ионов III группы

1. К 5–6 каплям раствора соли кальция, стронция или бария добавьте 1–2 капли раствора серной кислоты или сульфата натрия. Обратите внимание на различия в скорости выпадения осадков и их внешнем виде.
2. К 5–6 каплям раствора соли кальция, стронция или бария добавьте 1–2 капли раствора щелочи. Должен ли выпасть осадок в случае соли бария? Обоснуйте свой ответ. Выпал ли осадок при проведении реакции? Если да, то предложите возможное объяснение.
3. К 5–6 каплям раствора соли кальция, стронция или бария добавьте 1–2 капли раствора карбоната калия или натрия. Запишите наблюдения.
4. К 5–6 каплям раствора соли кальция, стронция или бария добавьте 1–2 капли раствора уксусной кислоты и затем 3–4 капли раствора оксалата калия, натрия или аммония. Для получения кристаллического осадка нагрейте раствор соли на водяной бане и добавляйте раствор оксалата по каплям. Проверьте растворимость осадков в кислотах – соляной и уксусной. Запишите наблюдения.
5. К 5–6 каплям раствора соли кальция, стронция или бария добавьте 1–2 капли раствора фторида натрия, калия или аммония. Проверьте растворимость осадков в кислотах. Запишите наблюдения.
6. К 5–6 каплям раствора соли кальция, стронция или бария добавьте 1 каплю раствора уксусной кислоты и затем гидрофосфата калия, аммония или натрия. Проверьте растворимость осадков в кислотах и щелочах. Запишите наблюдения.
7. К 5–6 каплям раствора соли кальция, стронция или бария добавьте 4–5 капель раствора CaSO_4 . Запишите наблюдения.

Обнаружение ионов Ca^{2+}

1. К 5–6 каплям раствора соли кальция добавьте 5–6 капель раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Если осадок не выпадает, нагрейте пробирку на водяной бане. Проведите эту реакцию в присутствии соли аммония – к 5–6 каплям раствора соли кальция добавьте по 5–6 капель раствора NH_4Cl и водного раствора аммиака, затем 5–6 капель раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и нагрейте пробирку на водяной бане. Проведите реакции с солями стронция и бария. Есть ли отличия? Запишите наблюдения.
2. Реакцию соли кальция с сульфат-ионами проведите в микрокристаллоскопическом варианте: на предметное стекло нанесите каплю разбавленной соли кальция, рядом – каплю разбавленного раствора

III Аналитическая группа катионов

серной кислоты и соедините их стеклянной палочкой. Под микроскопом должно наблюдаться образование пучков игольчатых кристаллов гипса. Если кристаллы не выпадают, частично упарьте раствор на водяной бане. Зарисуйте или сфотографируйте кристаллы.

Обнаружение ионов Ba^{2+}

1. К 2–3 каплям раствора соли бария 1–2 капли раствора ацетата натрия и затем 2–3 капли раствора $K_2Cr_2O_7$. Если осадок не выпадает, нагрейте пробирку на водяной бане. Исследуйте растворимость осадка в уксусной и соляной кислотах. Проведите эту реакцию с другими ионами III группы. Запишите наблюдения.

По итогам работы заполните сводную таблицу:

Действие реагентов на катионы III аналитической группы

Реагент	Катион				
	Ca^{2+}				
Na_2CO_3	Белый осадок $CaCO_3$				

Контрольная задача – доказательство присутствия в растворе известного иона III группы или определение неизвестного иона III группы.

Контрольная работа по ионам I–III аналитических групп. В растворе содержится один из ионов I–III аналитических групп. Необходимо, используя результаты предыдущих практических работ, определить неизвестный ион и доказать отсутствие других ионов из списка. Список возможных ионов: Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Необходимо использовать методы систематического анализа.

IV Аналитическая группа катионов

К четвертой аналитической группе катионов в кислотно-основной схеме анализа относятся катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , а также производные Sn^{IV} , As^{III} , As^{V} . Последние могут присутствовать в анализируемом образце в растворенном состоянии в одном из двух случаев: либо в сильнокислой среде – соли Sn^{4+} , либо в щелочной среде в виде анионов – солей мышьяковистой, мышьяковой кислот и гексагидроксоантраниатов. Мы будем рассматривать обнаружение только четырех катионов – Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} .

Групповым реагентом для катионов IV группы является NaOH . Все ионы этой группы дают нерастворимые амфотерные гидроксиды, растворяющиеся в избытке щелочи. Надо отметить, что в этой группе, в отличие от предыдущих, присутствует ион Cr^{3+} , все соли которого окрашены (рис. 56). Такие ионы часто также называют хромофорными. Для ионов Cr^{3+} и Sn^{2+} характерны окислительно-восстановительные реакции, которые часто используются как специфические для обнаружения ионов.



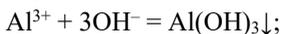
Рис. 56. Растворы нитрата, сульфата и хлорида хрома

Также для ионов этой группы характерно образование комплексных соединений – гидроксокомплексов, комплексов с органическими соединениями: ализарином, купференом и другими. Это свойство также используется для обнаружения ионов IV группы.

Общие реакции катионов IV аналитической группы

Действие щелочей – KOH или NaOH

Щелочь является групповым реагентом для IV группы. При реакции с щелочами катионы IV группы образуют осадки гидроксидов, растворимые в избытке щелочи с образованием гидроксокомплексов.



Гидроксиды алюминия, цинка и олова (II) белые (рис. 57), гидроксид хрома (III) обычно серо-зеленого цвета, но в зависимости от условий осаждения может быть от голубого до почти черного (рис. 58). Гидроксиды растворимы также в кислотах.

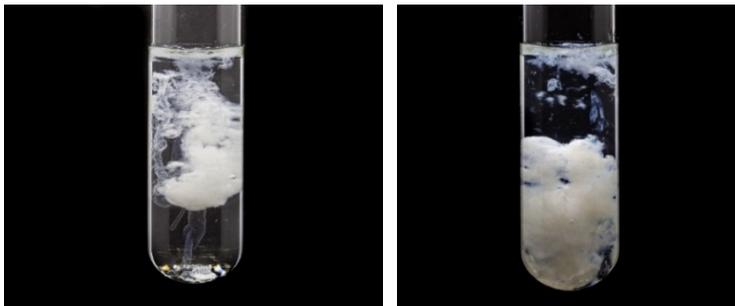


Рис. 57. Гидроксиды алюминия (слева) и цинка (справа)



Рис. 58. Гидроксид хрома(III), осажденный в разных условиях (фото Н.И. Морозовой)

Реакция с водным раствором аммиака

Водный раствор аммиака является достаточно сильным основанием для того, чтобы осадить гидроксиды ионов металлов IV группы. В избытке аммиака растворимы только гидроксид цинка и гидроксид хрома, остальные гидроксиды не реагируют с аммиаком.

Действие карбонатов калия или натрия

При действии карбонатов ионы IV группы образуют осадки. Состав осадка зависит от иона. Трехзарядные ионы – Al^{3+} , Cr^{3+} – дают промежуточные карбонаты, полностью гидролизующиеся в водной среде, и реакция идет с образованием гидроксида и выделением углекислого газа (рис. 59). При высоких концентрациях этих ионов выделение газа возможно заметить, но это не стоит рассматривать как аналитический сигнал, тем более что при использовании избытка карбоната последний реагирует с углекислым газом с образованием гидрокарбоната.

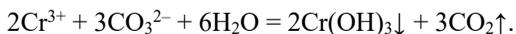
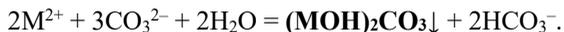


Рис. 59. Реакция соли хрома с карбонатом калия. Вверху пробирки можно заметить пузырьки выделяющегося углекислого газа



Рис. 60. Гидрокарбонат цинка

Двухзарядные катионы – Zn^{2+} , Sn^{2+} – дают более устойчивые карбонаты, не претерпевающие полного гидролиза. Они осаждаются из раствора в виде основных карбонатов (рис. 60).



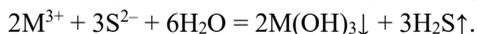
В избытке реагента осадки не растворяются. Они растворяются в кислотах, в щелочах, а основной карбонат цинка и гидроксид хрома – в водном растворе аммиака.

Действие сульфидов



Рис. 61. Реакция солей алюминия (сверху) и хрома (снизу) с сульфидом натрия. На левом верхнем фото можно видеть пузырьки выделяющегося сероводорода

Взаимодействие с сульфидами сходно с реакцией с карбонатами. Сульфиды трехзарядных катионов неустойчивы в водной среде и полностью гидролизуются с образованием осадка гидроксида (рис. 61):



Двухзарядные катионы – Zn^{2+} , Sn^{2+} – в этих условиях дают осадок сульфида. Сульфид цинка белый (рис. 62) и растворим в минеральных

кислотах (серная, хлороводородная) и щелочах. Сульфид олова бурого цвета и ни в кислотах, ни в щелочах не растворяется.

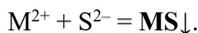


Рис. 62. Осаждение сульфида цинка (сверху) и олова (II) (снизу)

Действие гидрофосфатов и фосфатов

Основной вопрос при действии фосфатов и гидрофосфатов на катионы этой и следующих групп состоит в том, чтобы выяснить состав выпадающего осадка. В большинстве случаев для многозарядных ионов нерастворимы фосфаты и гидрофосфаты. Но при этом фосфат-ион существует только в сильнощелочной среде, и использование его в качестве осадителя приводит к образованию основных фосфатов или гидроксидов металлов. В реакции с гидрофосфат-анионом состав осадка зависит от соотношения растворимостей фосфата, гидрофосфата и основных фосфатов (табл. 12).

В случае трехзарядных катионов IV группы выпадают осадки нейтральных фосфатов – $AlPO_4$, $CrPO_4$ (рис. 63), причем их растворимость настолько низка, что они нерастворимы и в слабых кислотах – например,

IV Аналитическая группа катионов

укусной – и могут быть осаждены в слабокислой среде. В случае двухзарядных катионов образуются нерастворимые гидрофосфаты – $ZnHPO_4$, $SnHPO_4$ (рис. 64). С учетом слабощелочной среды раствора гидрофосфатов щелочных металлов возможно образование примесей нейтральных фосфатов и основных солей. При добавлении к раствору соли аммония и водного раствора аммиака в случае двухзарядных катионов образуются двойные соли:

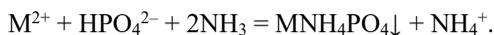


Таблица 12. Растворимость фосфатов и гидрофосфатов

Фосфат/гидрофосфат	HCl	CH ₃ COOH	NaOH	NH ₃
AlPO ₄	+	–	+	–
CrPO ₄	+	–	+	+
ZnHPO ₄	+	+	+	+
SnHPO ₄	+	+	+	–

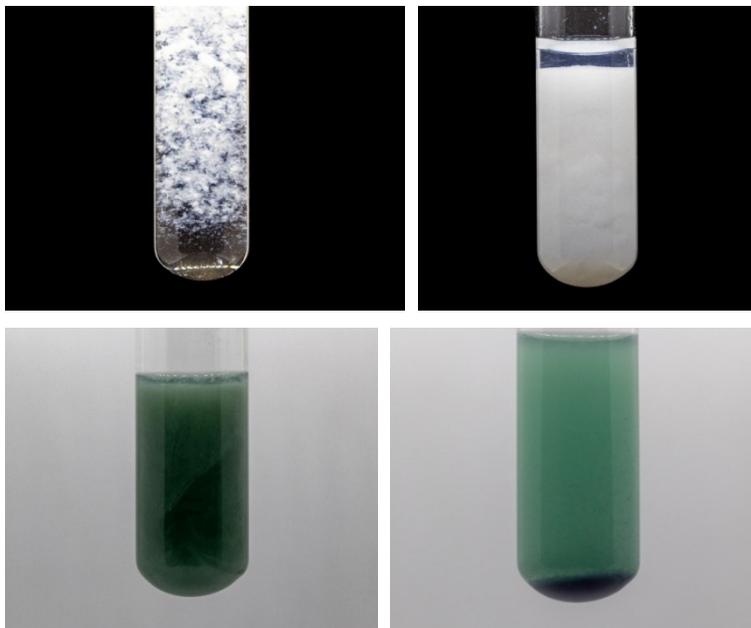


Рис. 63. Фосфаты алюминия (сверху) и хрома (снизу)

Двойные соли менее растворимы, и таким образом можно повысить чувствительность реакции.

Фосфат хрома серо-зеленый, остальные фосфаты белые. Все фосфаты растворимы в щелочах и сильных кислотах. Гидрофосфаты и фосфаты цинка и олова растворимы в уксусной кислоте, гидрофосфат цинка и фосфат хрома – в растворе аммиака. Фосфаты алюминия и хрома в уксусной кислоте нерастворимы.



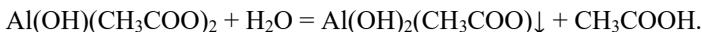
Рис. 64. Гидрофосфаты олова (слева) и цинка (справа)

Действие ацетата натрия

Ацетаты ионов IV группы, как и все ацетаты, растворимы, поэтому при комнатной температуре при действии ацетата натрия осадок не выпадает. Однако ацетаты трехзарядных катионов $\text{Al}(\text{O}(\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_3)$ и $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ нестойки к гидролизу. Даже в холодной воде они в существенной степени гидролизваны по катиону и существуют в виде растворимой основной соли $\text{M}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$.



При нагревании происходит их дальнейший гидролиз и выпадает осадок $\text{M}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$.



Основной ацетат хрома гидролизуется в меньшей степени. Его гидролиз усиливается в присутствии основных ацетатов алюминия, поэтому основной ацетат хрома выпадает только при наличии в растворе ионов алюминия. Реакция малочувствительна.

Частные реакции катионов IV аналитической группы

Обнаружение ионов Al^{3+}

Реакция с ализарином

Гидроксид алюминия в щелочной среде дает с ализарином ярко-красный комплекс (рис. 65). Это вещество называют «ализарин-алюминиевым лаком», и оно широко используется в промышленности как краситель. Структура его до конца не установлена, и оно рассматривается либо как адсорбционное соединение ализарина с $Al(OH)_3$, либо как комплексная соль. Ализарин-алюминиевый лак растворим в щелочах и минеральных кислотах, нерастворим в уксусной кислоте.

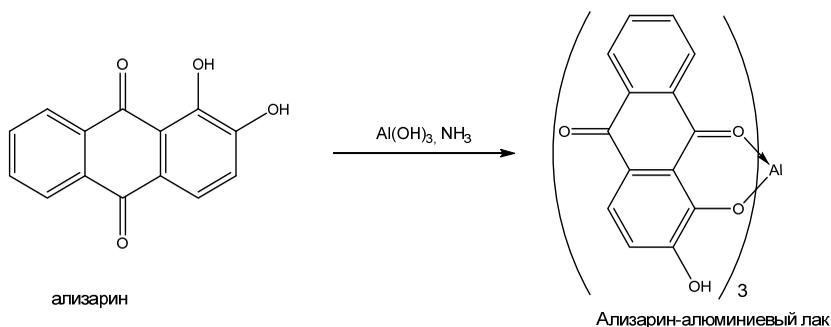


Рис. 65. Вверху – ализарин-алюминиевый лак, внизу – раствор ализарина

Реакция с алюминоном

При действии алюминона на раствор, содержащий ионы алюминия, образуется ярко-красная комплексная соль (рис. 66). Реакцию удобно проводить капельным методом.

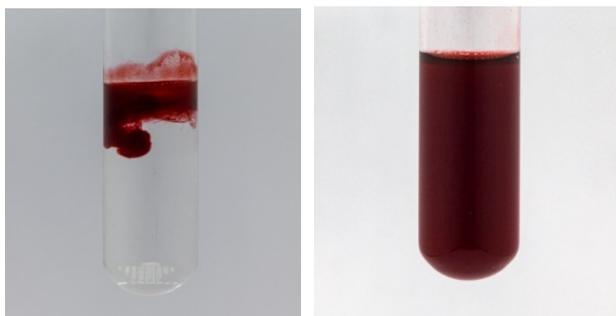
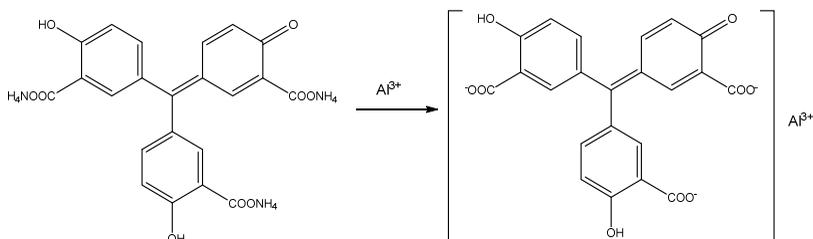


Рис. 66. Образование комплекса ионов алюминия с алюминоном

Обнаружение ионов Cr^{3+}

Наиболее характерной для иона хрома (III) является реакция его окисления. Хром (III) в щелочной среде достаточно легко окисляется до хромат-иона пероксидом водорода. Реакцию можно проводить как с осадком гидроксида хрома, так и с раствором гидроксохромата. В этом случае происходит изменение цвета с зеленого, характерного для гидроксохромата, или серо-зеленого, серого или зеленого цвета гидроксида хрома (III) на оранжево-желтый, характерный для хрома (VI) (рис. 67).



Избыток пероксида водорода приводит к образованию коричневого пероксохроматного комплекса. Для исключения побочных процессов в качестве окислителя можно также использовать бромную воду и гипохлорит натрия. Другие ионы IV группы не мешают проведению реакции.

Проверить наличие хромат-аниона в растворе можно следующими способами:

1. Осаждением хромата бария, как описано в предыдущем разделе.
2. Восстановлением до соединений Cr (III) с помощью Na_2SO_3 в кислой среде. При этом окраска раствора поменяется с желтой на зеленую.

3. Получением пероксосоединения хрома. В кислой среде пероксид водорода образует с хромат-ионом нейтральный сине-фиолетовый CrO_5 , который можно экстрагировать амиловым спиртом.



Рис. 67. Окисление гидроксохромата натрия пероксидом водорода

Обнаружение ионов Zn^{2+}

Реакция с гексацианоферратом (II) калия

При реакции с гексацианоферратом (II) калия (желтой кровавой солью) ионы цинка образуют белый осадок двойной соли (рис. 68).



Гексацианоферрат калия должен быть в избытке, потому что при избытке ионов цинка образуется более растворимый $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Гексацианоферрат цинка-калия хорошо растворим в щелочной среде, поэтому осаждение надо проводить в слабокислой или нейтральной среде. Ионы хрома и алюминия не мешают проведению реакции.



Рис. 68. Гексацианоферрат(II) цинка

Реакция с гексацианоферратом (III) калия

При реакции с гексацианоферратом (III) калия (красной кровяной солью) ионы цинка образуют желтый осадок двойной соли (рис. 69).



Гексацианоферрат (III) цинка-калия также хорошо растворим в щелочной среде, поэтому осаждение надо проводить в слабокислой или нейтральной среде.

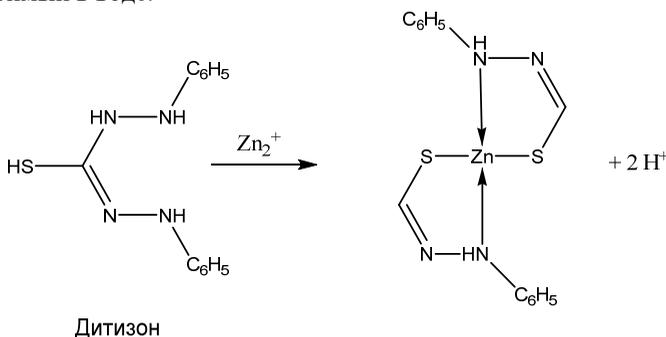


Рис. 69. Гексацианоферрат(III) цинка

Ионы хрома и алюминия не мешают проведению реакции. Ионы Sn^{2+} мешают, так как восстанавливают $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ до $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, и осадок не имеет ожидаемого цвета.

Реакция с дитизоном

Ионы цинка с дитизоном в щелочной среде дают красный комплекс, растворимый в воде.



Реакция с 8-оксихинолином

В слабокислой среде ионы цинка образуют с 8-оксихинолином желтый осадок оксихинолята цинка (рис. 70).

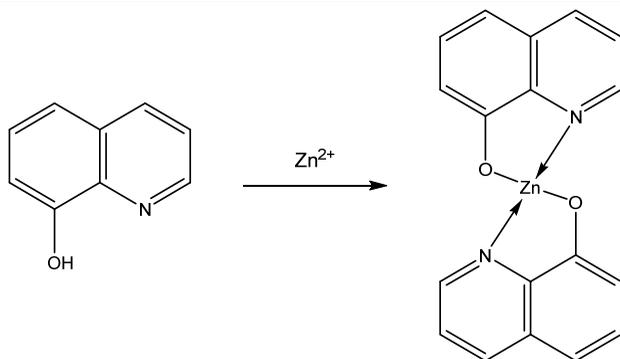


Рис. 70. Осаждение ионов цинка 8-оксихинолином

Обнаружение ионов Sn^{2+}

Помимо образования характерного сульфида, ионы Sn^{2+} могут быть обнаружены за счет из высокой восстановительной способности. В щелочной среде соединения Sn (II) восстанавливают малоактивные металлы – свинец, висмут, ртуть, серебро – из их солей. Добавление раствора нитрата металла к водному раствору гексагидроксоостаннита приводит к образованию черного осадка металла – свинца, висмута или ртути (рис. 71). Серебро восстанавливается из аммиачного комплекса.



Ионы Sn^{2+} при окислении переходят в соединения олова (IV), которые неустойчивы к гидролизу. Они существуют в растворе в щелочной среде в виде гидроксокомплексов и в сильноокислой среде (концентрированная соляная кислота) также в виде анионных комплексов ($\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$). Это

позволяет определять ионы Sn^{2+} с помощью их окисления. Ионы Sn^{2+} легко окисляются до Sn (IV) пероксидом водорода в нейтральной или слабокислой среде. Образующиеся соединения Sn (IV) гидролизуются до нерастворимого гидрата оксида олова (IV), выпадающего в виде белого осадка (рис. 72). Ускорить гидролиз можно добавлением сульфата или нитрата натрия.

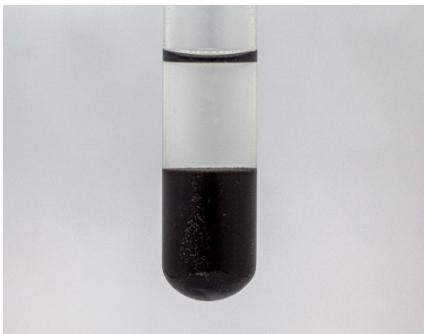
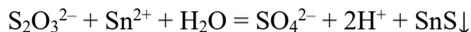


Рис. 71. Восстановление нитрата висмута солями олова(II).



Рис. 72. Окисление Sn^{2+} до $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Очень низкая растворимость сульфида олова позволяет осаждать его в присутствии остальных ионов IV группы и таким образом обнаруживать олово (II) без его отделения. Для этого можно использовать раствор сероводорода или тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в слабокислой среде.



В последнем случае для осаждения сульфида олова требуется нагревание.

Схема анализа смеси катионов IV аналитической группы

При систематическом анализе катионы IV аналитической группы отделяются в виде раствора гидроксокомплексов, которые действием соляной или серной кислот легко перевести обратно в катионы. В растворе они находятся с катионами I аналитической группы. Катионы первой группы обычно не мешают обнаружению катионов IV группы, хотя присутствие солей аммония часто повышает растворимость многих осадков, и в этом случае имеет смысл разрушить соли аммония перед анализом. Для начала необходимо проверить цвет раствора – зеленый или фиолетовый цвет свидетельствует о возможном присутствии ионов Cr^{3+} . Обратное неверно – ионы хрома имеют не слишком интенсивную окраску, и в малых концентрациях цвет раствора будет сложно увидеть. Далее ионы алюминия и хрома отделяются обработкой гидрофосфатом натрия в слабокислой среде. В растворе остаются ионы Zn^{2+} и Sn^{2+} , которые не мешают определению друг друга, но при необходимости ионы цинка могут быть отделены в виде аммиачного комплекса.

Разбор задач

Задача 1

Для обнаружения в растворе ионов Al^{3+} можно использовать

- а) Na_2CO_3*
- б) CH_3COONa*
- в) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$*
- г) KI*
- д) K_2HPO_4*
- е) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COONa}$*
- ж) NH_3 водный*

- а) Да. Выпадет белый осадок гидроксида алюминия.
- б) Да. При нагревании выпадет осадок основного ацетата.
- в) Нет.
- г) Нет. Иодид алюминия растворим.
- д) Да. Белый осадок фосфата алюминия.
- е) Нет.
- ж) Да. Выпадет белый осадок гидроксида алюминия.

Задача 2

Реакции, проведенные с раствором, содержащим ионы IV аналитической группы, приведены в таблице.

№	Реагент	Результат	Примечания
1	NH_3 водный	Белый осадок	Растворим в щелочах
2	NaOH, затем $Bi(NO_3)_3$	Черный осадок	
3	$K_4[Fe(CN)_6]$, CH_3COOH	Белый осадок	Растворим в щелочах
4	H_2O_2 , $NaNO_3$	Белый осадок	
5	NH_3 , ализарин	Нет	

Какие ионы могут присутствовать в растворе?

С NaOH белый осадок могут образовывать ионы Zn^{2+} , Sn^{2+} и Al^{3+} . Отсутствие окраски осадка говорит об отсутствии ионов Cr^{3+} . С нитратом висмута в щелочной среде с образованием черного осадка реагируют ионы олова (II); поскольку осадка нет, то их в растворе нет. С желтой кровяной солью дают осадок в указанных условиях (п. 3) ионы цинка. Пероксид водорода в присутствии $NaNO_3$ подтверждает наличие ионов Sn^{2+} . Отсутствие результата в п. 5 исключает ионы алюминия.

№	Реагент	Al^{3+}	Cr^{3+}	Zn^{2+}	Sn^{2+}
1	NH_3 водный	+	—	?	+
2	NaOH, затем $Bi(NO_3)_3$?	?	?	+
3	$K_4[Fe(CN)_6]$, CH_3COOH	?	?	+	?
4	H_2O_2 , $NaNO_3$?	?	?	+
5	NH_3 , ализарин	—	—	?	?
Наличие иона		+	+	—	—

В растворе есть Zn^{2+} и Sn^{2+} .

Задача 3

В растворе содержатся ионы Al^{3+} , Zn^{2+} . Запишите результаты взаимодействия раствора с перечисленными в таблице реагентами.

№	Реагент	Результат
1	NH_3 избыток	
2	NaOH	
3	$K_4[Fe(CN)_6]$, CH_3COOH	
4	NH_3 , ализарин	

Что будет наблюдаться, если осадок, полученный в п. 4, обработать CH_3COOH ? HCl ? Можно ли утверждать, что перечисленных в таблице реакций достаточно для доказательства присутствия в растворе ионов цинка и алюминия?

№ 1. Аммиак как основание осадит белые гидроксиды. Гидроксид цинка растворим в аммиаке, но визуальное растворение части осадка заметить не всегда возможно.

№ 2. При добавлении NaOH выпадают белые осадки гидроксидов цинка и алюминия, растворимые в избытке щелочи.

№ 3. Выпадет белый осадок гексацианоферрата цинка-калия.

№ 4. Ярко красный осадок ализарин-алюминиевого лака.

Под действием уксусной кислоты ализарин-алюминиевый лак не растворяется. Под действием соляной кислоты осадок растворится и обесцветится

Да, возможно утверждать, что перечисленных реакций достаточно. В пп. 3 и 4 проводятся реакции, характерные для ионов цинка и алюминия соответственно.

Задания

№ 1. Для обнаружения в растворе ионов Cr^{3+} можно использовать:

- а) NaCl
- б) Na_2S
- в) Na_2HPO_4
- г) SnCl_2
- д) Na_2SO_4
- е) CH_3COONa
- ж) NaOH

№ 2. Для обнаружения в растворе ионов Sn^{2+} можно использовать:

- а) NaI
- б) CaSO_4
- в) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$
- г) $\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$
- д) Na_2CO_3
- е) CH_3COONa
- ж) $\text{KOH} + \text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$

№ 3. $K_4[Fe(CN)_6]$ можно использовать для обнаружения ионов:

- а) Ca^{2+}
- б) Na^+
- в) Cr^{3+}
- г) Sr^{2+}
- д) Rb^+
- е) Zn^{2+}
- ж) Al^{3+}

№ 4. С раствором, содержащим ионы IV группы, провели следующие реакции:

№	Реагент	Результат	Примечания
1	NH_3 водный	Серо-зеленый осадок	Растворим в HCl , $NaOH$
2	H_2O_2 , Na_2SO_4	Белый осадок	Нерастворим в кислотах
3	$K_3[Fe(CN)_6]$	Желтый осадок	
3	CH_3COONa , нагрев	Нет реакции	
4	Избыток KOH , H_2O_2 , нагрев	Желтый раствор	

Какие ионы присутствуют в растворе? Что произойдет, если раствор из п. 4 нейтрализовать и добавить раствор хлорида бария?

№ 5. В растворе содержатся ионы Sn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} . Запишите результаты взаимодействия раствора с перечисленными в таблице реагентами.

№	Реагент	Результат
1	Na_2HPO_4	
2	NH_3 избыток	
3	$Na_2S_2O_3$, CH_3COOH	
4	KI	

Что будет наблюдаться, если осадок, полученный в п. 1, обработать раствором HCl ? $NaOH$? Можно ли утверждать, что проведенных реакций достаточно для доказательства присутствия в растворе перечисленных ионов?

Действие реагентов на катионы IV аналитической группы

Таблица 13. Сводные данные по аналитическим реакциям катионов
IV группы

Реагент	Катион			
	Al^{3+}	Cr^{3+}	Zn^{2+}	Sn^{2+}
NaOH, KOH	Аморфный белый осадок $Al(OH)_3$, растворимый в избытке щелочи и в кислотах	Аморфный серо-зеленый осадок $Cr(OH)_3$, растворимый в избытке щелочи, в кислотах и в водном растворе аммиака	Аморфный белый осадок $Zn(OH)_2$. Растворим в избытке щелочи, в кислотах и в водном растворе аммиака	Аморфный белый осадок $Sn(OH)_2$. Растворим в избытке щелочи и в кислотах
Na_2CO_3 , K_2CO_3	Аморфный белый осадок $Al(OH)_3$, растворимый в избытке щелочи и в кислотах	Аморфный серо-зеленый осадок $Cr(OH)_3$, растворимый в избытке щелочи, в кислотах и в водном растворе аммиака	Белый осадок $(ZnOH)_2CO_3$, растворимый в кислотах, в щелочах и в водном растворе аммиака	Белый осадок $(SnOH)_2CO_3$, растворимый в кислотах и щелочах
NH_3 водный	Аморфный белый осадок $Al(OH)_3$, растворимый в избытке щелочи и в кислотах	Аморфный серо-зеленый осадок $Cr(OH)_3$, растворимый в избытке щелочи, в кислотах и в водном растворе аммиака	Аморфный белый осадок $Zn(OH)_2$. Растворим в избытке щелочи, в кислотах и в избытке раствора аммиака	Аморфный белый осадок $Sn(OH)_2$. Растворим в избытке щелочи и в кислотах
K_2HPO_4	Белый осадок $AlPO_4$, растворим в минеральных кислотах и в щелочах	Серо-зеленый осадок $CrPO_4$, растворим в минеральных кислотах и в щелочах	Белый осадок $ZnHPO_4$, растворим в кислотах и в щелочах. В присутствии NH_3 – менее растворимый $ZnNH_4PO_4$	Белый осадок $SnHPO_4$, растворим в кислотах и в щелочах. В присутствии NH_3 – менее растворимый $SnNH_4PO_4$

Курс аналитической химии с элементами экологии

Реагент	Катион			
	Al ³⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	Sn ²⁺
CH ₃ COONa , нагрев	Белый осадок основного ацетата алюминия Al(OH) ₂ (CH ₃ COO)	Серо-зеленый осадок основного ацетата хрома Cr(OH) ₂ (CH ₃ COO) (только в присут- ствии ионов алюминия)		
NaOH избыток, Bi(NO ₃) ₃	Белый осадок Bi(OH) ₃	Белый осадок Bi(OH) ₃	Белый оса- док Bi(OH) ₃	Черный осадок Bi
NaOH, H ₂ O ₂		Желтый раствор – образование хромат-иона. В избытке пероксида – бурый пероксо- комплекс. При подкислении в при- сутствии избытка пероксида и добав- лении амилowego спирта – синий CrO ₅		
NaNO ₃ , H ₂ O ₂				Белый осадок гидрата оксида олова (IV)
NH ₃ , алюминон	Красный осадок			
дитизон			Красное окрашива- ние	
8-оксими- нолин, CH ₃ COOH	Желтый осадок		Желтый осадок	

Реагент	Катион			
	Al ³⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	Sn ²⁺
K ₄ [Fe(CN) ₆]			Белый осадок ZnK ₂ [Fe(CN) ₆]. Нерастворим в уксусной кислоте, растворим в минераль- ных кислотах и в щелочах	
K ₃ [Fe(CN) ₆]			Желтый осадок ZnK[Fe(CN) ₆]. Нерастворим в уксусной кислоте, растворим в минераль- ных кислотах и в щелочах	

Практическая работа

Общие реакции ионов IV группы

1. К 5–6 каплям раствора соли алюминия, хрома (III), цинка или олова (II) добавьте 1–2 капли раствора КОН. Обратите внимание на цвет осадков. Проверьте их растворимость в кислотах, щелочах и водном аммиаке.
2. К 5–6 каплям раствора соли алюминия, хрома (III), цинка или олова (II) добавьте 1–2 капли раствора аммиака. Проверьте растворимость осадков в избытке раствора аммиака.
3. К 5–6 каплям соли алюминия, хрома (III), цинка или олова (II) добавьте 1–2 капли раствора карбоната калия или натрия. Проверьте растворимость осадков в щелочах и растворе аммиака.
4. К 5–6 каплям раствора соли алюминия, хрома (III), цинка или олова (II) добавьте 1–2 капли раствора сульфида натрия. Проверьте растворимость осадков в кислотах – соляной и уксусной, щелочах и водном растворе аммиака.
5. К 5–6 каплям раствора соли алюминия, хрома (III), цинка или олова (II) добавьте 1 каплю раствора уксусной кислоты и затем 4–5 капель раствора K_2HPO_4 или Na_2HPO_4 . Проверьте растворимость осадка в уксусной и соляной кислотах, в растворе щелочи и в растворе аммиака. К 5–6 каплям раствора соли цинка добавьте 1 каплю раствора уксусной кислоты, 3–4 капли раствора хлорида аммония и затем 4–5 капель раствора K_2HPO_4 или Na_2HPO_4 .
6. К 5–6 каплям раствора соли алюминия, хрома (III), цинка или олова (II) добавьте 5–6 капель раствора ацетата натрия и нагрейте раствор на водяной бане.

Обнаружение ионов Al^{3+}

1. К 5–6 каплям раствора соли алюминия добавьте 5–6 капель раствора аммиака, а затем 1–2 капли раствора ализарина. Добавьте к осадку 3–4 капли раствора уксусной кислоты. Проверьте взаимодействие с другими ионами.
2. Проведите реакцию в капельном варианте: на фильтровальную бумагу нанесите каплю раствора соли алюминия, обработайте парами аммиака в стакане над водным раствором аммиака, нанесите на то же место каплю раствора ализарина и снова обработайте парами аммиака.
3. К 5–6 каплям раствора соли алюминия добавьте 1–2 капли раствора уксусной кислоты, а затем 1–2 капли раствора 8-оксихинолина.

Добавьте к осадку 3–4 капли раствора уксусной кислоты. Проверьте взаимодействие с другими ионами.

4. Проведите реакцию в микрокристаллоскопическом варианте. Зарисуйте или сфотографируйте кристаллы.
5. К 5–6 каплям раствора соли алюминия добавьте 1–2 капли раствора уксусной кислоты, а затем 1–2 капли раствора алюминона. Нагрейте раствор на водяной бане, затем добавьте 4–5 капель водного раствора аммиака и 1–2 капли карбоната аммония.

Обнаружение ионов Cr^{3+}

1. К 2–3 каплям раствора соли хрома прибавьте несколько капель раствора NaOH до растворения осадка и 5–6 капель H_2O_2 . Раствор нагрейте на водяной бане. Если раствор не стал чисто желтого цвета, добавьте еще несколько капель H_2O_2 . К раствору добавьте 3–4 капли соляной или серной кислоты и 1–2 капли раствора Na_2SO_3 .

Обнаружение ионов Zn^{2+}

1. К 5–6 каплям раствора соли цинка добавьте 1 каплю раствора уксусной кислоты и затем 5–6 капель раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Проверьте растворимость осадка в кислотах, щелочах и растворе аммиака. Проведите реакцию с другими ионами.
2. К 5–6 каплям раствора соли цинка добавьте 1 каплю раствора уксусной кислоты и затем 5–6 капель раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Проверьте растворимость осадка в кислотах, щелочах и растворе аммиака. Проведите реакцию с другими ионами.
3. К 2–3 каплям раствора соли цинка добавьте 2–3 капли раствора уксусной кислоты, 2–3 капли раствора ацетата натрия и 5–6 капель раствора дитизона. Несколько раз встряхните пробирку для перемешивания.

Обнаружение ионов Sn^{2+}

1. К 5–6 каплям раствора соли олова (II) добавьте несколько капель раствора NaOH до растворения осадка и затем 1–2 капли раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.
2. К 5–6 каплям раствора соли олова (II) добавьте 5–6 капель раствора NaNO_3 и затем 5–6 капель раствора H_2O_2 . Подогрейте пробирку на водяной бане, если осадок не выпадает. Проверьте растворимость осадка в кислотах, щелочах и растворе аммиака.

IV Аналитическая группа катионов

3. К 5–6 каплям раствора соли олова (II) добавьте 1 каплю раствора уксусной кислоты, а затем 2–3 капли раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, нагрейте пробирку на водяной бане.

По итогам работы заполните сводную таблицу:

Действие реагентов на катионы IV аналитической группы

Реагент	Катион				
	Al^{3+}				
КОН					

Контрольная задача – доказательство присутствия в растворе известного иона IV группы или определение неизвестного иона IV группы.

V Аналитическая группа катионов

К пятой аналитической группе катионов в кислотно-основной схеме анализа относятся катионы Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} и соединения Sb^{III} , Sb^V . Производные сурьмы могут присутствовать в анализируемом образце в растворенном состоянии либо в виде анионов – солей сурьмяной и сурьмянистой кислот, либо в сильнокислой среде в виде катионов Sb^{3+} . Мы будем рассматривать обнаружение пяти катионов – Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} .

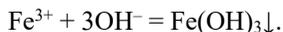
Групповым ионом для катионов V группы является NaOH. Все ионы этой группы дают гидроксиды, нерастворимые в воде, в избытке щелочи и водном растворе аммиака. В этой группе три иона (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) дают окрашенные соли, но в случае марганца розовый цвет солей малоинтенсивен и в водных растворах незаметен. Соли Fe^{2+} имеют несколько более яркую окраску, но их цвет заметен лишь в достаточно концентрированных растворах, поэтому как аналитический признак его использовать сложно. Большинство нерастворимых солей катионов этой группы также имеют слабую окраску. Нерастворимые соли Fe^{2+} светло-зеленые или белые. Ярко выраженной окраской обладают лишь соли Fe^{3+} . Гидратированный ион Fe^{3+} светло-фиолетовый, почти бесцветный, но за счет гидролиза образуются интенсивно окрашенные в оранжевый цвет основные соли, поэтому растворы солей железа (III) в большинстве своем имеют желто-оранжевый цвет. Для ионов Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} характерны окислительно-восстановительные реакции, которые часто используются как специфические для обнаружения ионов.

Также для ионов V группы характерно образование комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами, которые обладают ярким цветом и часто используются для обнаружения этих ионов.

Общие реакции катионов V аналитической группы

Действие щелочей – КОН или NaOH – и водного раствора NH_3

Щелочь является групповым реагентом для V группы. При реакции со щелочами катионы V аналитической группы образуют нерастворимые гидроксиды (рис. 73–76), которые не растворяются в избытке щелочи и в избытке аммиака.



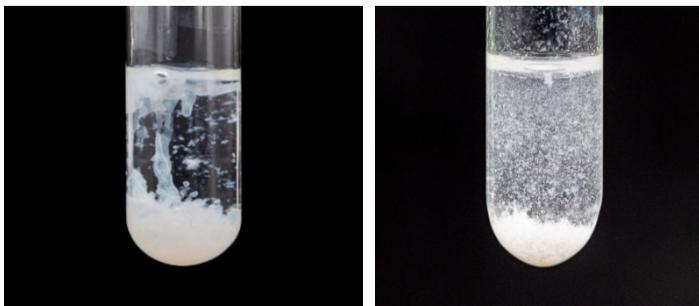


Рис. 73. Гидроксиды магния ($Mg(OH)_2$, слева) и висмута ($Bi(OH)_3$, справа)

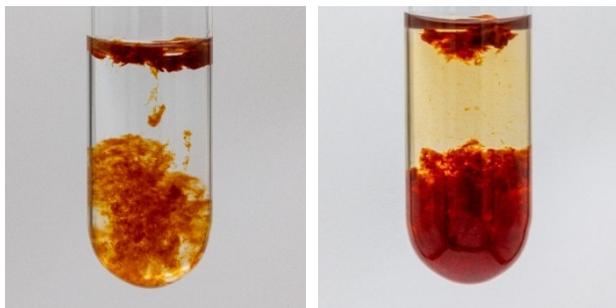


Рис. 74. Гидроксид железа (III)



Рис. 75. Гидроксид железа (II) при осаждении и после небольшого стояния на воздухе – на стенке видны желто-коричневые следы $Fe(OH)_3$

Гидроксиды магния и висмута белые. Гидроксид железа (III) в зависимости от условий осаждения может быть от рыжего до коричневого цвета. Чистый гидроксид железа (II) белый, но поскольку в солях Fe (II) всегда присутствуют ионы Fe^{3+} за счет легкости окисления ионов Fe^{2+} , то

осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ может иметь серовато-зеленый цвет, при стоянии он темнеет и превращается в желто-коричневый FeOOH или (в неокислительной среде) в черный $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$ также изначально имеет белый цвет, но в щелочной среде темнеет и превращается в черно-коричневый $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Аммиак по действию не отличается от щелочей.

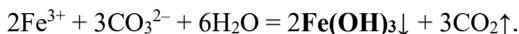
Гидроксиды растворимы в кислотах.



Рис. 76. Гидроксид марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$ сразу после осаждения и после стояния на воздухе

Действие карбонатов калия или натрия

При действии карбонатов ионы V группы образуют осадки (рис. 77). Состав осадка зависит от иона. В случае Fe^{3+} , как и у Al^{3+} , происходит полный гидролиз с образованием желто-коричневого гидроксида.



Ион Bi^{3+} образует основной карбонат белого цвета.



Рис. 77. Гидроксокарбонат висмута $(\text{BiOH})\text{CO}_3$ и гидроксид железа, осажденный раствором карбоната. Пузырьки газа выделяются в результате гидролиза

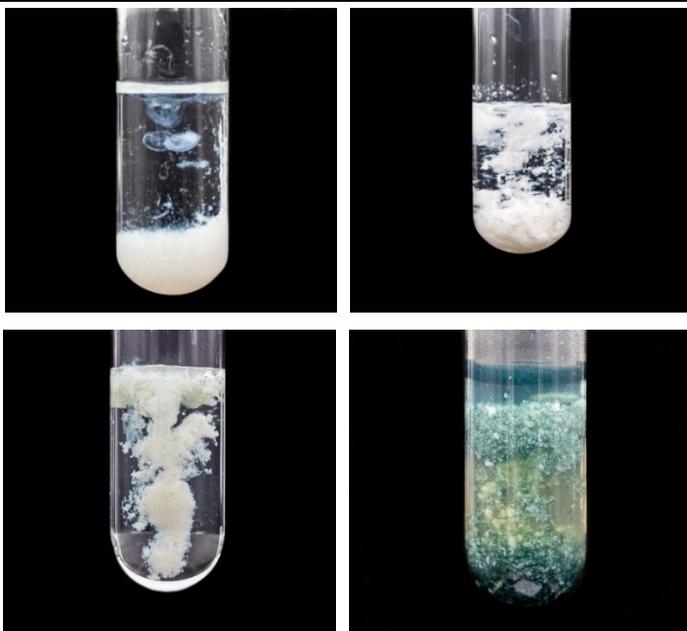


Рис. 78. Гидрокарбонат магния (вверху слева), карбонат марганца (вверху справа) и карбонат железа (II) (внизу) после осаждения и после стояния на воздухе

Ионы магния дают осадок гидрокарбоната $(MgOH)_2CO_3$, Fe^{2+} и Mn^{2+} – осадки карбонатов MCO_3 (рис. 78). Все осадки белые, карбонат железа часто имеет зеленый цвет за счет загрязнения ионами Fe^{3+} . Карбонат железа в щелочной среде окисляется до желто-коричневого $FeO(OH)$. Они растворяются в кислотах, не растворяются в щелочах и в водном растворе аммиака.

Действие сульфидов

Большинство ионов этой группы образует окрашенные осадки с сульфидами, и эти реакции применяются как аналитические (рис. 79).

Единственное исключение – ион магния. Сульфид магния неустойчив к гидролизу и в водных растворах разлагается, при этом в нейтральной среде может выпасть осадок гидроксида. Сульфид марганца желтоватого (телесного) цвета, сульфид железа (II) черный, сульфид висмута бурый (до черного, в зависимости от условий осаждения). Ион Fe^{3+} обладает свойствами слабого окислителя, поэтому при действии растворимых

сульфидов на растворы солей железа (III) выпадает смесь FeS и серы черно-серого цвета.

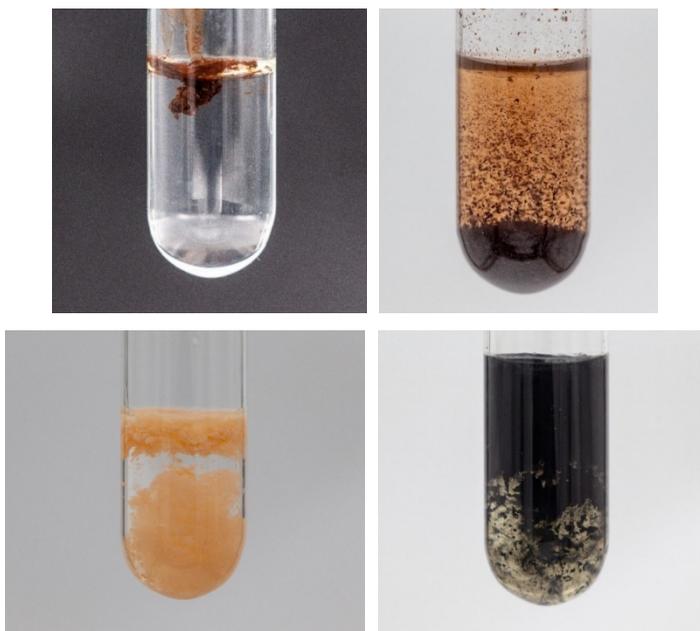
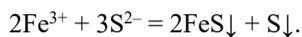


Рис. 79 Сульфиды висмута (вверху), марганца (внизу слева) и железа (II) (внизу справа)

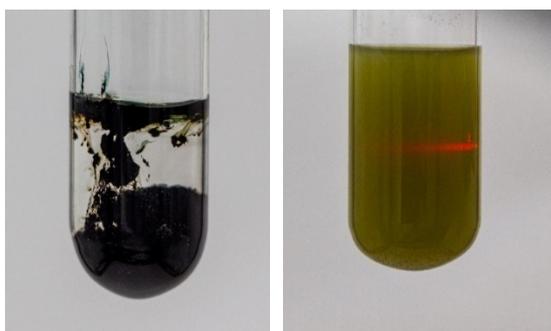


Рис. 80. Осадок после реакции хлорида железа(III) с сульфидом натрия и его растворение в соляной кислоте. В растворе происходит рассеяние света на частицах серы

Сульфиды железа (II) и марганца растворимы в минеральных кислотах – соляной и серной, сульфид висмута растворим только в азотной кислоте, осадок после реакции Fe^{3+} с сульфидами растворим в неокисляющих кислотах – разбавленной серной, соляной – только частично (рис. 80).

Действие гидрофосфатов и фосфатов

При действии гидрофосфат аниона на катионы металлов V группы выпадают осадки (рис. 81). Аналогично катионам IV группы, в случае двухзарядных катионов выпадает осадок гидрофосфата – MnHPO_4 , FeHPO_4 . Трехзарядные катионы образуют фосфаты, причем даже при осаждении в присутствии уксусной кислоты.

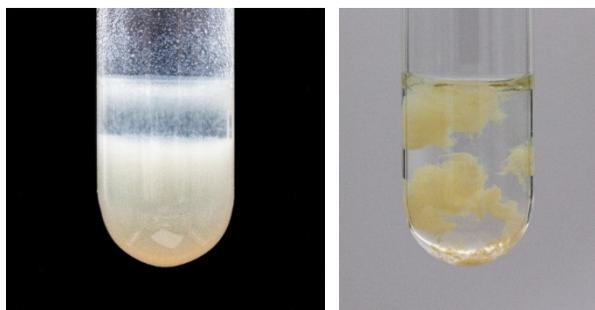


Рис. 81. FeHPO_4 (слева) и FePO_4 (справа)

Фосфат железа (III) FePO_4 бледно-желтый, остальные фосфаты белые, FeHPO_4 при стоянии в щелочной среде зеленеет. Все фосфаты растворимы в сильных кислотах (Таблица 14). Гидрофосфаты и фосфаты марганца и железа (II) растворимы в уксусной кислоте, фосфат железа (III) растворим в соляной кислоте, фосфат висмута только в азотной. В щелочах и растворе аммиака и фосфаты и гидрофосфаты катионов V группы нерастворимы.

Таблица 14. Растворимость фосфатов и гидрофосфатов катионов V группы

Фосфат/ гидрофосфат	HNO_3	HCl	CH_3COOH	NaOH	NH_3
MgHPO_4	+	+	+	–	–
FePO_4	+	+	–	–	–
BiPO_4	+	–	–	–	–
MnHPO_4	+	+	+	–	–
FeHPO_4	+	+	+	–	–

Действие ацетата натрия

Ион железа Fe^{3+} в присутствии ацетат-ионов образует яркоокрашенный коричневатый комплексный гексаацетат-ион $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]^+$ (рис. 82). Ацетат висмута в растворе гидролизуется до нерастворимого белого $\text{BiO}(\text{CH}_3\text{COO})$.



Рис. 82. $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]^+$

Действие галогенид-ионов

Двухзарядные катионы с галогенид-ионами не дают осадков или окрашивания. Отметить надо реакции с трехзарядными катионами. Висмут дает с иодид-ионом черно-бурый осадок иодида висмута, растворяющийся в избытке иодида с образованием ярко-желтого раствора тетраиодвисмутата (рис. 83):

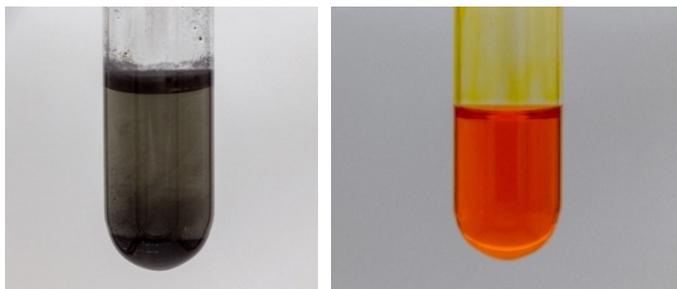
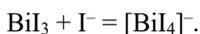
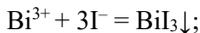
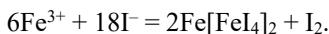


Рис. 83. Осадок иодида висмута и раствор тетраиодвисмутата калия

Ион Fe^{3+} является слабым окислителем и взаимодействует с иодид-ионом, окисляя его до I_2 :



При этом иод обычно не выпадает, а раствор приобретает более яркий оранжево-коричневый цвет (рис. 84).



Рис. 84. Реакция хлорида железа (III) с иодидом калия

Хлорид-ион не проявляет в этой ситуации восстановительных свойств и с ионами железа образует окрашенный желтый хлоридный комплексный ион $[\text{FeCl}_4]^-$. Присутствие хлорид-ионов в растворе усиливает гидролиз катионов висмута и приводит к образованию белого осадка оксохлорида BiOCl .

Частные реакции катионов V аналитической группы

Обнаружение ионов Mg^{2+}

Реакция с гидрофосфатом натрия



Рис. 85. Фосфат магния-аммония MgNH_4PO_4

При действии гидрофосфат-анионов на раствор, содержащий ионы магния, выпадает осадок MgHPO_4 белого цвета. Для повышения чувствительности реакции ее проводят в присутствии аммиака, что дает менее растворимый фосфат магния-аммония (рис. 85):



Осадок фосфата магния-аммония растворим в кислотах и нерастворим в щелочах.

Реакция с 8-оксихинолином

В слабощелочной среде ионы магния образуют с 8-оксихинолином зеленовато-желтый осадок оксихинолята магния (рис. 86).

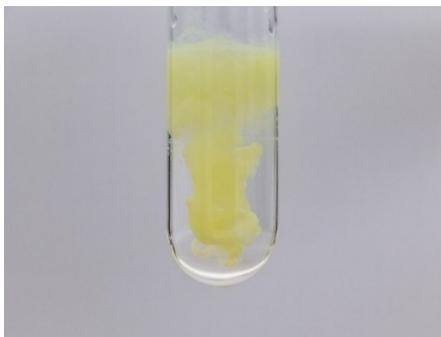
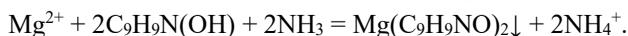


Рис. 86. 8-оксихинолят магния

Обнаружение ионов Mn^{2+}

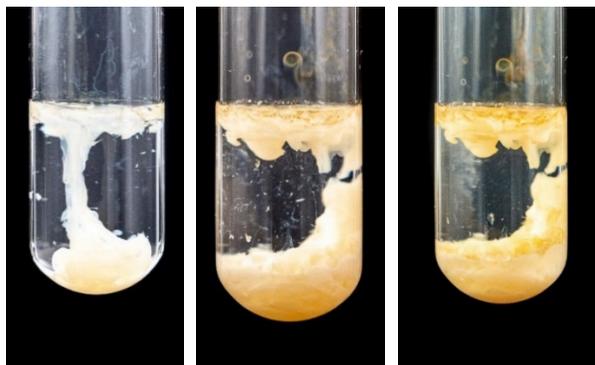


Рис. 87. Окисление $\text{Mn}(\text{OH})_2$ при стоянии

Наиболее характерной для иона Mn^{2+} является реакция окисления. В щелочной среде он легко окисляется до гидрата оксида Mn^{IV} интенсивного черно-коричневого цвета. Уже свежесажженный $Mn(OH)_2$ медленно буреет за счет окисления кислородом, растворенным в воде (рис. 87). Если добавить окислитель – пероксид водорода или бромную воду, – окисление происходит моментально (рис. 88).

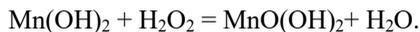
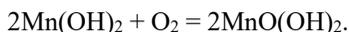
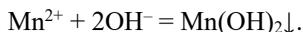


Рис. 88. Окисление $Mn(OH)_2$ пероксидом водорода

Обнаружение ионов Fe^{2+}

Реакция с гексацианоферратом (III) калия

При реакции с гексацианоферратом (III) калия (красной кровяной солью) ионы железа дают интенсивное темно-синее окрашивание за счет образования турбулевого сини (рис. 89).

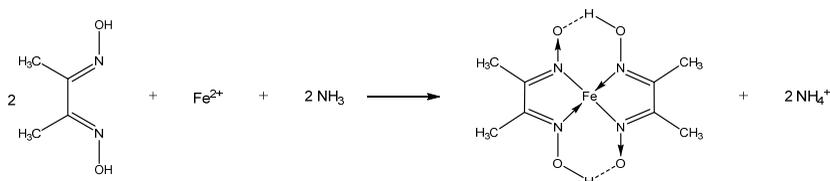


Рис. 89. Турбулева синь $KFe[Fe(CN)_6]$ и образование комплекса Fe^{2+} с диметилглиоксимом

Реакция очень чувствительна и позволяет определять даже следовые количества ионов железа (II). В щелочной среде турнбулева синь разлагается, поэтому реакцию необходимо проводить в слабокислой среде.

Реакция с диметилглиоксимом

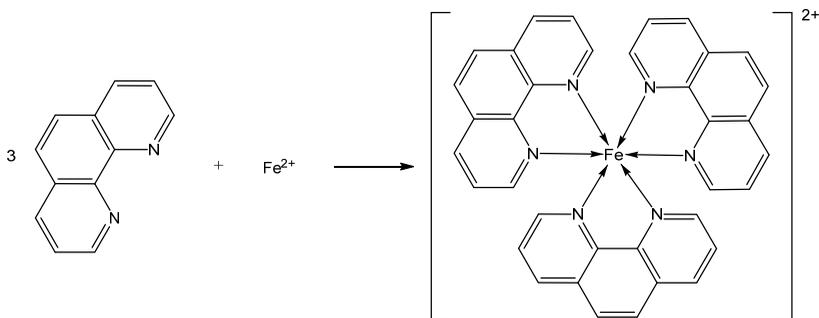
При реакции с диметилглиоксимом в слабощелочной среде ионы железа (II) образуют комплекс розово-красного цвета (рис. 89).



Реакции мешают ионы Fe^{3+} , которые в данных условиях образуют желто-коричневый гидроксид. Чтобы избежать его образования, добавляют винную кислоту, образующую с ионами железа (III) растворимый комплекс. Ионы никеля в аналогичных условиях образуют нерастворимый комплекс такого же цвета, поэтому обнаружение ионов железа (II) в присутствии ионов никеля невозможно.

Реакция с о-фенантролином или α, α' -бипиридином

В кислой среде о-фенантролин и α, α' -бипиридин образуют с ионами Fe^{2+} ярко-красный комплекс (рис. 90).



Обнаружение ионов Fe^{3+}

Реакция с гексацианоферратом (II) калия

При реакции с гексацианоферратом (II) калия (желтой кровяной солью) ионы железа дают интенсивное темно-синее окрашивание за счет образования берлинской лазури (рис. 91).



Реакция очень чувствительна и позволяет определять даже следовые количества ионов железа (II). В щелочной среде берлинская лазурь разлагается, поэтому реакцию необходимо проводить в слабокислой среде.

Обратите внимание, что турнбулева синь и берлинская лазурь имеют одинаковый состав и по сути отличаются лишь способом получения.



Рис. 90. Комплекс железа (III) с 1,10-фенантролином



Рис. 91. Берлинская лазурь и роданидный комплекс железа (III)

Реакция с роданид-ионом

При действии роданид-иона на раствор, содержащий ионы Fe^{3+} , появляется интенсивное кроваво-красное окрашивание (см. рис. 91) благодаря образованию роданидного комплекса:



Реакция очень чувствительна и позволяет обнаруживать ионы железа (III) даже в малых концентрациях.

Реакции мешает присутствие анионов, образующих с Fe^{3+} прочные комплексы – таких, как фторид, фосфат, оксалат. При их наличии в растворе комплекс с роданидом не образуется.

Обнаружение ионов Bi^{3+}

Помимо уже упомянутых реакций с иодидами и сульфидами, а также реакции гидролиза, ионы висмута можно обнаружить по реакции восстановления ионами Sn^{2+} в щелочной среде. Эта реакция ранее использовалась для обнаружения ионов олова (II), но она может использоваться и для обнаружения Bi^{3+} , и гидроксоаннат натрия будет выступать в данном случае в роли реагента. В присутствии ионов висмута происходит восстановление и образуется черный осадок металлического висмута (см. рис. 71).

При действии тиосульфата натрия в слабокислой среде при нагревании выпадает бурый осадок Bi_2S_3 (рис. 92).

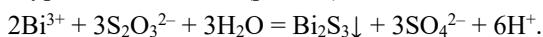


Рис. 92. Реакция ионов Bi^{3+} с тиосульфатом натрия в кислой среде с образованием сульфида висмута

Схема анализа смеси катионов V аналитической группы

При систематическом анализе катионы V аналитической группы отделяются в виде осадка гидроксидов, которые легко действием соляной или серной кислот перевести в раствор в форме катионов. Хотя в группе присутствуют хромофорные ионы – Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , – два из них окрашены достаточно слабо. Обнаружить по цвету присутствие ионов марганца в растворе невозможно, ионы Fe^{2+} будут давать слабо-зеленое окрашивание раствора только в достаточно высоких концентрациях, и отсутствие зеленой окраски не будет говорить об их отсутствии. Наиболее характерными по цвету являются ионы железа (III) (точнее, основные соли). Их желтая окраска будет заметна даже в достаточно малых концентрациях.

Разделить ионы можно действием фосфатов (рис. 93). Двухзарядные ионы – Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} – образуют растворимые в уксусной кислоте фосфаты, и поэтому при действии гидрофосфата натрия в присутствии уксусной кислоты остаются в растворе. Фосфаты железа (III) и висмута выпадают в осадок. Фосфат железа растворим в соляной кислоте, фосфат висмута – в концентрированной азотной. Ионы Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} можно разделить действием сульфида аммония. В осадок выпадут MnS и FeS , растворимые в соляной кислоте, а ионы магния останутся в растворе – в присутствии ионов аммония гидроксид магния не выпадает.

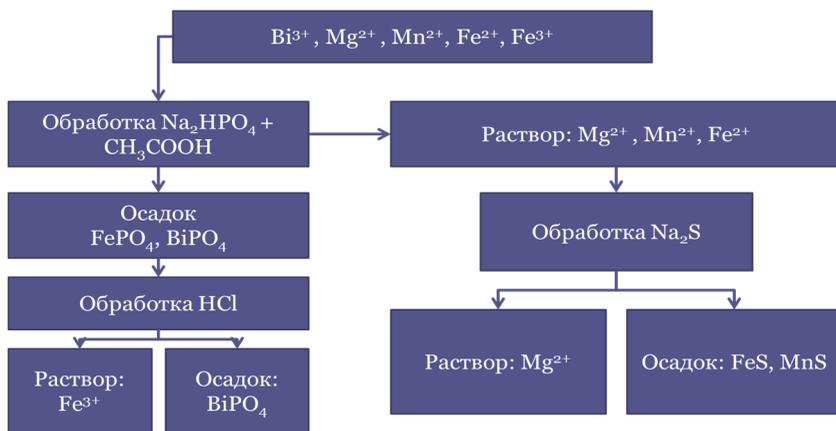


Рис. 93. Схема анализа смеси катионов V аналитической группы

Разбор задач

Задача 1

Для обнаружения в растворе ионов Bi^{3+} можно использовать:

- а) Na_2CO_3
- б) CH_3COONa
- в) $K_4[Fe(CN)_6]$
- г) KI
- д) $Na_2[Sn(OH)_6]$
- е) $K_2Cr_2O_7$
- ж) NH_3 водный

- а) Да. Выпадет белый осадок гидрокарбоната висмута.
- б) Да. Выпадет осадок основного ацетата.
- в) Нет.

г) Да. Выпадет осадок бурого иодида висмута, растворимый в избытке реагента с образованием желтого раствора.

д) Нет. Это гексагидроксостаннат (IV) олова. В нем олово имеет степень окисления +4 и не является восстановителем.

е) Нет.

ж) Да. Выпадет белый осадок гидроксида висмута.

Задача 2

Реакции, проведенные с раствором, содержащим ионы V аналитической группы, приведены в таблице.

№	Реагент	Результат	Примечания
1	NH_3 водный раствор	Белый осадок	Зеленеет при стоянии
2	KI	Черно-бурый осадок	Растворяется в избытке KI с образованием желтого раствора
3	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, CH_3COOH	Ярко-синее окрашивание	
4	H_2O_2 , NaOH	Желто-коричневый осадок	
5	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$, затем после отделения осадка Na_2HPO_4	нет	

Какие ионы могут присутствовать в растворе?

С NH_3 белый осадок могут образовывать ионы Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} и Bi^{3+} . Отсутствие окраски осадка говорит об отсутствии ионов Fe^{3+} . Позеленение осадка при стоянии говорит о возможном присутствии Fe^{2+} .

№	Реагент	Bi^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}
1	NH_3 водный раствор	+	–	+	+	+
2	KI	+	?	?	?	?
3	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, CH_3COOH	?	?	+	?	?
4	H_2O_2 , NaOH	?	+	+	?	–
5	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$, затем после отделения осадка Na_2HPO_4	?	?	?	–	?
Наличие иона		+	–	+	–	–

С KI реагирует описанным образом ион Bi^{3+} . Реакция № 3 свидетельствует о наличии в растворе ионов Fe^{2+} и подтверждается реакцией № 4 – согласно п. 1, ионы Fe^{3+} отсутствуют, и в щелочной среде происходит

окисление Fe^{2+} и выпадает гидроксид железа (III). В п. 5 выпадают все сульфиды, кроме сульфида магния, но реакция с фосфатом показывает отсутствие ионов магния в растворе.

В растворе есть Bi^{3+} и Fe^{2+} .

Задача 3

В растворе содержатся ионы Fe^{3+} , Mg^{2+} . Запишите результаты взаимодействия раствора с перечисленными в таблице реагентами.

№	Реагент	Результат
1	NaOH	
2	KI	
3	$K_4[Fe(CN)_6]$, CH_3COOH	
4	Na_2HPO_4	

Что будет наблюдаться, если осадок, полученный в п. 4, обработать CH_3COOH ? HCl ? Можно ли утверждать, что перечисленных в таблице реакций достаточно для доказательства присутствия в растворе ионов Fe^{3+} и Mg^{2+} ?

№ 1. NaOH как основание осадит белый гидроксид магния и желто-коричневый гидроксид железа (III). Визуально различить наличие двух гидроксидов нельзя. Ответ – оранжево-бурый осадок.

№ 2. При добавлении KI произойдет частичное окисление иодид-иона до иода. Раствор станет буро-коричневым.

№ 3. Образуется синий осадок турнбулевой сини.

№ 4. Образуется белый осадок смеси фосфатов.

Под действием уксусной кислоты растворится гидрофосфат магния, но визуально это сложно заметить. Под действием соляной кислоты осадок растворится полностью.

Утверждать, что перечисленных в таблице реакций достаточно для доказательства присутствия в растворе ионов Fe^{3+} и Mg^{2+} , невозможно. Можно говорить о присутствии в растворе ионов Fe^{3+} , поскольку для них наблюдаются характерные реакции №№ 1–3, но ни одной реакции, которой можно было бы обнаружить ионы магния и доказать их наличие, не проведено.

Задания

№ 1. Для обнаружения в растворе ионов Fe^{3+} можно использовать:

- a) NaI
- б) Na_2S

- в) CaSO_4
- г) SnCl_2
- д) NH_4SCN
- е) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- ж) K_2HPO_4

№ 2. Для обнаружения в растворе ионов Mn^{2+} можно использовать:

- а) NaI
- б) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
- в) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH}$
- г) K_2HPO_4
- д) Na_2CO_3
- е) CH_3COONa
- ж) Na_2S

№ 3. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ можно использовать для обнаружения ионов:

- а) Ca^{2+}
- б) Na^+
- в) Fe^{3+}
- г) Mn^{2+}
- д) Cs^+
- е) Bi^{3+}
- ж) Sr^{2+}

№ 4. С раствором, содержащим ионы V группы, провели следующие реакции:

№	Реагент	Результат	Примечания
1	KSCN	Нет реакции	
2	$\text{H}_2\text{O}_2, \text{NaOH}$	Черный осадок	
3	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Черно-синий осадок	
3	KI	Нет реакции	
4	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$, отделение осадка, Na_2HPO_4	Белый осадок	

Какие ионы присутствуют в растворе?

№ 5. В растворе содержатся ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} . Запишите результаты взаимодействия раствора с перечисленными в таблице реагентами.

Что будет наблюдаться, если осадок, полученный в п. 2, обработать раствором HCl ? NaOH ? Можно ли утверждать, что проведенных реакций достаточно для доказательства присутствия в растворе перечисленных ионов?

V Аналитическая группа катионов

№	Реагент	Результат
1	Na_2HPO_4	
2	NaOH	
3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{CH}_3\text{COOH}$	
4	KI	

Действие реагентов на катионы V аналитической группы

*Таблица 15. Сводные данные по аналитическим реакциям катионов
V группы*

Реагент	Катион				
	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Bi^{3+}
NaOH, KOH	Аморфный белый осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, растворимый в кислотах	Белый осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$, при стоянии коричневет. Растворим в кислотах	Зеленый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ с примесью Fe^{3+} , при стоянии переходит в бурый или черный. Растворим в кислотах	Аморфный бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Растворим в кислотах	Аморфный белый осадок $\text{Bi}(\text{OH})_3$, растворимый в кислотах
$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$	Белый осадок $(\text{Mg}(\text{OH})_2)_2\text{CO}_3$, растворимый в кислотах	Аморфный белый осадок MnCO_3 , растворимый в кислотах, при стоянии коричневет.	Аморфный белый осадок FeCO_3 , растворимый в кислотах, при стоянии бурет или чернеет	Буро-красный осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, растворимый в кислотах	Белый осадок $\text{Bi}(\text{OH})\text{CO}_3$, растворимый в кислотах
NH_3 водный	Аморфный белый осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, растворимый в кислотах	Белый осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$, при стоянии коричневет. Растворим в кислотах	Зеленый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ с примесью Fe^{3+} , при стоянии переходит в бурый или черный. Растворим в кислотах	Аморфный бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Растворим в кислотах	Аморфный белый осадок $\text{Bi}(\text{OH})_3$, растворимый в кислотах

Реагент	Катион				
	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Bi ³⁺
Na ₂ S ₂ O ₃ , CH ₃ COOH, нагрев					Бурый осадок Bi ₂ S ₃
CH ₃ COONa				Красно-коричневый раствор	Белый осадок основного ацетата BiO(CH ₃ COO)
K ₂ HPO ₄	Белый осадок MgHPO ₄ , в присутствии NH ₃ образуется менее растворимый MgNH ₄ PO ₄ . Растворимы в кислотах	Белый осадок MnHPO ₄ . Растворим в кислотах	Бледно-зеленый осадок FeHPO ₄ , растворим в кислотах	Светло-желтый осадок FePO ₄ , растворим в минеральных кислотах, нерастворим в уксусной кислоте	Белый осадок BiPO ₄ , нерастворим в минеральных кислотах и уксусной кислоте. Растворим в концентрированной азотной кислоте
(NH ₄) ₂ S		Телесно-розовый осадок, растворим в минеральных кислотах	Черный осадок. Растворим в минеральных кислотах	Черный осадок FeS + S. Частично растворим в минеральных кислотах	Бурый осадок Bi ₂ S ₃ . Растворим только в концентрированной азотной кислоте
Na ₄ [Sn(OH) ₆]	Аморфный белый осадок Mg(OH) ₂ , растворимый в кислотах	Аморфный белый осадок Mn(OH) ₂ , растворимый в кислотах. Темнеет и становится коричневым при стоянии	Аморфный белый осадок Fe(OH) ₂ , растворимый в кислотах. Зеленеет и становится черным при стоянии	Восстановление Fe ³⁺ . Аморфный белый осадок Fe(OH) ₂ , растворимый в кислотах	Черный осадок металлического висмута

V Аналитическая группа катионов

Реагент	Катион				
	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Bi ³⁺
K ₄ [Fe(CN) ₆]		Белый осадок Mn ₂ [Fe(CN) ₆]	Белый осадок Fe ₂ [Fe(CN) ₆], при стоянии окисляется до синего	Темно-синий осадок KFe[Fe(CN) ₆]	
K ₃ [Fe(CN) ₆]		Бурый осадок Mn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	Темно-синий осадок KFe[Fe(CN) ₆]	Бурое окраши- вание	

Реагент	Катион				
	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Bi ³⁺
NaOH, H ₂ O ₂	Аморфный белый осадок Mg(OH) ₂	Бурый осадок MnO(OH) ₂	Буро-оран- жевый осадок Fe(OH) ₃	Буро-оран- жевый осадок Fe(OH) ₃	Аморфный белый осадок Bi(OH) ₃
KI				Желто-ко- ричневый раствор	Черно-ко- ричневый осадок, рас- творяется в избытке KI с образова- нием желтого раствора
KSCN				Кроваво- красный раствор. Цвет исче- зает при действии Na ₂ HPO ₄ или KF	
Диметилгли- оксим, NH ₃			Розово- красное окрашива- ние		
о- фенантролин, CH ₃ COOH			Красное окрашива- ние		
8-оксихино- лин, NH ₃	Желтый осадок				

Практическая работа

Общие реакции ионов V группы

1. К 5–6 каплям раствора соли иона V группы добавьте 1–2 капли раствора КОН. Обратите внимание на цвет осадков. Проверьте их растворимость в кислотах.
2. К 5–6 каплям раствора соли иона V группы добавьте 1–2 капли раствора аммиака. Проверьте растворимость осадков в избытке раствора аммиака.
3. К 5–6 каплям соли иона V группы добавьте 1–2 капли раствора карбоната калия или натрия. Проверьте растворимость осадков в кислотах.
4. К 5–6 каплям раствора соли иона V группы добавьте 1–2 капли раствора сульфида натрия. Сравните растворимость осадков в кислотах – соляной и уксусной.
5. К 5–6 каплям раствора соли иона V группы добавьте 5–6 капель раствора ацетата натрия и нагрейте раствор на водяной бане.
6. К 5–6 каплям раствора соли иона V группы добавьте 1 каплю раствора уксусной кислоты и затем 4–5 капель раствора K_2HPO_4 или Na_2HPO_4 . Сравните растворимость осадка в уксусной и соляной кислотах.
7. К 5–6 каплям раствора соли иона V группы добавьте 5–6 капель раствора иодида калия. Проверьте растворимость осадка в избытке реагента.

Обнаружение ионов Mg^{2+}

1. К 5–6 каплям раствора соли магния добавьте 1 каплю раствора уксусной кислоты, 3–4 капли раствора хлорида аммония и затем 4–5 капель раствора K_2HPO_4 или Na_2HPO_4 .
2. К 5–6 каплям раствора соли магния добавьте 1 каплю раствора аммиака, и 3–4 капли раствора 8-оксихинолина. Проверьте растворимость осадка в кислотах.

Обнаружение ионов Mn^{2+}

1. К 2–3 каплям раствора соли Mn^{2+} прибавьте несколько капель раствора H_2O_2 и затем несколько капель раствора NaOH. Запишите наблюдения. Проведите реакцию в капельном варианте: на фильтровальную бумагу нанесите каплю раствора соли прибавьте поверх нее 1 каплю раствора H_2O_2 и 1 каплю раствора NaOH.

Обнаружение ионов Fe^{2+}

1. К 5–6 каплям раствора соли Fe^{2+} прибавьте 1–2 капли раствора гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Проверьте растворимость осадка в кислотах. Запишите наблюдения. Проведите реакцию с другими ионами.
2. К 5–6 каплям раствора соли Fe^{2+} добавьте 1 каплю раствора винной кислоты, 2–3 капли раствора аммиака и 2–3 капли раствора диметилглиоксима. Проверьте растворимость осадка в кислотах, щелочах и растворе аммиака. Проведите реакцию с другими ионами.
3. К 2–3 каплям раствора соли Fe^{2+} добавьте 1 каплю раствора соляной кислоты, 1 каплю раствора KF и 5–6 капель раствора о-фенантролина. Проведите реакцию с другими ионами.

Обнаружение ионов Fe^{3+}

1. К 5–6 каплям раствора соли железа (III) добавьте несколько капель раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Проведите реакцию с другими ионами.
2. К 5–6 каплям раствора соли железа (III) добавьте несколько капель раствора KSCN. Добавьте к раствору 2–3 капли раствора KF или Na_2HPO_4 . Проведите реакцию с другими ионами.
Обратите внимание: в растворах солей железа (II) всегда присутствуют ионы Fe^{3+} из-за окисления кислородом воздуха.

Обнаружение ионов Bi^{3+}

1. К 5–6 каплям раствора соли олова (II) добавьте 1 каплю раствора уксусной кислоты, а затем 2–3 капли раствора $Na_2S_2O_3$, нагрейте пробирку на водяной бане.
2. Приготовьте раствор гексагидроксостанната (II) натрия – к 3–4 каплям раствора $SnCl_2$ добавьте раствор щелочи до полного растворения осадка. К раствору добавьте 2–3 капли раствора соли висмута.

По итогам работы заполните сводную таблицу.

Действие реагентов на катионы V аналитической группы

Реагент	Катион				
	Mg^{2+}				
КОН					

Контрольная задача – доказательство присутствия в растворе известного иона V группы или определение неизвестного иона V группы.

VI Аналитическая группа катионов

К шестой аналитической группе катионов в кислотно-основной схеме анализа относятся катионы Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} .

Групповым ионом для катионов VI группы является водный раствор аммиака. Все ионы этой группы дают нерастворимые гидроксиды, нерастворимые в избытке щелочи, но растворяющиеся в водном растворе аммиака с образованием аммиачных комплексов. В этой группе три иона являются хромофорными – Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} (рис. 94). Большинство соединений меди имеют синюю, голубую или зеленую окраску, соли кобальта – красные, розовые, синие или фиолетовые, соли никеля – зеленые. Образующиеся в растворе в ходе систематического анализа аммиачные комплексы никеля – синие или фиолетовые.



Рис. 94. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2$

<https://woelen.homescience.net/science/chem/compounds/index.html>

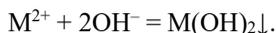
Окраска достаточно интенсивна, но не всегда может служить признаком наличия солей. Например, соли кобальта и никеля при одновременном присутствии в растворе дадут бледно-коричневый цвет, а разбавленные растворы будут практически бесцветны.

Для ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} характерны окислительно-восстановительные реакции, которые можно использовать как специфические для обнаружения ионов. Но существенно более специфичными являются реакции с образованием комплексов, которые часто ярко окрашены.

Общие реакции катионов VI аналитической группы

Действие щелочей – КОН или NaOH

При реакции со щелочами катионы VI аналитической группы образуют нерастворимые гидроксиды.



Гидроксид кадмия белый, гидроксид ртути (II) неустойчив и разлагается с образованием желтого осадка HgO (рис. 95). Гидроксид меди синего цвета, гидроксид никеля зеленый (рис. 96). Гидроксид меди розовый, но при действии щелочи на соли кобальта сначала выпадает синяя основная соль кобальта, которая при добавлении щелочи переходит в розовый гидроксид (Рис. 97). Аналогичная ситуация и с катионами меди и никеля, однако у них основные соли имеют окраску, сходную с окраской гидроксидов, и переход из основной соли в гидроксид не так хорошо заметен.



Рис. 95. Желтый оксид ртути

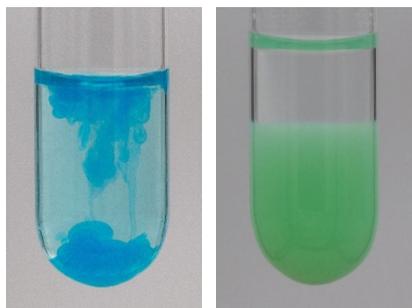


Рис. 96. Гидроксиды меди(II) и никеля

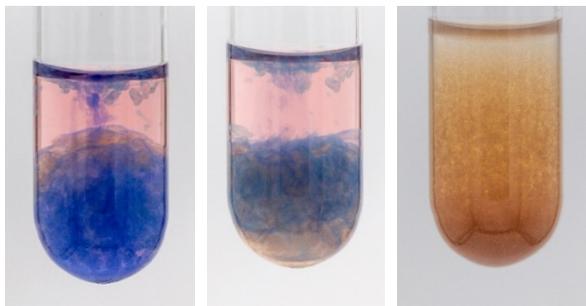


Рис. 97. Основная соль и гидроксид кобальта

Гидроксид меди растворим в избытке щелочи (рис. 98) с образованием синего тетрагидроксокупрата $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, остальные гидроксиды в щелочи нерастворимы, но растворяются в водном растворе аммиака и в кислотах.

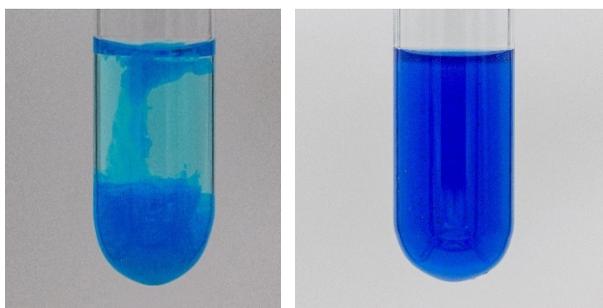
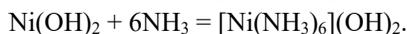
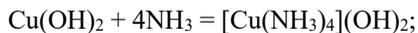


Рис. 98. Гидроксид меди и раствор тетрагидроксокупрата

Действие водного раствора аммиака

Водный раствор аммиака аналогично щелочам осаждает гидроксиды, но они растворяются в избытке реагента:



Аммиачные комплексы часто окрашены (рис. 99): аммиачный комплекс меди интенсивно-синего цвета, никеля – сине-фиолетовый или синий, но менее интенсивный, кобальта – желтый. Кобальтовый комплекс быстро окисляется кислородом воздуха в оранжевый аммиакат кобальта (III). Аммиачные комплексы кадмия и ртути бесцветны.



Рис. 99. Аммиачные комплексы меди и никеля

Действие карбонатов калия или натрия

При действии карбонатов ионы VI группы образуют осадки гидроксокарбонатов $(\text{MOH})_2\text{CO}_3$, часто переменного состава.

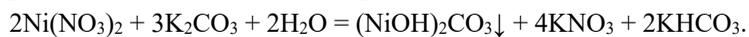


Рис. 100 Гидроксокарбонаты кадмия, никеля, кобальта и ртути

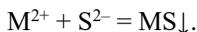
Ионы кадмия дают белый осадок гидрокарбоната (CdOH) $_2\text{CO}_3$, ионы никеля дают зеленый осадок, кобальта – розовый. Гидрокарбонат ртути оранжево бурый и имеет состав $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$ (рис. 100). В случае меди при осаждении карбонатом натрия выпадает сине-голубой гидрокарбонат, близкий по составу к азуриту $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (рис. 101).



Рис. 101. Осаждение основного карбоната меди

Действие сульфидов

Все сульфиды ионов этой группы нерастворимы и выпадают при прибавлении сульфида натрия или аммония.



Сульфид кадмия ярко-желтый, остальные сульфиды черные (рис. 102). Чтобы избежать одновременного образования гидроксидов из-за высокой щелочности раствора сульфида натрия, реакцию проводят в слабокислой среде или используют в качестве осадителя сульфид аммония.

Все сульфиды нерастворимы в уксусной кислоте; сульфиды кобальта, никеля и кадмия растворимы в соляной кислоте, сульфид меди – в азотной, сульфид ртути – только в смеси концентрированных азотной и соляной кислот (царской водке).

Действие гидрофосфатов

При реакции с гидрофосфат-анионом выпадают осадки нерастворимых гидрофосфатов – NiHPO_4 , CoHPO_4 . Гидрофосфат кадмия белый, никеля – светло-зеленый, кобальта – фиолетовый, меди – сине-голубой, HgHPO_4 белый (рис. 103). Все гидрофосфаты, кроме HgHPO_4 , растворимы в уксусной кислоте, все растворимы в соляной кислоте и растворе аммиака (табл. 16). Фосфат меди растворим в избытке щелочи.



Рис. 102. Сульфиды кадмия и меди (II) (сверху), кобальта (II) и ртути (II) (снизу)

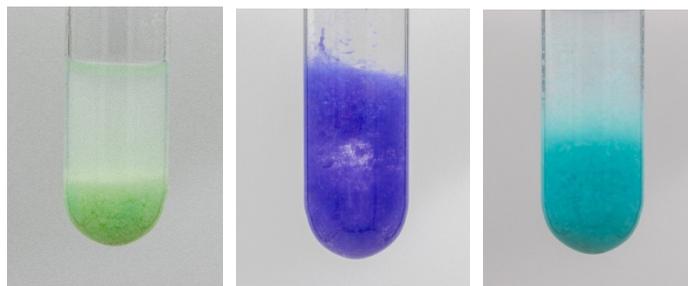


Рис. 103. $NiHPO_4$, $CoHPO_4$, $CuHPO_4$

Таблица 16. Растворимость фосфатов и гидрофосфатов катионов VI группы

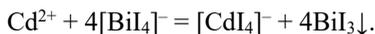
Фосфат/гидрофосфат	HCl	CH ₃ COOH	NaOH	NH ₃
CdHPO ₄	+	+	–	+
CoHPO ₄	+	+	–	+
NiHPO ₄	+	+	–	+
CuHPO ₄	+	+	+	+
HgHPO ₄	+	–	–	+

Частные реакции катионов VI аналитической группы

Обнаружение ионов Cd^{2+}

Реакция с $\text{K}[\text{BiI}_4]$

Ионы кадмия образуют очень прочный комплекс с иодид-ионом, в результате они могут разрушать иодидный комплекс висмута.



При действии тетраиодвисмута калия на раствор, содержащий ионы кадмия, выпадает черно-бурый осадок иодида висмута.

Обнаружение ионов Cu^{2+}

Для иона Cu^{2+} характерны реакции окисления. Хорошим восстановителем служит иодид-ион. При добавлении к раствору соли меди иодида калия выпадает белый осадок CuI и образуется коричневый раствор – за счет иода (рис. 104).

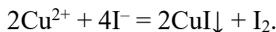
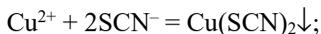


Рис. 104. Реакция Cu^{2+} с иодид-ионом. Осаждение CuI

Аналогичная реакция протекает с роданидом калия. В этом случае изначально образуется черный осадок роданида меди (II) (рис. 105), переходящий при стоянии в белый CuSCN .



Реакция гораздо быстрее проходит в присутствии восстановителей:

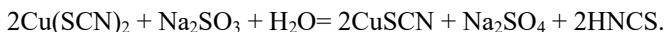




Рис. 105. Образование черного осадка $\text{Cu}(\text{SCN})_2$

Реакция с гексацианоферратом (II) калия

Реакция ионов меди с желтой кровяной солью – гексацианоферратом (II) калия, приводит к образованию красно-коричневого осадка гексацианоферрата меди (рис. 106):

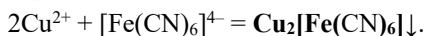


Рис. 106. Осаждение гексацианоферрата (II) меди

Реакции мешают ионы железа (III), кобальта и никеля. Они должны быть отделены перед ее проведением.

Обнаружение ионов Hg^{2+}

Реакция с иодидом калия

При реакции с иодидом калия ионы ртути образуют ярко-красный осадок иодида (рис. 107).

Раствор иодида калия должен быть сильно разбавленным, потому что в избытке реагента иодид ртути растворяется с образованием бесцветного тетраидмеркурата калия.

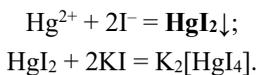


Рис. 107. Иодид ртути (II)

Обнаружение ионов Ni^{2+}

Реакция с диметилглиоксимом

При реакции с диметилглиоксимом в слабощелочной среде ионы никеля образуют осадок комплекса яркого розово-красного цвета (рис. 108).

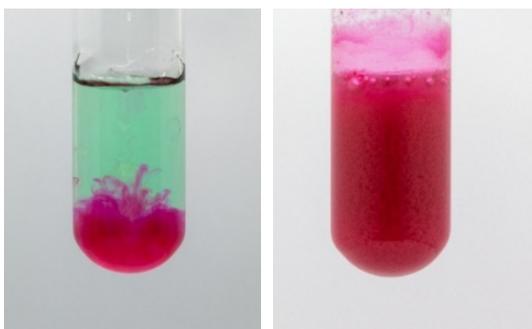
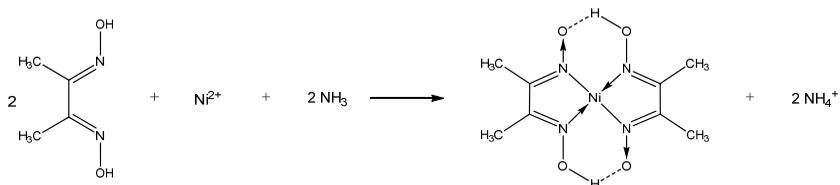


Рис. 108. Диметилглиоксиматный комплекс никеля

Реакции мешают ионы Fe^{2+} , которые в данных условиях образуют сходный красный комплекс. Чтобы избежать его образования, добавляют

фторид калия или натрия. Ионы кобальта и цинка дают окрашенные растворы, но не образуют осадок (рис. 109).

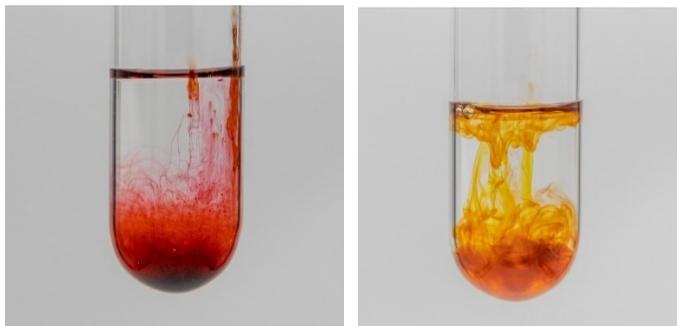


Рис. 109. Диметилглиоксиматы железа (II) (слева) и кобальта (справа)

Окисление бромной водой

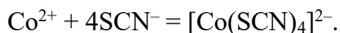
Гидроксид никеля (II) в щелочной среде окисляется бромной или хлорной водой до гидроксида никеля (III) черного цвета.



Обнаружение ионов Co^{2+}

Реакция с роданидом аммония

Ионы кобальта образуют с роданид-ионом комплексное соединение синего цвета



Для увеличения чувствительности реакции часто добавляют несколько капель органического растворителя, экстрагирующего синий роданидный комплекс кобальта в органическую фазу (рис. 110).



Рис. 110. Роданидный комплекс кобальта (II) – синий, в верхнем слое

Реакции мешает присутствие ионов Fe^{3+} , образующих интенсивно окрашенный красный комплекс. Чтобы обнаружить ионы кобальта в присутствии ионов железа (III), добавляют фториды, фосфаты, щавелевую кислоту.

Образование гексанитритокобальтата калия

Ион кобальта можно обнаружить по образованию осадка желтого $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Реактив синтезируется прямо в пробирке. К раствору соли кобальта прибавляется нитрит калия (или нитрит натрия + KCl) и уксусная кислота. Выпадает желтый осадок калиевой соли (рис. 111).

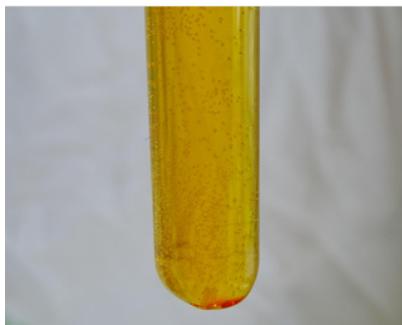


Рис. 111. Выпадение гексанитритокобальтата калия при реакции соли кобальта с нитритом калия в уксусной кислоте (<http://analyt.pl/kation3.html>)

Схема анализа смеси катионов VI аналитической группы

При систематическом анализе катионы VI аналитической группы отделяются в виде раствора аммиачных комплексов.

Аммиачные комплексы могут быть легко переведены в простые катионы обработкой минеральными кислотами. Ионы ртути можно отделить осаждением гидрофосфата в присутствии уксусной кислоты или осаждением сульфида – в отличие от остальных производных, сульфид и фосфат ртути растворяются только в царской водке (рис. 112). Медь можно легко осадить в виде CuI действием иодида калия, остальные же ионы остаются в растворе и подвергаются дробному анализу.

VI Аналитическая группа катионов

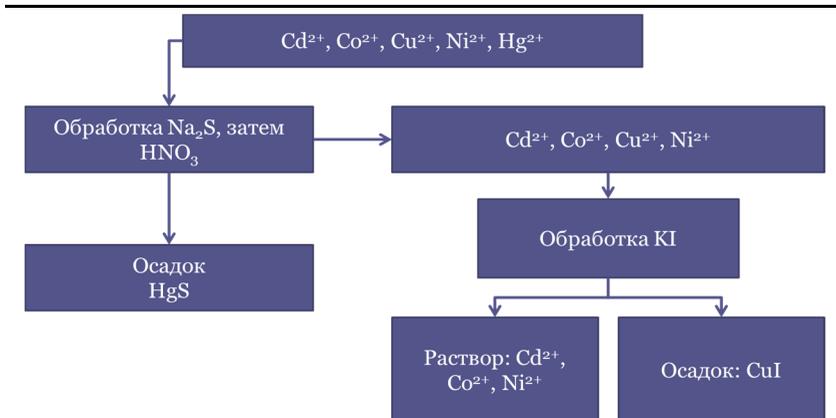


Рис. 112. Схема анализа смеси катионов VI аналитической группы

Разбор задач

Задача 1

Для обнаружения в растворе ионов Co^{2+} можно использовать:

- Na_2CO_3
- CH_3COONa
- $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$
- KI
- NH_4SCN
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- NH_3 водный раствор

- Да. Выпадет розовый осадок гидрокарбоната кобальта.
- Нет.
- Нет.
- Нет.
- Да. Синее окрашивание от роданидного комплекса.
- Нет.
- Да. Выпадет розовый осадок гидроксида кобальта, растворяющийся в избытке аммиака.

Задача 2

Реакции, проведенные с раствором, содержащим ионы VI аналитической группы, приведены в таблице.

№	Реагент	Результат	Примечания
1	NH_3 водный	Голубой раствор	
2	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Черный осадок	Растворяется в HCl
3	$\text{K}[\text{BiI}_4]$	Черный осадок	
4	NH_4SCN	нет	
5	Диметилглиоксим, NH_3	Красный осадок	

Какие ионы могут присутствовать в растворе?

Решение

№	Реагент	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Hg^{2+}	Cd^{2+}
1	NH_3 водный	+	+	?	?	?
2	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	+	+	+	–	?
3	$\text{K}[\text{BiI}_4]$?	?	?	?	+
4	NH_4SCN	–	?	–	?	?
5	Диметилглиоксим, NH_3	?	+	?	?	?
Наличие иона		–	+	–	–	+

№ 1. Голубой цвет может говорить о присутствии иона меди. Но в растворе не просто ионы, а аммиачные комплексы, и аммиачный комплекс никеля сине-фиолетовый. В разбавленных растворах он похож на голубой. Так что возможен и ион никеля. Аммиачный комплекс кобальта желтый, он может теряться на фоне синего – вероятно, иона кобальта нет, но под вопросом. Остальные комплексы бесцветны, сказать ничего нельзя.

№ 2. У всех ионов, кроме кадмия, черные сульфиды. HgS нерастворим в HCl , ртуть можно исключить. Сульфид кадмия возможен, желтый цвет может теряться на фоне черного.

№ 3. Селективная реакция на ион кадмия. Выпадает черный BiI_3 .

№ 4. Отсутствие реакции говорит об отсутствии ионов Cu^{2+} (черный осадок, переходящий в белый) и Co^{2+} (синее окрашивание).

№ 5. Селективная реакция на ион никеля.

В растворе есть Cd^{2+} и Ni^{2+} .

Задача 3

В растворе содержатся ионы Cu^{2+} , Co^{2+} . Запишите результаты взаимодействия раствора с перечисленными в таблице реагентами.

Что будет наблюдаться, если осадок, полученный в п. 4, обработать CH_3COOH ? HCl ? Можно ли утверждать, что перечисленных в таблице реакций достаточно для доказательства присутствия в растворе ионов Co^{2+} и Cu^{2+} ?

VI Аналитическая группа катионов

№	Реагент	Результат
1	NaOH	
2	KI	
3	NH ₄ SCN	
4	Na ₂ HPO ₄	

№ 1. NaOH как основание осадит синий гидроксид меди и розовый гидроксид кобальта. Визуально определить наличие двух гидроксидов нельзя. Ответ – фиолетовый осадок.

№ 2. При добавлении KI произойдет выпадение белого CuI и выделение иода. Ответ – белый осадок и желто-коричневый раствор.

№ 3. Образуется черный осадок Cu(SCN)₂, переходящий при стоянии в белый. В растворе – роданидный синий комплекс кобальта. Ответ – возможно синее окрашивание раствора, черный осадок, переходящий в белый при стоянии.

№ 4. Образуется голубой гидрофосфат меди и фиолетовый гидрофосфат кобальта. Ответ – осадок сине-фиолетового цвета.

Оба фосфата растворимы в кислотах. В обоих случаях – растворение осадка.

В наборе присутствуют специфические реакции и на ионы меди, и на ионы кобальта. Их достаточно для доказательства присутствия данных ионов.

Задания

№ 1. Для обнаружения в растворе ионов Cd²⁺ можно использовать:

- а) NaI
- б) Na₂S
- в) CaSO₄
- г) K[BiI₄]
- д) NH₄SCN
- е) NaNO₂+KCl+CH₃COOH
- ж) CH₃COONa

№ 2. Для обнаружения в растворе ионов Cu²⁺ можно использовать:

- а) CuSO₄
- б) Na₃[Co(NO₂)₆]
- в) H₂O₂ + KOH
- г) NH₃
- д) NH₄SCN
- е) CH₃COONa
- ж) KI

№ 3. $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ можно использовать для обнаружения ионов:

- а) Ca^{2+}
- б) Cu^{2+}
- в) Fe^{3+}
- г) Co^{2+}
- д) Cs^+
- е) Bi^{3+}
- ж) Cr^{3+}

№ 4. С раствором, содержащим ионы VI группы, провели следующие реакции

№	Реагент	Результат	Примечания
1	NH_4SCN	Черный осадок, синий раствор	Осадок белеет при стоянии
2	$\text{H}_2\text{O}_2, \text{NaOH}$	Черный осадок	
3	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Красно-коричневый осадок	
3	Диметилглиоксим, NH_3	Желто-зеленый раствор	
4	$\text{K}[\text{BiI}_4]$	Нет реакции	
5	KI	Белый осадок, коричневый раствор	

Какие ионы присутствуют в растворе?

№ 5. В растворе содержатся ионы Ni^{2+} , Hg^{2+} . Запишите результаты взаимодействия раствора с перечисленными в таблице реагентами.

№	Реагент	Результат
1	NaOH	
2	NH_4SCN	
3	Na_2HPO_4	
4	KI	

Что будет наблюдаться, если осадок, полученный в п. 3, обработать раствором HCl ? NaOH ? Можно ли утверждать, что проведенных реакций достаточно для доказательства присутствия в растворе перечисленных ионов?

Действие реагентов на катионы VI аналитической группы

Таблица 17. Сводные данные по аналитическим реакциям катионов
VI группы

Реагент	Катион				
	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Hg ²⁺
NaOH	Аморфный белый осадок Cd(OH) ₂ , растворимый в кислотах и аммиаке	Аморфный синий осадок Cu(OH) ₂ , растворимый в кислотах, аммиаке и большом избытке щелочи	Аморфный розовый осадок Co(OH) ₂ , растворимый в кислотах и аммиаке	Аморфный зеленый осадок Ni(OH) ₂ , растворимый в кислотах и аммиаке	Желтый осадок HgO, растворимый в кислотах и аммиаке
Na ₂ CO ₃	Белый осадок (CdOH) ₂ CO ₃ , растворимый в кислотах	Синий осадок Cu(OH) ₂ ·2CuCO ₃ , растворимый в кислотах и аммиаке	Розовый осадок (CoOH) ₂ CO ₃ , растворимый в кислотах и аммиаке	Зеленый осадок (NiOH) ₂ CO ₃ , растворимый в кислотах и аммиаке	Бурый осадок (HgOH) ₂ CO ₃ , растворимый в кислотах и аммиаке
NH ₃ водн.	Белый осадок Cd(OH) ₂ , растворяется в избытке NH ₃ с образованием бесцветного раствора	Синий осадок Cu(OH) ₂ , растворяется в избытке NH ₃ с образованием синего раствора	Розовый осадок Co(OH) ₂ , растворяется в избытке NH ₃ с образованием желтого раствора, краснеющего при стоянии	Зеленый осадок Ni(OH) ₂ , растворяется в избытке NH ₃ с образованием сине-фиолетового раствора	Аморфный белый осадок амидного производного, растворяется в избытке NH ₃ с образованием бесцветного раствора
K[BiI ₄]	Черный осадок BiI ₃				

Реагент	Катион				
	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Hg ²⁺
K ₂ HPO ₄	Белый осадок CdHPO ₄ , растворим в кислотах и аммиаке	Голубой осадок CuHPO ₄ , растворим в кислотах и аммиаке	Фиолетовый осадок CoHPO ₄ , растворим в кислотах и аммиаке	Зеленый осадок NiHPO ₄ , растворим в кислотах и аммиаке	Белый осадок HgHPO ₄ , нерастворим в уксусной кислоте. Растворим в минеральных кислотах
(NH ₄) ₂ S	Ярко-желтый осадок CdS. Растворим в минеральных кислотах	Черный осадок MS. Растворим в минеральных кислотах – азотной, концентрированной соляной			Черный осадок HgS Растворим только в царской водке
NaOH, H ₂ O ₂	Аморфный белый осадок Cd(OH) ₂	Синий осадок Cu(OH) ₂ , переходящий в бурое производное Cu (III)	Черный осадок Co(OH) ₃	Зеленый осадок Ni(OH) ₂	Желтый осадок HgO
NaOH, Br ₂	Аморфный белый осадок Cd(OH) ₂	Синий осадок Cu(OH) ₂ переходящий в бурое производное Cu (III)	Черный осадок Co(OH) ₃	Черный осадок Ni(OH) ₃	Желтый осадок HgO
KI		Белый осадок CuI, в растворе иод – желто-коричневое окрашивание			Красный осадок HgI ₂ , растворяется в избытке реагента с образованием бесцветного раствора
NH ₄ SCN		Черный осадок Cu(SCN) ₂ , при стоянии белеет	Синее окрашивание		Белый осадок Hg(SCN) ₂ , растворяется в избытке реагента.
Диметилглиоксим, NH ₃		Зеленое окрашивание	Желто-оранжевое окрашивание	Розово-красное окрашивание	

VI Аналитическая группа катионов

Реагент	Катион				
	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Hg ²⁺
NaNO ₂ , KCl, CH ₃ COOH			Желтый осадок K ₃ [Co(NO ₂) ₆]		
K ₄ [Fe(CN) ₆]		Красно-коричневый осадок Cu ₂ [Fe(CN) ₆]	Зеленоватый осадок Co ₂ [Fe(CN) ₆]	Зеленоватый осадок Ni ₂ [Fe(CN) ₆]	
K ₃ [Fe(CN) ₆]			Красно-бурый осадок Co ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	Желто-бурый осадок Ni ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	

Практическая работа

Общие реакции ионов VI группы

1. К 5–6 каплям раствора соли иона VI группы добавьте 1–2 капли раствора KOH. Обратите внимание на цвет осадков. Проверьте их растворимость в кислотах.
2. К 5–6 каплям раствора соли иона VI группы добавьте 1–2 капли раствора аммиака. Проверьте растворимость осадков в избытке раствора аммиака.
3. К 5–6 каплям соли иона VI группы добавьте 1–2 капли раствора карбоната калия или натрия. Проверьте растворимость осадков в кислотах и в избытке аммиака.
4. К 5–6 каплям раствора соли иона VI группы добавьте 1 каплю раствора уксусной кислоты и 1–2 капли раствора сульфида натрия. Сравните растворимость осадков в кислотах – соляной и уксусной.
5. К 5–6 каплям раствора соли иона VI группы добавьте 1 каплю раствора уксусной кислоты и затем 4–5 капель раствора K₂HPO₄ или Na₂HPO₄. Проверьте растворимость осадков в уксусной и соляной кислотах.
6. К 5–6 каплям раствора соли иона VI группы добавьте 2–3 капли раствора K₃[Fe(CN)₆].

Обнаружение ионов Cd²⁺

1. На фильтровальную бумагу нанесите 1 каплю раствора соли кадмия и поверх нее 1 каплю раствора K[BiI₄].

Обнаружение ионов Cu²⁺

1. К 2–3 каплям раствора соли Cu²⁺ прибавьте несколько капель раствора KI. Проверьте взаимодействие с другими ионами.

- К 2–3 каплям раствора соли Cu^{2+} прибавьте несколько капель раствора NH_4SCN . Добавьте к осадку 1–2 капли раствора Na_2SO_3 .
- К 2–3 каплям раствора соли Cu^{2+} прибавьте несколько капель раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Проверьте взаимодействие с другими ионами.

Обнаружение ионов Ni^{2+}

- К 5–6 каплям раствора соли Ni^{2+} прибавьте 5–6 капель раствора аммиака и 1–2 капли раствора диметилглиоксима. Проверьте растворимость осадка в кислотах. Проведите реакцию с другими ионами.
- К 2–3 каплям раствора соли Ni^{2+} добавьте 4–5 капель раствора щелочи и 2–3 капли бромной воды. Проверьте растворимость осадка в кислотах, щелочах и растворе аммиака. Проведите реакцию с другими ионами.

Обнаружение ионов Co^{2+}

- К 5–6 каплям раствора соли кобальта добавьте несколько кристаллов твердого NH_4SCN . Проведите реакцию с другими ионами. Для увеличения чувствительности к раствору можно добавить 1 мл изоамилового спирта.
- К 5–6 каплям раствора соли кобальта добавьте 3–4 капли раствора NaNO_2 , 3–4 капли раствора KCl и 5–6 капель раствора уксусной кислоты. Нагрейте пробирку на водяной бане. Проведите реакцию с другими ионами.

По итогам работы заполните сводную таблицу:

Действие реагентов на катионы VI аналитической группы

Реагент	Катион				
	Cd^{2+}				
КОН					

Контрольная задача – доказательство присутствия в растворе известного иона VI группы или определение неизвестного иона VI группы.

Анализ смеси катионов. Маскирование ионов

При качественном анализе реальных образцов чаще всего могут возникать две типовые задачи (рис. 113).

Первая – это обнаружение в образце одного или нескольких конкретных ионов из ограниченного списка. Такая задача может вставать, например, при анализе руд и минералов, когда необходимо определить наличие определенного металла для идентификации образца. Принципиальным здесь является то, что нам заранее известен возможный состав образца, и мы можем составить план анализа, подходящий именно для этого образца. При этом план может не соответствовать ни одной из схем систематического анализа.

Вторая задача – это полный или частичный анализ неизвестного образца. В этом случае мы должны предполагать возможное наличие катионов всех шести аналитических групп и использовать для анализа образца одну из схем систематического анализа. Однако обычно имеет смысл для начала провести ряд предварительных тестов, которые позволят сделать определенные выводы о возможном составе образца – включить в вероятное рассмотрение или исключить ряд ионов.

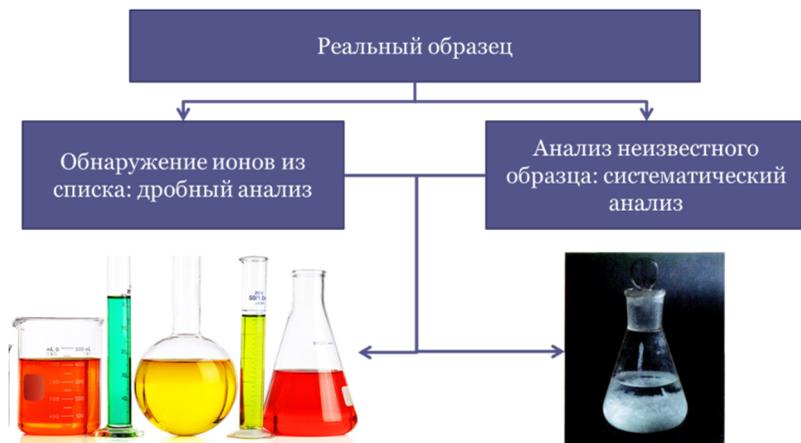


Рис. 113. Анализ реального образца

Образец для анализа может быть нескольких видов – раствор без осадка, раствор с осадком и твердый образец. Начнем рассмотрение с раствора без осадка.

Анализ раствора

Анализируемый раствор делится на несколько частей, обычно три (рис. 114). Первая часть предназначена для предварительных испытаний. В предварительных испытаниях оцениваются общие параметры раствора, такие как цвет, кислотность и некоторые другие.

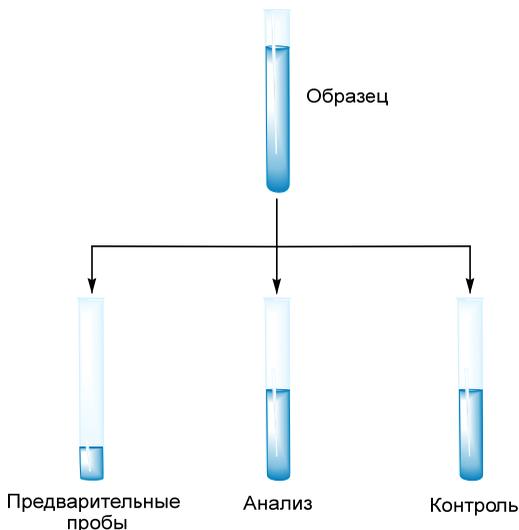


Рис. 114. Деление исследуемого образца для анализа

По окраске раствора можно сделать предварительные предположения о наличии хромофорных ионов – Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . Здесь надо отметить несколько моментов. Во-первых, при невысоких концентрациях этих ионов в растворе цвет раствора может быть малозаметен из-за низкой интенсивности. Поэтому в неоднозначных ситуациях необходимо проверять цвет раствора со свидетелем – сравнивая с такой же пробиркой с дистиллированной водой на фоне белого листа бумаги.

Во-вторых, окраску раствору могут придавать также окрашенные анионы – хромат, дихромат, перманганат, гексацианоферрат и другие. Поэтому наличие окраски может не говорить о присутствии перечисленных катионов.

В-третьих, цвет раствора не является однозначным признаком присутствия конкретных катионов. Комплексы с разными лигандами могут иметь сильно отличающийся цвет. Например, ионы меди в присутствии высокой концентрации хлорид-ионов дают в растворе зеленый цвет хлоридного комплекса, а не ожидаемый голубой. Соли хрома (III) в

растворе могут иметь фиолетовый или зеленый цвет. Наконец, при совместном присутствии нескольких ионов цвет раствора может вообще отличаться от всех привычных. Наиболее ярко это проявляется в случае солей никеля и кобальта. При их совместном нахождении в растворе его цвет будет бледно-коричневым, а разбавленные растворы бесцветны.

Второй важный критерий – кислотность раствора. Ее можно измерить с помощью полоски универсального индикатора. Например, если раствор слабокислый, то в нем, вероятнее всего, отсутствуют ионы олова, сурьмы, висмута, железа (III), алюминия, поскольку они подвержены сильному гидролизу, и растворы их солей будут сильнокислыми. В слабокислой или нейтральной среде эти ионы будут гидролизироваться необратимо с образованием осадка гидроксида или основной соли. А рассматриваемый образец представляет собой раствор без осадка. Поэтому можно в этой ситуации предположить отсутствие данных катионов.

Пробы на окислительно-восстановительные свойства анализируемого раствора позволяют оценить наличие ряда катионов. Так, если раствор не проявляет восстановительных свойств – не обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия, – то можно исключить присутствие в образце ионов Sn^{2+} , Fe^{2+} , Hg_2^{2+} . В то же время проба на окислители – например с подкисленным раствором KI и крахмалом, – позволяет обнаружить окисляющие ионы: Fe^{3+} , Cu^{2+} . При оценке содержания катионов по этим данным следует иметь в виду, что окислительно-восстановительные свойства раствора могут быть связаны не только с катионами, но и с анионами.

Также в предварительных испытаниях проводится проба на окрашивание пламени и пробы на неустойчивые компоненты, которые могут разрушаться в ходе систематического анализа.

Ряд катионов может быть определен на этапе предварительных проб. Например, ионы I аналитической группы в ходе систематического анализа не отделяются, а остаются в растворе. Поскольку как групповые реагенты в кислотно-основной схеме анализа используются гидроксид натрия и водный аммиак (рис. 115), то очевидно, что присутствие ионов натрия и аммония необходимо определить до начала анализа и внесения их в раствор. Также в этой части образца можно провести предварительное открытие ионов, имеющих специфические реакции – Fe^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} .

Предварительные испытания можно использовать для составления схемы систематического анализа образца. Для этого к небольшим порциям испытуемого раствора добавляют групповые реагенты. Например, если предварительные испытания показывают отсутствие осадка при действии соляной или серной кислот, то это говорит об отсутствии ионов II (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}) или III (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) аналитических групп, и схему

анализа можно упростить, и не использовать реагент для отделения соответствующей группы ионов.

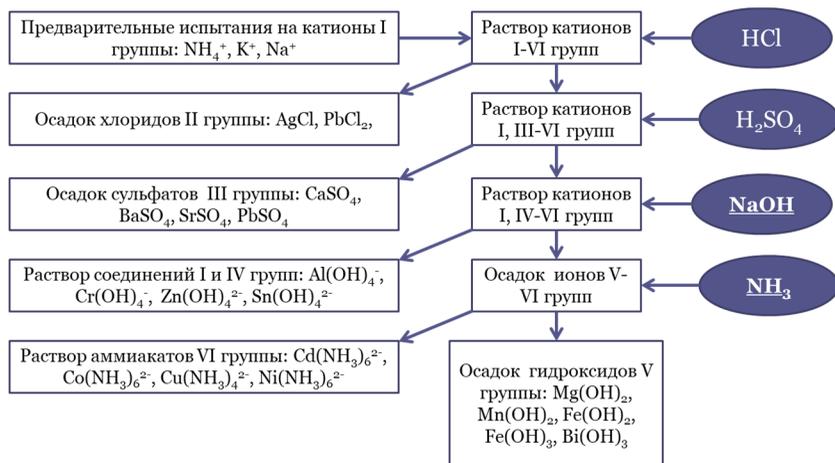


Рис. 115. Кислотно-основная схема анализа

Итак, на основании предварительных испытаний составляется схема анализа раствора. Для анализа используется вторая порция. Третья порция остается как контрольный образец.

1. II группа катионов отделяется в виде хлоридов, при этом нельзя использовать избыток реагента, поскольку в избытке соляной кислоты хлориды катионов II группы растворяются.

2. После отделения катионов II группы катионы III группы отделяются действием серной кислоты. Здесь аналогично нельзя использовать избыток реагента из-за растворимости сульфатов в серной кислоте. Для полноты осаждения ионов кальция добавляется этиловый спирт. Здесь надо обратить внимание, что вместе с ионами III группы осаждаются и ион свинца, который остался в растворе из-за заметной растворимости хлорида свинца на предыдущем шаге. Его можно отделить в ходе анализа катионов внутри группы или предварительно, используя растворимость сульфата свинца в 30% растворе ацетата аммония. Обратите внимание: при отрицательном анализе на ионы свинца II группы катионов необходимо провести обнаружение ионов свинца в III группе катионов – в случае малого содержания в растворе ион свинца осаждается только в виде сульфатов и попадает в III группу. Осадки сульфатов переводятся в карбонаты и анализируются по схеме для III группы.

3. Раствор после отделения II–III групп катионов обрабатывается раствором NaOH. В осадке остаются ионы V–VI групп, гидроксиды ионов

IV группы амфотерны и переходят в раствор. В итоге раствор содержит катионы I и IV групп. Значительный избыток щелочи использовать нельзя, поскольку в этом случае может растворяться и гидроксид меди из VI группы. Поэтому раствор сначала нейтрализуют (проверяя среду по индикатору), а потом добавляют небольшой избыток щелочи при нагревании на водяной бане. Ионы IV и I групп не мешают обнаружению друг друга. Ион натрия должен быть обнаружен в предварительных испытаниях, поскольку здесь он добавляется в раствор.

4. Осадок гидроксидов V–VI групп нагревают на водяной бане с концентрированным раствором аммиака и отделяют осадок нерастворимых гидроксидов V группы. Раствор нейтрализуют разбавленной серной кислотой и анализируют. Гидроксиды V группы растворяют в соляной кислоте, и раствор анализируют по схеме для ионов V группы.

Принципиально важным является выбор кислот для растворения осадков, полученных в ходе разделения. Для растворения осадков карбонатов III группы нельзя использовать серную кислоту – она дает нерастворимые сульфаты. Если нейтрализовать раствор гидроксосоединений IV группы азотной кислотой, то возможно окисление ионов Sn^{2+} и некорректные результаты анализа. Аналогично, растворение гидроксидов V группы в азотной кислоте приведет к переходу ионов Fe^{2+} в Fe^{3+} .

Анализ раствора с осадком

Если анализируемый образец представляет собой раствор с осадком, то осадок прежде всего отделяется от раствора, и обе фазы анализируются раздельно. Раствор анализируется, как описано выше. Кислотность раствора может сказать достаточно много о природе осадка. Например, слабощелочная среда позволяет предположить возможное наличие гидроксидов IV–VI групп. В сильнощелочной среде катионы IV группы будут находиться в растворе.

Цвет осадка также может позволить сделать предположения о составе. Белый осадок дает возможность предположить наличие хлоридов II группы, сульфатов III группы, ряда гидроксидов, сульфида цинка и фосфатов ряда нехромоформных ионов IV–VI групп. Желтый осадок может быть иодидом свинца или серебра, сульфидом кадмия или нерастворимым хроматом. Черный – может быть сульфидом ртути, меди, свинца, кобальта, никеля, железа, висмутом, ртутью.

Осадок аналогично раствору делится на три части. С первой частью проводится предварительные пробы на растворимость в разбавленных кислотах – уксусной, соляной и азотной (Рис. 116). Если удастся его растворить, то раствор обычно объединяется с исходным раствором (если не выпадает осадок при смешении) и анализируется совместно. Либо

растворы анализируются отдельно, если важно знать состав обоих фаз образца. Если же осадок не растворяется, то его обрабатывают более концентрированными растворами – 30% или концентрированной азотной кислотой при нагревании или 30% раствором ацетата аммония. В первом случае растворяются все сульфиды, кроме сульфида ртути, а также соли висмута, во втором – сульфат свинца (рис. 116).

Если осадок нерастворим во всех перечисленных растворителях, то в нем могут содержаться хлорид серебра, сульфаты ионов III аналитической группы и сульфид ртути. Сульфид ртути может быть растворен в царской водке. Если осадок не окрашен, то можно предполагать отсутствие сульфида ртути и анализировать осадок по схеме для II–III групп катионов последовательно. Наличие ионов серебра проверяется растворением в водном растворе аммиака с последующим обнаружением ионов серебра. Оставшийся осадок переводится в карбонаты. Возможна ситуация, когда осадок остается нерастворим, например, при анализе природных объектов, содержащих силикаты, оксид кремния, алюмосиликаты. В этом случае для перевода в раствор используются более сложные методы – сплавление со щелочами или карбонатами, обработка плавиковой кислотой.

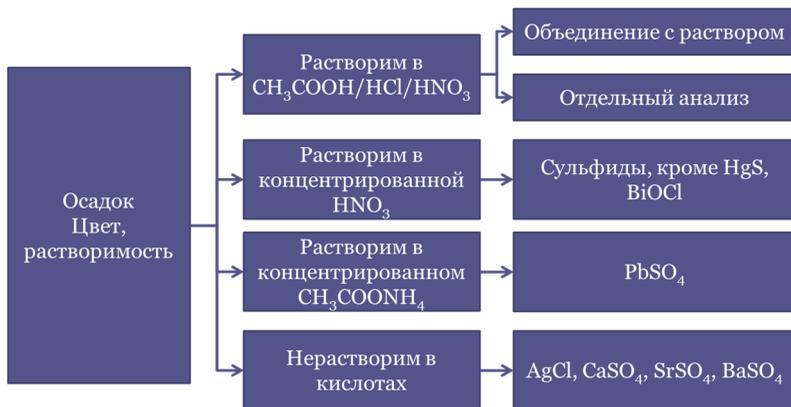


Рис. 116. Анализ осадка

Анализ твердого образца, в сущности, сводится к задаче анализа осадка. Схема анализа аналогична, но добавляется предварительное испытание на растворимость в воде. Анализ внешнего вида также может упростить схему испытаний. Если образец представляет собой сплав, то скорее всего ионы I группы будут отсутствовать (кроме, возможно, лития). Окрашенные сплавы – бронзы, латуни – лучше сразу растворять в азотной кислоте, сплавы железа – в серной или соляной.

Маскирование ионов

Мы уже говорили, что ионы могут мешать обнаружению друг друга, например, давать сходные реакции, или же результат одной реакции может быть не виден на фоне результата другой. В этих случаях, безусловно, можно попробовать разделить мешающие ионы, но это не всегда удобно, поскольку иногда требует достаточно сложных действий. Однако порой оказывается возможным убрать мешающее действие иона, чтобы увидеть реакцию с интересующим нас ионом. Этот прием называется *маскирование иона*. Чаще всего для маскирования применяется связывание мешающих ионов в прочный комплекс. Для маскирования используют органические кислоты – щавелевую, винную, лимонную; неорганические лиганды – фторид, цианид.

Мы с этим приемом уже встречались. Например, ионы Fe^{3+} мешают обнаружению никеля с помощью диметилглиоксима. Железо (III) не образует комплекс с диметилглиоксимом, но при добавлении аммиака дает желто-коричневый осадок (или при более низких концентрациях – коллоидный раствор), который будет мешать однозначно определить красное окрашивание от комплекса никеля. Для устранения мешающего влияния солей железа добавляют винную кислоту. Она образует с ионами Fe^{3+} прочный бесцветный комплекс, который не разрушается в щелочной среде с образованием гидроксида железа. Безусловно, можно разделить ионы никеля и железа, но это заметно сложнее, чем добавить винную кислоту.

Аналогичная ситуация возникает при совместном определении ионов Fe^{3+} и Co^{2+} в растворе. Для ионов кобальта хорошо известна реакция с роданидом аммония с образованием синего раствора. Но в этой ситуации ионы Fe^{3+} будут давать интенсивно окрашенный красный роданидный комплекс, и увидеть слабое синее окрашивание кобальтового комплекса на его фоне невозможно (рис. 117). По счастью, роданидный комплекс железа неустойчив и легко разрушается более сильными комплексообразователями – оксалатом, фосфатом, фторидом. И если к раствору солей железа (III) и кобальта добавить фторид калия, или щавелевую кислоту, или уже упомянутую винную, то роданидный комплекс будет образовывать только ион кобальта. В результате можно будет увидеть синий роданидный комплекс кобальта, хотя обычно при анализе реальных растворов нужна экстракция кобальтового комплекса органическим растворителем.

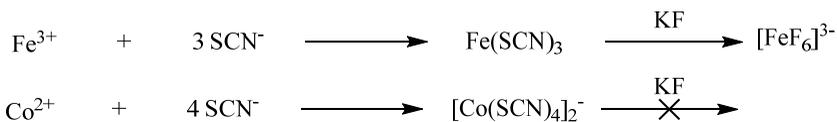




Рис. 117. Роданидные комплексы кобальта и железа (III)

Для маскирования ионов часто используется регулировка кислотности среды – например, как мы уже говорили, осадки фосфатов имеют разную растворимость в кислотах. В частности, фосфат цинка растворим в уксусной кислоте, а фосфат алюминия – только в соляной. Если добавить гидрофосфат натрия к раствору, содержащему соли алюминия и цинка, то в нейтральной среде выпадут оба фосфата, тогда как в присутствии уксусной кислоты – только фосфат алюминия, и можно обнаружить ионы алюминия в присутствии ионов цинка.

Разбор задач

Задача 1

В образце присутствует осадок черного цвета. Присутствие каких ионов в осадке мы можем предположить?

- а) Cu^{2+}
- б) Cr^{3+}
- в) Na^+
- г) K^+
- д) Ni^{2+}
- е) Zn^{2+}
- ж) Fe^{2+}

- а) Да. Черные CuS , CuO .
- б) Нет.
- в) Нет.
- г) Да. Черный $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$.
- д) Да. Черный NiS .
- е) Нет.
- ж) Да. Черный FeS .

Задача 2

В каких экспериментах проводится маскирование иона?

- а) Добавление винной кислоты при обнаружении ионов никеля реакцией с диметилглиоксимом.
 - б) Добавление аммиака при осаждении ионов кальция гексацианоферратом (II) калия.
 - в) Добавление аммиака при обнаружении ионов никеля реакцией с диметилглиоксимом.
 - з) Добавление уксусной кислоты при осаждении фосфата висмута из раствора солей Bi^{3+} и Mn^{2+} .
- а) Да. Маскируется влияние иона Fe^{3+} .
- б) Нет. Ион аммония входит в состав выпадающей соли.
- в) Нет. Создается щелочная среда для реакции.
- г) Нет. В этом случае происходит только разделение ионов.

Задания

№ 1. Из образца выделен осадок черного цвета. Наличие каких ионов в осадке **нельзя** предположить на основе цвета осадка?

- а) Pb^{2+} б) Co^{2+} в) Ba^{2+} г) Na^+ д) NH_4^+ е) Zn^{2+} ж) Cd^{2+} з) Al^{3+}

В образце содержится осадок желтого цвета, растворимый в уксусной кислоте. Какие катионы в нем могут содержаться?

- а) Ni^{2+} б) Bi^{3+} в) Cd^{2+} г) Sr^{2+} д) Pb^{2+} е) Ag^+ ж) Li^+

№ 2. Предварительные испытания показали, что образец представляет собой бесцветный раствор без осадка и имеет сильнощелочную среду. В результате анализа были обнаружены следующие ионы: Pb^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Верно ли проведен анализ? Если нет, каких ионов не могло быть в растворе?

- а) Pb^{2+} б) Ba^{2+} в) Fe^{2+} г) Fe^{3+}

№ 3. В каких случаях для обнаружения иона было проведено маскирование?

- а) Добавление KF при обнаружении ионов кобальта с NH_4SCN в присутствии ионов Fe^{3+} и Zn^{2+} .
- б) Добавление уксусной кислоты при обнаружении ионов бария с помощью дихромата калия в присутствии ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} .

- в) Обнаружение ионов стронция в присутствии ионов кальция осаждением раствором сульфата кальция.
- г) Добавление Na_2SO_4 при обнаружении ионов Sn^{2+} окислением H_2O_2 .

№ 4. Исследуемый образец предположительно содержит ионы Cd^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} . Предложите схему систематического анализа данного образца с использованием кислотно-основной схемы. Сколько образцов для анализа будет получено после разделения?

№ 5 Образец может содержать ионы Ba^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} . Предложите схему анализа образца. Необходим ли в данном случае систематический анализ? Можно ли обнаружить эти ионы без разделения?

I Аналитическая группа анионов

Анионы в систематическом анализе делятся на три группы. К первой группе относятся анионы, дающие нерастворимые соли с ионом бария; ко второй группе анионы, дающие нерастворимые соли с ионом серебра, третья группа не имеет группового реагента.

В первую аналитическую группу анионов в данной схеме анализа входят анионы: BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CrO_4^{2-} .

Окрашенных ионов в этой группе почти нет. Сам по себе окраску имеет только хромат-анион, соли остальных анионов бесцветны, за исключением отдельных представителей. Так, например, арсенит серебра Ag_3AsO_3 желтый, а арсенат Ag_3AsO_4 – светло-коричневый.

Для ряда анионов I группы характерны окислительно-восстановительные реакции, которые используются для их обнаружения. Сульфит, тиосульфат, арсенит и оксалат-анионы проявляют свойства восстановителей, тогда как хромат является окислителем.

Данная аналитическая группа делится для упрощения анализа на три подгруппы.

- 1) F^- , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} . Бариевые соли нерастворимы в воде, но растворимы в минеральных кислотах. Магниево-бариевые соли нерастворимы в воде.
- 2) SO_4^{2-} . Бариевые соли нерастворимы ни в воде, ни в минеральных кислотах.
- 3) BO_3^{3-} , AsO_3^{3-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CrO_4^{2-} . Магниево-бариевые соли растворимы в воде или не выпадают в водных растворах. Бариевые соли нерастворимы в воде, но растворимы в минеральных кислотах.

Общие реакции анионов I аналитической группы

Действие BaCl_2

Хлорид и нитрат бария являются групповыми реагентами для анионов данной группы и дают с ними нерастворимые осадки (рис. 118). Выпадение осадков зависит от кислотности среды. Большинство бариевых солей анионов этой группы растворимо в минеральных – соляной, азотной – кислотах и выпадает только в нейтральной или слабощелочной среде, в то время как сульфат бария в минеральных кислотах нерастворим, и его можно осажда-

в кислой среде. Тиосульфат и борат бария заметно растворимы и выпадают только из достаточно концентрированных растворов.



Рис. 118. Карбонат, гидрофосфат и сульфат бария (слева-направо)

Действие AgNO_3

Все серебряные соли этой группы катионов нерастворимы или малорастворимы, за исключением фторида. Помимо желтого арсенита и коричневого арсената серебра, можно отметить также светло-желтый карбонат и желтый фосфат серебра (рис. 119). Остальные соли бесцветны (рис. 120). Борат и сульфат серебра малорастворимы и выпадают только из достаточно концентрированных растворов.

Отдельно надо отметить тиосульфат серебра. Сам по себе он бесцветен, но малоустойчив. Поэтому изначально выпавший белый осадок при стоянии желтеет, затем буреет и чернеет, превращаясь в сульфид серебра (рис. 121).

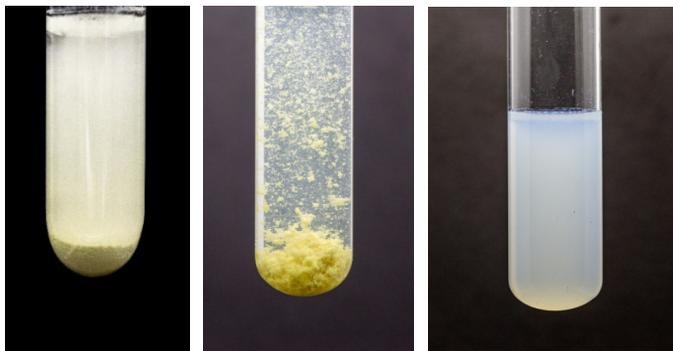


Рис. 119. Карбонат, фосфат и сульфат серебра



Рис. 120. Борат, сульфит и оксалат серебра

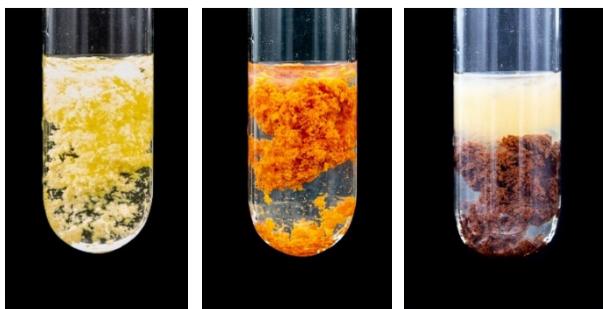
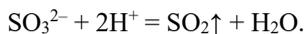
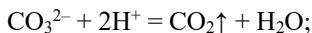


Рис. 121. Розложение тиосульфата серебра

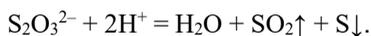
Действие серной кислоты

Разбавленная серная кислота вступает в реакцию с карбонатами и сульфитами с выделением углекислого газа (рис. 122) и диоксида серы. Последний легко опознать по характерному запаху.



Эта реакция обладает умеренной чувствительностью, поскольку и диоксид углерода, и диоксид серы обладают заметной растворимостью в воде, и при низких концентрациях карбонат- и сульфит-анионов в образце выделение газа может быть незаметно.

При взаимодействии серной кислоты с тиосульфатами выделяется диоксид серы и выпадает осадок коллоидной серы.

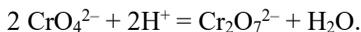


При низких концентрациях может наблюдаться только выпадение серы, зачастую в виде коллоидного раствора.

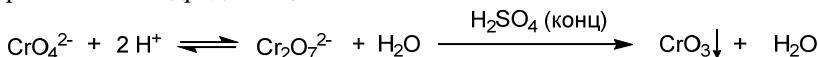


Рис. 122. Взаимодействие кислоты с карбонатом натрия

Для хроматов в растворе характерно равновесие



В щелочной среде Cr(VI) существует в виде желтого хромат-аниона CrO_4^{2-} , добавление кислоты приводит к смещению равновесия в сторону оранжевого дихромат-аниона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Добавление концентрированной кислоты приводит в конечном итоге к образованию темно-красного хромового ангидрида CrO_3 .



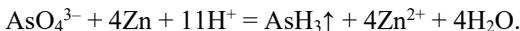
Силикаты при действии кислот разлагаются с образованием осадка кремниевой кислоты.



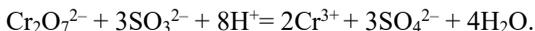
Действие окислителей и восстановителей

Окислители реагируют с восстанавливающими анионами I группы. К восстановителям относятся ионы AsO_3^{3-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Тиосульфат- и сульфит-анионы являются достаточно сильными восстановителями и реагируют уже с окислителями средней силы, такими как I_2 . Для окисления арсенит- и оксалат-анионов нужны сильные окислители. Тиосульфат-анион в зависимости от условий реакции и окислителя может давать разные продукты – например, тетраионат-анион $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ или сульфат-анион.

Хромат и арсенат-анионы являются окислителями. Арсенат в зависимости от восстановителя и условий может давать в качестве продукта арсенит-анион, металлический мышьяк или арсин AsH_3 .



В случае хроматов ситуация несколько сложнее. Соединения Cr(VI) проявляют окислительные свойства в основном в кислой, реже – нейтральной среде, поэтому обычно в окислительно-восстановительных реакциях принимает участие устойчивый в кислой среде дихромат-анион, и цветовой переход происходит из оранжевого в зеленый цвет.



Частные реакции анионов I аналитической группы

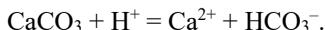
Обнаружение ионов CO_3^{2-}

Все карбонаты нерастворимы, за исключением солей аммония и щелочных металлов, кроме лития. Анион угольной кислоты бесцветен, поэтому практически все карбонаты нехромоформных катионов также бесцветны. Одно из исключений – карбонат серебра, который имеет бледно-желтый цвет (рис. 123).



Рис. 123. Осадок карбоната серебра

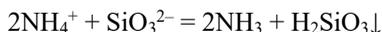
Угольная кислота слабая, поэтому вытесняется из растворов карбонатов большинством кислот, как сильными – азотной, соляной, серной, так и достаточно слабыми, такими как уксусная. Угольная кислота неустойчива в растворах и разлагается с выделением углекислого газа, что также позволяет использовать реакцию с кислотами для обнаружения карбонатов. Однако эта реакция сравнительно малочувствительна по сравнению с осаждением карбонатов, поскольку углекислый газ имеет заметную растворимость (0,7 л в 1 л воды при 20°C), и при низких концентрациях карбонатов его выделение может быть незаметно. В недостатке кислоты могут образовываться гидрокарбонаты, которые для многих катионов растворимы, и растворение осадка может происходить без выделения газа.



Обнаружению карбонат-иона могут мешать сульфит- и тиосульфат-анионы, которые при реакции с кислотой аналогично образуют газ – диоксид серы. Для устранения их влияния эти ионы окисляют до сульфата или тетрагидрата. Карбонат-анион не проявляет восстановительных свойств и может быть обнаружен с помощью вышеупомянутых реакций.

Обнаружение ионов SiO_3^{2-}

Силикаты в значительной степени похожи на карбонаты. Аналогично карбонатам, растворимы только силикаты щелочных металлов. Кремниевая кислота очень слабая, существенно слабее угольной, и растворимые силикаты в растворе в значительной степени гидролизуются. Среда растворов силикатов, как и у карбонатов, сильнощелочная. Силикат аммония гидролизуеться нацело, и в присутствии ионов аммония из растворов силикатов выпадает осадок кремниевой кислоты.



В то же время угольная кислота оказывается достаточно сильной, чтобы карбонат аммония существовал как в виде твердой соли, так и в растворе.

Добавление даже слабой кислоты приводит к выпадению осадка кремниевой кислоты H_2SiO_3 (рис. 124).

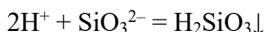


Рис. 124. Золь кремниевой кислоты, застывший гель, осадок H_2SiO_3
(фото Н.И. Морозовой)

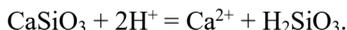
Проблема обнаружения силикатов с помощью этой реакции состоит в том, что кремниевая кислота склонна к образованию коллоидных растворов и гелей (Рис. 124), и во многих случаях выпадение осадка визуально не определяется, поскольку образуется прозрачный коллоидный раствор.

Для коагуляции коллоида и образования осадка обычно проводят осаждение кремниевой кислоты в присутствии солей аммония, например, хлорида. Образование коллоидного раствора также можно определить с помощью эффекта Тиндаля – узкий луч света, например, от лазерной указки или фонарика виден сбоку только в коллоидном растворе за счет рассеяния на частицах коллоида (рис. 125).



Рис. 125. Эффект Тиндаля (слева – коллоидный раствор)

Свежеосажденные нерастворимые силикаты разлагаются минеральными кислотами, но полного растворения осадка не происходит за счет образования осадка кремниевой кислоты:



Реакцией, характерной для растворимых силикатов, является образование кремнемолибденовой кислоты при взаимодействии силикатов с молибдатом аммония в кислой среде и имеющей характерный желтый цвет (рис. 126).



Рис. 126. $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (<https://chemcraft.ru/product/24906>)

При восстановлении аскорбиновой кислотой, сульфитом натрия или гидроксиламином желтый цвет переходит в интенсивно-синий.

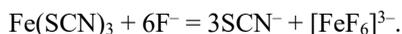
Обнаружение ионов F^-

Большинство фторидов растворимы в воде, исключение составляют фториды щелочноземельных металлов (рис. 127), лития, свинца и алюминия. Поскольку фтороводородная кислота достаточно слабая, нерастворимые фториды часто растворяются в минеральных кислотах, и их осаждение необходимо вести в нейтральной или слабоосновной среде.



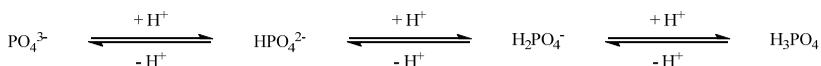
Рис. 127. Осадок фторида бария

Характерной особенностью фторид-ионов является их склонность к образованию прочных комплексных ионов, например $[AlF_6]^{3-}$, $[SiF_6]^{2-}$, $[FeF_6]^{3-}$. На использовании способности к комплексообразованию основан способ обнаружения фторид-ионов. Добавление раствора, содержащего F^- , к раствору ярко окрашенного роданидного комплекса Fe(III) приводит к его разрушению и образованию бесцветного комплексного иона $[FeF_6]^{3-}$.



Обнаружение ионов PO_4^{3-}

В зависимости от кислотности среды фосфаты в растворе могут существовать в форме фосфат-иона, гидрофосфат-иона или дигидрофосфат-иона (рис. 128).



В сильнощелочной среде основная форма существования – фосфат-ион. При подкислении он переходит в гидрофосфат, который остается основной формой в щелочной и слабощелочной среде. Дальнейшее

подкисление приводит к переходу в дигидрофосфат, а в сильнокислой среде в фосфорную кислоту.

Подобные равновесия существенно усложняют установление состава осадков, образующихся при реакции фосфатов и гидрофосфатов с катионами металлов. Дигидрофосфаты металлов растворимы, поэтому в кислой среде осадки фосфатов и гидрофосфатов не выпадают, за исключением трехзарядных катионов. Образующимся осадкам обычно приписывают состав средних фосфатов – AlPO_4 , FePO_4 , CrPO_4 . В нейтральной и слабощелочной среде выпадают в основном гидрофосфаты, соответствующие преобладающему аниону. Для двухзарядных катионов это гидрофосфаты вида MHPO_4 – CaHPO_4 , CoHPO_4 и так далее. Для трехзарядных катионов предполагается образование вышеупомянутых средних фосфатов. Один из немногих устойчивых однозарядных катионов, дающих нерастворимые фосфаты – Ag^+ – также образует средний фосфат серебра желтого цвета (рис. 129).

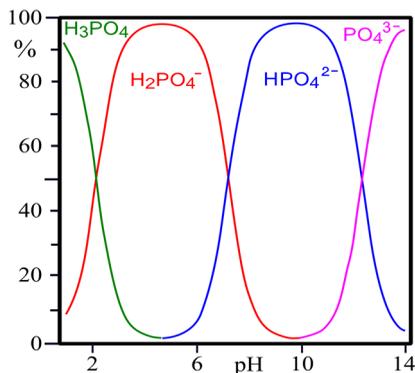


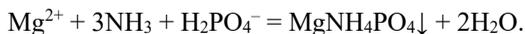
Рис. 128. Диаграмма ионного состава фосфат-ионов в зависимости от кислотности раствора (https://ru.wikipedia.org/wiki/Ортофосфорная_кислота)



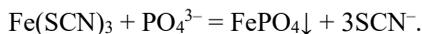
Рис. 129. Фосфат серебра

Средние фосфаты для большинства катионов должны образовываться в сильнощелочной среде, где преобладающей формой будет фосфат-анион. Но в силу высокой щелочности эта реакция будет конкурировать с образованием гидроксидов и гидроксосолей.

Селективной реакцией на фосфат-ион является образование осадка фосфата магния-аммония при действии магниезальной смеси – раствора аммиака, хлорида аммония и хлорида магния. В этом случае реакция идет с фосфат-ионом вне зависимости от формы, в которой он находится в растворе.



Как уже говорилось, фосфаты трехзарядных катионов очень прочные и выпадают даже в кислой среде. Они также могут разрушать комплексные соединения железа. При добавлении фосфата к ярко-красному роданидному комплексу Fe^{3+} выпадает осадок фосфата железа и раствор обесцвечивается.



Фосфат аналогично силикату образует ярко-желтый осадок фосфомолибдата аммония в присутствии азотной кислоты (рис. 130).

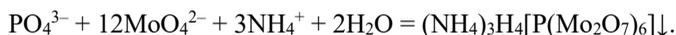




Рис. 130. Фосфомолибдат аммония

При действии восстановителей – аскорбиновой кислоты и других – она восстанавливается до молибденовой сини переменного состава. (рис. 131).

Эта реакция является селективной для фосфат-иона. Силикаты мешают проведению реакции, поэтому они должны быть предварительно удалены. Если это невозможно, то реакцию проводят в присутствии винной кислоты, которая препятствует образованию кремнемолибдатов.



Рис. 131. Молибденовая синь

Обнаружение ионов BO_3^{3-}

В растворе борат-ион может существовать в виде нескольких основных форм.

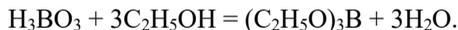


Растворимые соли чаще всего имеют состав тетрабората – например, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, нерастворимые же соли обычно являются производными метаборной кислоты – например, AgBO_2 (рис. 132). Основная форма кислоты в растворе – H_3BO_3 .



Рис. 132. Осадок бората серебра

Специфической реакцией борат-аниона является окрашивание пламени. Сами по себе бораты нелетучи, но если обработать сухой образец спиртом в присутствии серной кислоты, то образуется летучий триэтилборат.



При поджигании спирта он будет окрашивать пламя в характерный зеленый цвет (рис. 133).

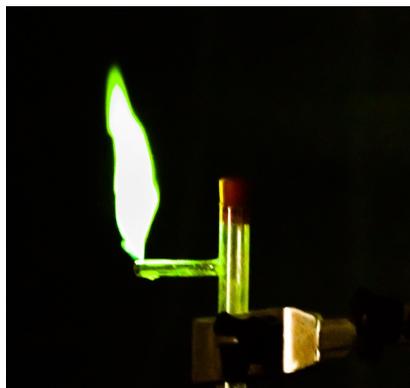


Рис. 133. Горение $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$ (<http://anality.pl/anion3.html>)

Обнаружение ионов $C_2O_4^{2-}$

Оксалат-анион образует нерастворимые оксалаты с большинством катионов, в том числе с солями серебра (рис. 134). Поскольку щавелевая кислота достаточно сильная, то оксалаты не растворяются в слабых кислотах, таких как уксусная, и осаждение оксалата серебра можно проводить, в отличие от других анионов I группы, не только в нейтральной, но и в слабокислой среде.

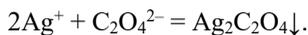
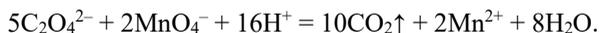


Рис. 134. Осадок $Ag_2C_2O_4$

Оксалат является восстановителем и обесцвечивает раствор перманганата калия в кислой среде с выделением углекислого газа.



Для оксалатов, так же как и для фторидов, характерно образование комплексных анионов – $\{Fe(C_2O_4)_3\}^{3-}$, $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ и других.



Рис. 135. Раствор $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$

При добавлении оксалатов к раствору роданида железа цвет раствора меняется с ярко-красного на желто-зеленый, характерный для оксалатных комплексов железа (III) (рис. 135).

Обнаружение ионов SO_3^{2-}

Большинство сульфитов малорастворимо в воде. Характерной для сульфитов является реакция с катионом серебра. По отношению к катионам серебра сульфит-ионы проявляют свойства комплексообразователя, в результате первоначально выпадающий белый сульфит серебра (рис. 136) растворяется в избытке сульфит-аниона.

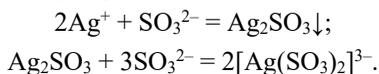
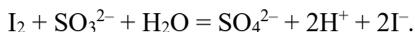


Рис. 136. Осадок сульфита серебра

Сульфит-анион является сильным восстановителем, и, в отличие от оксалата, окисление сульфита легко протекает и в нейтральной, и в щелочной среде, причем в качестве окислителей может выступать не только перманганат калия, но и галогены, в том числе иод.

Продукты реакции зависят от порядка прибавления. Если добавлять раствор сульфита к иоду, то происходит окисление до сульфат-аниона.



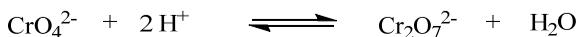
В случае прибавления иода к раствору сульфита образуется дитионат.



Сульфит в растворе медленно окисляется даже кислородом воздуха, в результате в растворе сульфита практически всегда присутствует примесь сульфат-аниона. Это надо иметь в виду при обсуждении растворимости осадков сульфитов металлов в кислотах. Так, например, осадок сульфита бария может не полностью растворяться в кислотах из-за примеси сульфата бария, образовавшегося из окисленного сульфита.

Обнаружение ионов CrO_4^{2-}

Хромат-анион, единственный в данной аналитической группе, имеет окраску сам по себе. В растворе в нейтральной или основной среде устойчив желтый хромат-анион, в нейтральной и кислой – оранжевый дихромат.



Чаще всего нерастворимые соединения (осадки с ионами бария, стронция, висмута и ртути) представляют собой желтые хроматы, однако это не является строгим правилом – в случае серебра выпадает коричнево-красный дихромат, поскольку хромат серебра растворим (рис. 137).

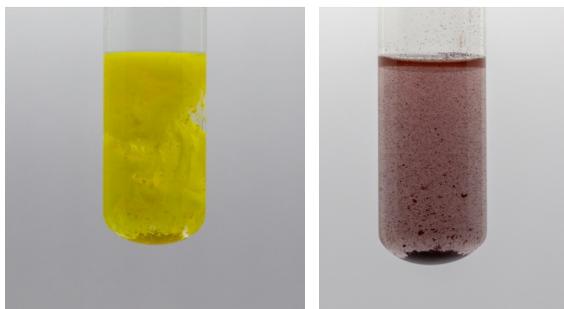


Рис. 137. Желтый хромат свинца PbCrO_4 и коричнево-красный дихромат серебра $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

В нейтральной и щелочной среде Cr(VI) в растворе существует в виде желтого хромат-аниона, который не окисляет иодид-ион. В кислой среде хромат-анион переходит в оранжевый дихромат, который является более сильным окислителем, и обычно окислительная способность Cr(VI) связана именно с присутствием дихромат-анионов. В результате иодид-анионы окисляются дихроматом, что позволяет отличать хроматы от дихроматов в разбавленных растворах, когда различия в цвете становятся незначительными.

Добавление сульфита или других восстановителей к подкисленному раствору дихромата калия приводит к изменению цвета из оранжевого в зеленый (рис. 138) за счет восстановления дихромата до Cr^{3+} .



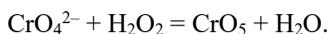
*Рис. 138. Оранжевый дихромат калия и зеленый Cr^{3+}
(фото Н.И. Морозовой)*

Специфичной для хроматов является реакция образования пероксида хрома CrO_5 . При добавлении к соединениям Cr(VI) пероксида водорода в сильноокислой среде образуется сине-фиолетовый CrO_5 (рис. 139).



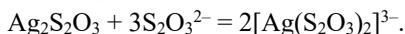
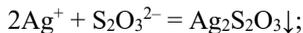
Рис. 139. Сине-фиолетовый пероксид хрома CrO_5

В воде он очень быстро разлагается, к тому же его обнаружению мешают оранжевые дихромат-ионы, поэтому его обычно экстрагируют изоамиловым спиртом. К раствору хромата или дихромата добавляют пероксид водорода, изоамиловый спирт и затем серную кислоту. CrO_5 экстрагируется органическим растворителем.



Обнаружение ионов $S_2O_3^{2-}$

Характерной для тиосульфат-анионов является реакция с катионами серебра. Первоначально образуется белый осадок тиосульфата серебра, который, аналогично сульфиту, растворим в избытке реагента.



Тиосульфатный комплекс достаточно прочен, и растворы тиосульфата можно использовать для растворения галогенидов серебра.

Тиосульфат серебра при стоянии разлагается с потемнением и образованием черного сульфида серебра (рис. 140).

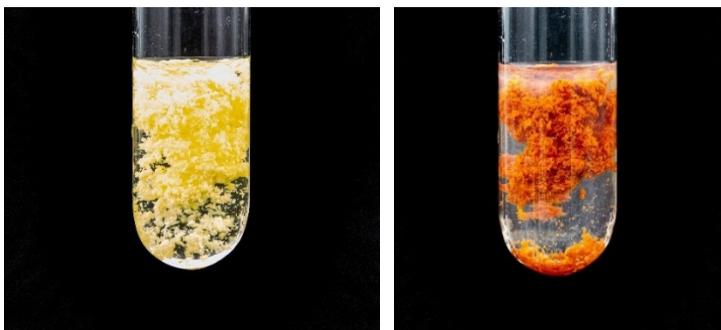
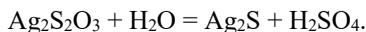
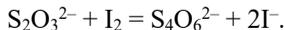


Рис. 140. Тиосульфат серебра сразу после осаждения и после стояния

Тиосульфат окисляется иодом до тетраионата, причем продукт не зависит от порядка прибавления реагентов, в отличие от сульфита.



Характерной для тиосульфата является реакция окисления с использованием иона Fe^{3+} . Он, аналогично иоду, окисляет тиосульфат до тетраионата, но в процессе окисления получается ярко окрашенный фиолетовый тиосульфатный комплекс $Fe(III)$ (рис. 141), который постепенно обесцвечивается с образованием тетраионата:

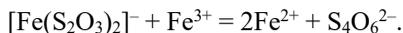
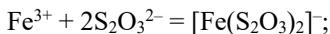




Рис. 141. Тиосульфатный комплекс Fe(III)

Обнаружение ионов SO_4^{2-}

Отличие сульфат ионов от остальных анионов в данной группе в том, что сульфат бария нерастворим в сильных кислотах – HCl , HNO_3 , – и его осаждение можно проводить из сильноокислых растворов (рис. 142).

Дополнительную проверку можно провести осаждением сульфата бария в присутствии перманганат-иона. В этом случае сульфат бария захватывает при осаждении перманганат-ионы, и осадок приобретает фиолетово-красный цвет. Добавление пероксида водорода приводит к восстановлению перманганат-иона в растворе, но захваченный осадком перманганат калия не восстанавливается, и осадок сохраняет свой цвет.



Рис. 142. Осаждение сульфата бария

Анализ смеси анионов I аналитической группы

Основной проблемой при анализе анионов является их перевод в растворимую форму. Как уже упоминалось, существенная часть анионов I группы образует растворимые соли только с катионами щелочных металлов. Поэтому если в образце присутствуют катионы, отличные от щелочных металлов, то образец будет не полностью растворим в воде. Многие из этих солей будут растворимы в кислотах, но для некоторых анионов добавление кислоты будет приводить к их разрушению. Это относится к карбонатам, сульфитам и тиосульфатам. Поэтому при обработке образца кислотами необходим анализ выделяющихся газов.

Проблемой также является растворение силикатов. Природные силикаты крайне инертны, и перевести их в раствор можно лишь обработкой фтороводородной кислотой или сплавлением с щелочами. Поэтому если образец для анализа не представлен в виде раствора, то предварительно он испытывается на растворимость в воде и минеральных кислотах.

Предварительные испытания водных растворов состоят в первую очередь в определении среды раствора. Многие анионы из I группы соответствуют слабым кислотам, и их соли гидролизуются в водных растворах. Если среда щелочная, то можно предположить присутствие карбонатов, силикатов, фосфатов и гидрофосфатов, сульфитов и боратов. Растворы оксалатов и фторидов имеют слабощелочную среду.

Вторым важным признаком в предварительных испытаниях является цвет раствора. Желтый или оранжевый цвет с высокой вероятностью свидетельствует о присутствии в растворе соединений Cr(VI).

Одной из сложных задач при анализе анионов I группы является обнаружение сульфита, карбоната и тиосульфата в смеси. Сульфит в присутствии сульфата можно обнаружить окислением иодом (рис. 143). При добавлении растворов сульфита (и тиосульфата) к раствору иода происходит окисление до сульфата и тетраионата. Тетраионат бария, в отличие от сульфата, растворим, и сульфит можно обнаружить по осадку сульфата бария. Тиосульфат же можно определить с помощью солей серебра – в отличие от сульфита, тиосульфат серебра чернеет при стоянии. Также сульфиты, в отличие от тиосульфатов, не дают фиолетового окрашивания с ионами Fe^{3+} и не мешают этой реакции. В присутствии кислот тиосульфат дает не только сернистый газ, но и осадок серы, однако сера склонна к образованию коллоидных растворов, и образование осадка не всегда можно заметить.

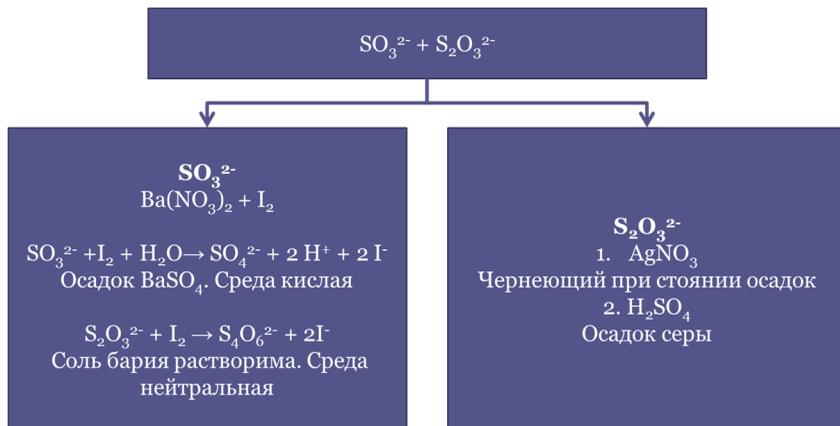


Рис. 143. Обнаружение сульфита и тиосульфата в смеси

Анализ смеси анионов I группы начинается с отделения силикатов в виде кремниевой кислоты осаждением смесью соляной кислоты и хлорида аммония (Рис. 144). При этом происходит разрушение сульфита, карбоната и тиосульфата. Из полученного раствора в кислой среде осаждается сульфат бария. После этого при подщелачивании выпадает хромат бария. Фосфат-ион осаждается магниезальной смесью – раствором соли магния, хлорида аммония и аммиака. В оставшемся растворе проводятся пробы на фторид- и оксалат-анионы. Борат обнаруживается в исходном образце по окраске пламени.

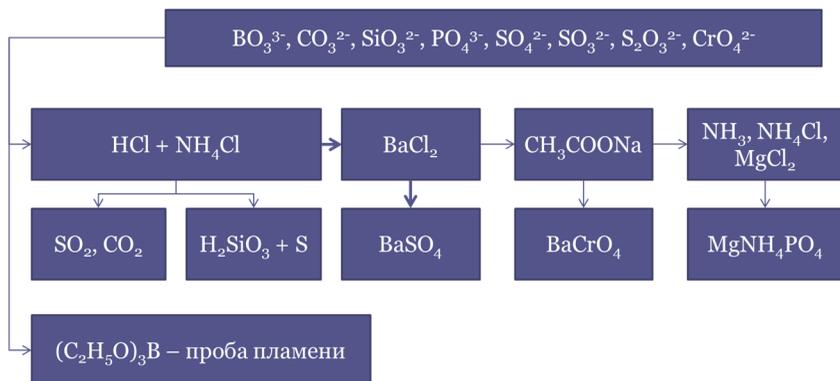


Рис. 144. Схема анализа смеси анионов I группы

Разбор задач

Задача 1

Для обнаружения в растворе анионов CO_3^{2-} можно использовать

- а) NaOH
- б) CH_3COONa
- в) BaCl_2
- г) HCl
- д) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- е) I_2
- ж) AgNO_3

- а) Нет.
- б) Нет.
- в) Да. Выпадает белый осадок карбоната бария.
- г) Да. Выделение газа – CO_2 .
- д) Нет.
- е) Нет.
- ж) Да. Выпадет светло-желтый осадок карбоната серебра.

Задача 2

Реакции, проведенные с раствором, содержащим анионы I аналитической группы, приведены в таблице.

№	Реагент	Результат	Примечания
1	$\text{HCl}, \text{NH}_4\text{Cl}$	Белый осадок и газ с резким запахом	
2	I_2	Обесцвечивание раствора иода	
3	$\text{BaCl}_2, \text{HCl}$	Белый осадок	Использован раствор после № 1
4	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4, \text{H}^+$	Нет	
5	$\text{BaCl}_2, \text{NH}_3$	Нет	Использован раствор после № 3

Какие ионы могут присутствовать в растворе?

№ 1. Образование осадка при действии кислоты свидетельствует о возможном присутствии тиосульфатов или силикатов. Газ с резким запахом – SO_2 , значит, в растворе могут присутствовать сульфит или тиосульфат. Выделение газа также может свидетельствовать о наличии в растворе карбонатов.

№ 2. Обесцвечивание иода говорит о присутствии сульфита и/или тиосульфата.

№ 3. Выпадение осадка с ионами бария в кислой среде – характерная для сульфат-аниона реакция. Поскольку использован раствор после п. 1, то в нем отсутствуют анионы, дающие осадок при реакции с кислотой.

№ 4. Отсутствие реакции с молибдатом говорит об отсутствии в растворе силикатов и фосфатов.

№ 5. По отсутствию реакции можно предположить, что в растворе нет боратов, фосфатов, фторидов, оксалатов и хроматов. Поскольку использован раствор после обработки кислотой, то в нем заведомо отсутствуют силикаты, карбонаты, сульфиты и тиосульфаты.

№	Реагент										
		BO_3^{3-}	CO_3^{2-}	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}	SO_3^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	F ⁻	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	CrO_4^{2-}	SO_4^{2-}
1	HCl, NH ₄ Cl		?	+		+	+				
2	I ₂					+	+				
3	BaCl ₂ , HCl										+
4	(NH ₄) ₂ MoO ₄ , H ⁺			-	-						
5	BaCl ₂ , NH ₃	-			-			-	-	-	
Наличие иона		-	?	-	-	±	±	-	-	-	+

Таким образом, в растворе однозначно присутствует сульфат, присутствует либо сульфит, либо тиосульфат, либо оба иона вместе – данные не позволяют сделать более определенного вывода, и нельзя исключить присутствие карбоната – результаты проведенных реакций не позволяют сделать выводов относительно него.

Задача 3

Раствор предположительно содержит смесь сульфита и карбоната натрия. Докажите присутствие каждого аниона.

Обнаружить сульфит в присутствии карбоната можно с помощью реакций окисления, например, обесцвечивания подкисленного раствора перманганата калия. Однако обратная задача напрямую не решается, поскольку сульфит и карбонат имеют сходные свойства. Поэтому сульфит окисляется иодом до сульфата, и в смеси сульфата и карбоната можно обнаружить карбонат-анион осаждением карбоната магния или действием кислоты.

Задача 4

В растворе содержатся ионы F^- , $S_2O_3^{2-}$. Запишите результаты взаимодействия раствора с перечисленными в таблице реагентами.

№	Реагент	Результат
1	HCl	
2	BaCl ₂	
3	I ₂	
4	AgNO ₃	

Что будет наблюдаться, если осадок, полученный в п. 3, обработать BaCl₂? Можно ли утверждать, что перечисленных в таблице реакций достаточно для доказательства присутствия в растворе ионов F^- , $S_2O_3^{2-}$?

№ 1. В кислой среде происходит образование тиосерной кислоты и ее разложение на SO₂ и S. Ответ – выделение газа с резким запахом и белый осадок.

№ 2. Выпадет осадок фторида бария и тиосульфата бария. Ответ – белый осадок.

№ 3. Тиосульфат реагирует с иодом. Ответ – обесцвечивание раствора иода.

№ 4. Выпадает белый осадок тиосульфата серебра, который разлагается до сульфида и чернеет при стоянии. Ответ – белый осадок, чернеющий при стоянии.

При окислении тиосульфата иодом образуется тетраионат-анион. Тетраионат бария растворим, и осадок не выпадает. Но в растворе присутствует еще и фторид-ион. Он с солями бария будет давать нерастворимый фторид.

В наборе присутствуют специфические реакции на ионы тиосульфата – пп. 3–4. Их достаточно для доказательства присутствия тиосульфат-аниона. Реакций, которые были бы характерны в этой смеси только для фторид-анионов, нет. Поэтому доказать их присутствие или отсутствие по реакциям из таблицы нельзя. Использование дополнительной реакции – добавление соли бария к исследуемому раствору после окисления иодом – позволяет обнаружить фторид-ионы.

Задания

№ 1. Для обнаружения в растворе ионов $S_2O_3^{2-}$ можно использовать:

- а) NaI
- б) AgNO₃
- в) I₂

- г) $\text{KMnO}_4 + \text{H}^+$
 д) $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$
 е) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 ж) HCl

№ 2. Для обнаружения в растворе ионов SiO_3^{2-} можно использовать:

- а) KOH
 б) BaCl_2
 в) I_2
 г) $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{H}^+$
 д) HCl
 е) CH_3COONa
 ж) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$

№ 3. $\text{BaCl}_2 + \text{HCl}$ можно использовать для обнаружения ионов:

- а) BO_3^{3-} б) PO_4^{3-} в) F^- г) SO_4^{2-} д) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

№ 4. С бесцветным раствором, содержащим анионы I группы, провели следующие реакции:

№	Реагент	Результат	Примечания
1	HCl	Нет реакции	
2	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3 +$ винная кислота	Желтый осадок	
3	$\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	Белый осадок	
3	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Нет реакции	
4	$\text{BaCl}_2 + \text{HCl}$	Белый осадок	

Какие ионы присутствуют в растворе? Присутствие каких ионов нельзя исключить по результатам реакций

№ 5. В растворе содержатся ионы F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-} . Запишите результаты взаимодействия раствора с перечисленными в таблице реагентами.

№	Реагент	Результат
1	AgNO_3	
2	$\text{Fe}(\text{SCN})_3$	
3	H_2SO_4	
4	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	

Что будет наблюдаться, если осадок, полученный в № 1, обработать раствором аммиака? Можно ли утверждать, что проведенных реакций

достаточно для доказательства присутствия в растворе перечисленных ионов?

Действие реагентов на анионы I аналитической группы

Таблица 18. Сводные данные по аналитическим реакциям анионов
I группы

Реагент	Анион IА–V групп				
	F ⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
BaCl ₂	Белый осадок BaF ₂ , растворимый в кислотах	Белый осадок BaCO ₃ , растворимый в кислотах	Белый осадок BaSiO ₃ , разлагаемый кислотами с образованием осадка H ₂ SiO ₃	Белый осадок BaHPO ₄ , растворимый в кислотах	Белый осадок BaSO ₄ , нерастворимый в кислотах
AgNO ₃	-	Светло-желтый осадок Ag ₂ CO ₃ растворимый в кислотах и аммиаке	Белый осадок Ag ₂ SiO ₃ , разлагаемый кислотами с образованием осадка H ₂ SiO ₃	Желтый осадок Ag ₃ PO ₄ , растворимый в кислотах и аммиаке	Белый осадок Ag ₂ SO ₄ . Выпадает из конц. растворов
H ₂ SO ₄	-	Выделение CO ₂	Белый осадок H ₂ SiO ₃	-	-
(NH ₄) ₂ MoO ₄ , H ⁺	-	Выделение CO ₂	Желтый кремнемолибдат аммония	Желтый фосформолибдат аммония	-
Fe(SCN) ₃	Образование комплекса [FeF ₆] ³⁻ , обесцвечивание раствора	Разрушение комплекса, образование осадка Fe(OH) ₃ , обесцвечивание раствора	Разрушение комплекса, образование осадка Fe(OH) ₃ и H ₂ SiO ₃ , обесцвечивание раствора	Разрушение комплекса, образование осадка FePO ₄ , обесцвечивание раствора	-
NH ₃ , NH ₄ Cl, MgCl ₂	Белый осадок MgF ₂ ,	Белый осадок MgCO ₃	Белый осадок MgSiO ₃	Белый осадок MgNH ₄ PO ₄	

	раствори- мый в кислотах				
--	--------------------------------	--	--	--	--

Реагент	Анион IС группы				
	CrO_4^{2-}	BO_3^{3-}	SO_3^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
BaCl_2	Желтый осадок BaCrO_4 , растворимый в кислотах	Белый осадок $\text{Ba(BO}_2)_2$, растворимый в кислотах	Белый осадок BaSO_3 , растворимый в кислотах с выделением SO_2	Белый осадок BaS_2O_3 , растворимый в кислотах с выделением SO_2 и выпадением серы. Выпадает только из концентрированных растворов	Белый осадок BaC_2O_4 , растворимый в кислотах
AgNO_3	Красно-коричневый осадок $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, растворимый в кислотах и аммиаке	Белый осадок AgBO_2 , растворимый в кислотах и аммиаке	Белый осадок Ag_2SO_3 , растворимый в кислотах с выделением SO_2 и в избытке реагента	Белый осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, растворимый в кислотах с выделением SO_2 и выпадением серы и в избытке реагента. При стоянии разлагается до черного Ag_2S	Белый осадок $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, растворимый в кислотах и аммиаке
H_2SO_4	Изменение цвета из желтого (CrO_4^{2-}) в оранжевый ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)	-	Выделение SO_2	Выделение SO_2 и выпадение серы	-
Fe(SCN)_3	-	-	-	Фиолетовый комплекс $[\text{Fe(S}_2\text{O}_3)_2]^-$, обесцвечивающийся в течение нескольких минут	Образование зеленого оксалатного комплекса $[\text{Fe(C}_2\text{O}_4)]^{3-}$, изменение цвета раствора с красного на желто-зеленый

I Аналитическая группа анионов

Реагент	Анион IС группы				
	CrO_4^{2-}	BO_3^{3-}	SO_3^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
NH_3 , NH_4Cl , MgCl_2	-	-	Белый осадок MgSO_3 , выпадает из концентрированных растворов.	-	Белый осадок MgC_2O_4
I_2	-	-	Обесцвечивание иода, окисление до SO_4^{2-} или $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ в зависимости от порядка прибавления	Обесцвечивание иода, окисление до $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	-
KMnO_4 , H^+	-	-	Обесцвечивание раствора перманганата, окисление до SO_4^{2-}	Обесцвечивание раствора перманганата, окисление до SO_4^{2-}	Обесцвечивание раствора перманганата, окисление с выделением CO_2
Na_2SO_3 , H^+	Восстановление до Cr^{3+} , изменение цвета на зеленый	-	-	-	-
H_2O_2 , H^+	Образование сине-фиолетового CrO_5 . Наблюдается при экстракции изоамиловым спиртом	-	-	-	-

Практическая работа

Общие реакции анионов I группы

- К 10–15 каплям раствора соли аниона I группы добавьте 2–3 капли раствора BaCl_2 или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Обратите внимание на цвет осадков. Проверьте их растворимость в кислотах.
- К 10–15 каплям раствора соли аниона I группы добавьте 2–3 капли раствора AgNO_3 . Проверьте растворимость осадков в избытке раствора аммиака и в кислотах.

3. К 10–15 каплям раствора соли аниона I группы добавьте 2–3 капли раствора серной или соляной кислот.

Обнаружение ионов SiO_3^{2-}

1. К 2–3 мл раствора силиката добавьте 5–6 капель раствора соляной кислоты, и 5–6 капель раствора хлорида аммония. Если не наблюдается формирование осадка – проверьте, не образуется ли коллоидный раствор (как?).
2. К 5–6 каплям раствора силиката добавьте 2–3 капли раствора нитрата аммония, 2–3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и 3–4 капли раствора азотной кислоты. Если осадок не образуется, нагрейте пробирку на водяной бане.

Обнаружение ионов F^-

1. К 5–6 каплям раствора соли Fe^{3+} прибавьте 1–2 капли раствора KSCN и затем несколько капель раствора KF .

Обнаружение ионов PO_4^{3-}

1. К 5–6 каплям раствора Na_2HPO_4 прибавьте 1–2 капли раствора аммиака, затем 1–2 капли раствора NH_4Cl и 1–2 капли раствора MgCl_2 . Проверьте растворимость осадка в кислотах.
2. К 5–6 каплям раствора Na_2HPO_4 добавьте 2–3 капли раствора нитрата аммония, 2–3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и 3–4 капли раствора азотной кислоты. Если осадок не образуется, нагрейте пробирку на водяной бане.
3. К 5–6 каплям раствора соли Fe^{3+} прибавьте 1–2 капли раствора KSCN и затем несколько капель раствора Na_2HPO_4 .

Обнаружение ионов VO_3^{3-}

1. В фарфоровую чашку насыпьте твердую борную кислоту на кончике шпателя, добавьте к ней 1–2 мл этилового спирта и 1–2 капли концентрированной серной кислоты. Через несколько минут подожгите этиловый спирт.

Обнаружение ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

1. К 5–6 каплям раствора соли Fe^{3+} прибавьте 1–2 капли раствора KSCN и затем несколько капель раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
2. К 5–6 каплям раствора соли Fe^{3+} прибавьте 10–15 капель раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

3. К 5–6 каплям раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ прибавьте 2–3 капли раствора серной кислоты и затем 2–3 капли раствора KMnO_4 .

Обнаружение ионов SO_3^{2-}

1. К 5–6 каплям раствора I_2 осторожно по каплям добавляйте раствор Na_2SO_3 до обесцвечивания. Проверьте среду раствора, поместив каплю стеклянной палочкой на индикаторную бумагу. Добавьте к полученному раствору 1–2 капли раствора HCl и затем 1–2 капли раствора BaCl_2 . Повторите эксперимент, прибавляя раствор I_2 к 5–6 каплям раствора Na_2SO_3 до прекращения обесцвечивания. Проверьте среду раствора, поместив каплю стеклянной палочкой на индикаторную бумагу. Добавьте к полученному раствору 1–2 капли раствора HCl и затем 1–2 капли раствора BaCl_2 . Есть ли различия с предыдущим экспериментом?
2. К 5–6 каплям раствора Na_2SO_3 прибавьте 2–3 капли раствора серной кислоты и затем 2–3 капли раствора KMnO_4 . Проведите реакцию в нейтральной среде. Есть ли отличия?
3. К 5–6 каплям раствора AgNO_3 добавьте 1–2 капли раствора Na_2SO_3 . Что произойдет при добавлении избытка раствора Na_2SO_3 ?

Обнаружение ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

1. К 5–6 каплям раствора I_2 осторожно по каплям добавляйте раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до обесцвечивания. Проверьте среду раствора, поместив каплю стеклянной палочкой на индикаторную бумагу. Добавьте к полученному раствору 1–2 капли раствора HCl и затем 1–2 капли раствора BaCl_2 . Повторите эксперимент, прибавляя раствор I_2 к 5–6 каплям раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до прекращения обесцвечивания. Проверьте среду раствора, поместив каплю стеклянной палочкой на индикаторную бумагу. Добавьте к полученному раствору 1–2 капли раствора HCl и затем 1–2 капли раствора BaCl_2 . Есть ли различия с предыдущим экспериментом? Есть ли различия с сульфит-анионом?
2. К 5–6 каплям раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ прибавьте 2–3 капли раствора серной кислоты и затем 2–3 капли раствора KMnO_4 . Проведите реакцию в нейтральной среде. Есть ли отличия?
3. К 5–6 каплям раствора AgNO_3 добавьте 1–2 капли раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Что произойдет при добавлении избытка раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$? Что происходит с осадком при стоянии?

Обнаружение ионов CrO_4^{2-}

1. К 5–6 каплям раствора K_2CrO_4 добавьте 1–2 капли раствора H_2SO_4 и затем 1–2 капли раствора Na_2SO_3 .
2. К 5–6 каплям раствора K_2CrO_4 добавьте 1–2 капли раствора KI. Добавьте к раствору 1–2 капли раствора H_2SO_4 . Проведите реакцию с раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Есть ли отличия?
3. К 5–6 каплям раствора K_2CrO_4 прибавьте 2–3 капли раствора H_2O_2 , 1 мл изоамилового спирта и затем 1–2 капли раствора серной кислоты, после чего перемешайте смесь. Проведите реакцию с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Есть ли отличия?

По итогам работы заполните сводную таблицу – действие реагентов на анионы I аналитической группы.

Контрольная задача – доказательство присутствия в растворе известных анионов I группы или определение неизвестного аниона I группы.

II Аналитическая группа анионов

Ко второй аналитической группе анионов относятся анионы: S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , IO_3^- , SCN^- , CN^- , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Группа содержит два окрашенных иона – комплексные гексацианоферратные анионы $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Гексацианоферраты (II) могут иметь в случае бесцветных катионов желтую или белую окраску, гексацианоферраты (III) обычно имеют цвет от красного до желто-оранжевого.

Восстановительные способности в этой группе проявляют сульфид- и галогенид-анионы, цианид и гексацианоферрат (II). Окислителями являются иодат- и гексацианоферрат (III)-анионы.

Для цианид- и роданид-анионов, CN^- и SCN^- , характерно образование комплексов с переходными металлами. Чаще всего это используется для обнаружения роданида, который дает множество интенсивно окрашенных комплексов.

Данная аналитическая группа делится для упрощения анализа на две подгруппы.

- 1) S^{2-} , IO_3^- , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Для этих анионов нерастворимы цинковые и серебряные соли.
- 2) Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- . Серебряные соли нерастворимы в воде, цинковые соли растворимы.

Общие реакции анионов II аналитической группы

Действие $AgNO_3$

Нитрат серебра является групповым реагентом для анионов данной группы, все серебряные соли этой группы анионов нерастворимы в воде и в разбавленных растворах кислот. Окрашены бромид (светло-желтый), иодид (желтый), сульфид (черно-коричневый) и гексацианоферрат (III) серебра (оранжевый) (рис. 145). Остальные соли бесцветны.

Действие $ZnSO_4$

Ион цинка образует нерастворимые соли только с анионами IIА группы – S^{2-} , IO_3^- , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Окрашенным среди них является гексацианоферрат цинка-калия $ZnK[Fe(CN)_6]$ за счет хромофорного аниона (рис. 146), другие соли бесцветны.



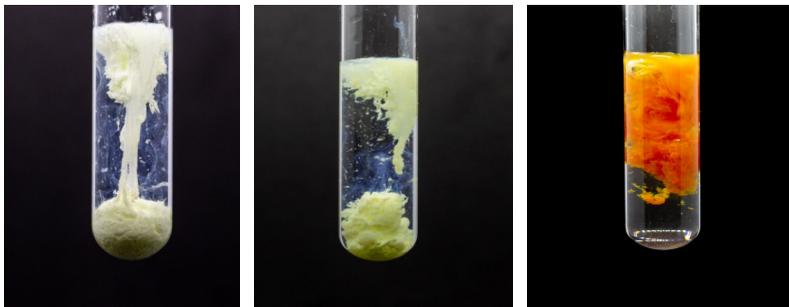


Рис. 145. Бромид, иодид и гексацианоферрат (III) серебра

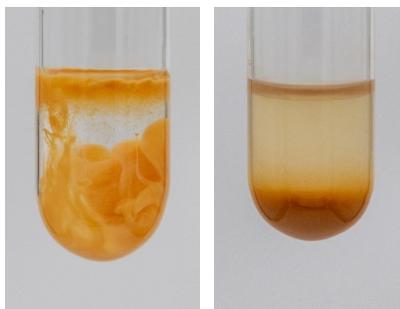


Рис. 146. Гексацианоферрат (III) цинка-калия $ZnK[Fe(CN)_6]$

Сульфид цинка относится к сульфидам, растворимым в кислотах, и осаждается только в нейтральной среде. При добавлении кислоты он растворяется. Иодат цинка малорастворим и выпадает лишь из достаточно концентрированных растворов.

Действие серной кислоты

Разбавленная серная кислота вступает в реакцию с сульфидами с выделением сероводорода – ядовитого газа с характерным запахом тухлых яиц. Также разбавленной кислотой разлагаются цианиды с выделением высокотоксичного цианистого водорода, поэтому реакцию с кислотами необходимо выполнять под тягой. Остальные анионы при действии кислот не дают видимых признаков реакций.

Действие окислителей и восстановителей

Наиболее сильные восстановительные способности проявляют сульфид- и иодид-анионы. Бромид – более слабый восстановитель, чем иодид, хлорид проявляет восстановительные свойства только по отношению к

сильным окислителем. Галогенид-анионы чаще всего окисляются до соответствующих галогенов, хотя в случае иода возможно окисление до иодата IO_3^- . Окислить хлор и бром в растворе до аналогичных кислородсодержащих ионов заметно сложнее. Гексацианоферрат (II) является восстановителем средней силы.

В этой аналитической группе присутствует достаточно сильный окислитель – иодат-анион, который, в зависимости от восстановителя и условий, может восстанавливаться до иода или иодид-ионов.

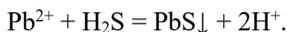
Частные реакции анионов II аналитической группы

Обнаружение ионов S^{2-}

Сероводородная кислота образует два ряда солей: нейтральные – сульфиды и кислые – гидросульфиды. Гидросульфиды растворимы, из сульфидов растворимы только сульфиды аммония, щелочных и щелочноземельных металлов. Нерастворимые сульфиды часто бывают окрашены: так, сульфиды меди, никеля, кобальта, ртути, железа (II) черные, сульфид кадмия желтый, сульфид олова (IV) желто-коричневый.

Сероводородная кислота очень слабая, и ее соли легко гидролизуются, поэтому все растворимые сульфиды имеют щелочную среду растворов. Сероводородная кислота легко вытесняется из сульфидов при действии более сильных кислот, и выделяется сероводород. Для этого необходимо использовать неокисляющие кислоты – соляную, разбавленную серную, – иначе сульфид-ион будет окисляться.

Сероводород токсичен, и поэтому его нельзя определять по запаху. Для проверки присутствия сероводорода используется специальная индикаторная бумага или фильтровальная бумага, пропитанная раствором ацетата свинца. В присутствии сероводорода она чернеет за счет образования сульфида свинца.



Некоторые сульфиды – PbS , CuS , Bi_2S_3 и ряд других – не растворяются в разбавленных кислотах. Для анализа катионов их растворяют в азотной кислоте или царской водке, но эта процедура разрушает анион. Для анализа аниона их переводят в растворимое состояние сплавлением с NaOH :

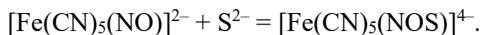


и в полученном плаве уже определяют сульфид-анион.

Подкисленный раствор перманганата калия окисляет сероводород и сульфиды до серы. При использовании избытка окислителя окисление

проходит более глубоко – до диоксида серы и сульфатов. Помимо сульфид-аниона, во II аналитической группе присутствуют и другие восстановители, но сульфид – единственный анион, который не дает окрашенных продуктов окисления, что позволяет отличать его от других восстанавливающих анионов. Выпадение осадка серы нельзя рассматривать как надежный аналитический сигнал, поскольку сера склонна к образованию коллоидных растворов и зафиксировать ее образование может быть достаточно сложно.

Специфичной реакцией для сульфид-ионов является образование красно-фиолетового окрашивания (рис. 147) при взаимодействии с нитропруссидом натрия в щелочной среде за счет образования комплексного соединения.



При подкислении раствор обесцвечивается.



Рис. 147. Реакция нитропруссид натрия с сульфид-анионом

Обнаружение ионов IO_3^-

Большинство иодатов нерастворимо. Исключение составляют иодаты магния, аммония и щелочных металлов. Иодат-анион бесцветен, и иодаты бесцветных катионов представляют собой белые или бледно окрашенные вещества.

Иодат-анион в кислой среде проявляет свойства окислителя. Одной из характерных для иодат-иона реакций является его взаимодействие с иодид-ионом. В нейтральной и щелочной среде эта реакция не идет, тогда как при добавлении кислоты происходит окисление до элементарного иода с образованием коричневого раствора или, при высоких концентрациях иодата – черного осадка



Для повышения чувствительности реакции добавляют раствор крахмала. В присутствии иода он образует соединение включения ярко-синего цвета, что позволяет обнаруживать даже следовые количества иодата.

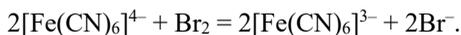
Обнаружение ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Гексацианоферраты (II) щелочных металлов имеют желтый цвет, однако окраска малоинтенсивна и в растворах заметна только при достаточно высоких концентрациях солей. Большинство солей нерастворимо. Для бесцветных катионов соли обычно белые или бледно-желтые. Многие хромофорные катионы – Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и другие – дают окрашенные осадки. Наиболее специфичным является взаимодействие с солями Fe^{3+} – при этом образуется интенсивно окрашенный синий осадок берлинской лазури $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Часто для обнаружения гексацианоферратов (II) используют реакцию с солями меди, образуется красно-коричневый осадок $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (рис. 148).



Рис. 148. Слева направо осадки берлинской лазури $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, гексацианоферрата (II) меди $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (сверху) и гексацианоферрата (II) цинка и кадмия (снизу)

Гексацианоферраты (II) проявляют свойства слабых восстановителей. Для окисления их до гексацианоферратов (III) используются сильные окислители, такие как бром.



Обнаружение ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Гексацианоферраты (III) обычно достаточно ярко окрашены, и даже в случае бесцветных катионов имеют цвет от желто-оранжевого до красного (рис. 149).

Характерной реакцией для растворимых гексацианоферратов (III) является образование интенсивно-синего осадка турбулевой сини при реакции с ионами Fe^{2+} . Как уже говорилось ранее, турбулева синь и берлинская лазурь (рис. 148) являются одним и тем же соединением, отличаясь лишь способом получения.

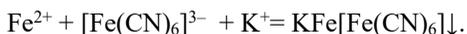
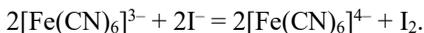


Рис. 149. Гексацианоферраты (III) кобальта и кадмия

Гексацианоферрат (III)-анион, аналогично иодату, является окислителем, но его окислительная способность, в отличие от иодата, не зависит от кислотности среды, и он окисляет иодид-ион не только в кислой, но и в нейтральной среде с образованием иода. Это позволяет определять его в присутствии иодата.



Обнаружение ионов Cl^-

Большинство хлоридов растворимо, исключение составляют хлориды серебра, меди (I), ртути (I), таллия (I), свинца (II). Одним из характерных хлоридов является AgCl (рис. 150) – он практически нерастворим в воде, но растворяется в растворах комплексообразователей – NH_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При низких концентрациях хлорид-ионов осадок может не формироваться в компактном виде, а наблюдается лишь помутнение раствора.

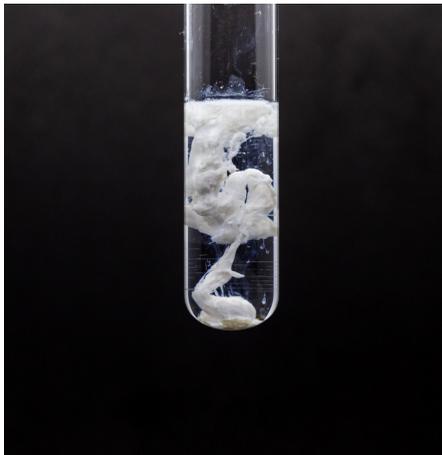
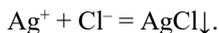
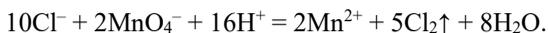


Рис. 150. Осадок хлорида серебра

Хлорид-ион является слабым восстановителем. При действии сильных окислителей он окисляется чаще всего до элементарного хлора. Реакция проходит в сильноокислой среде при нагревании.



Обнаружить выделяющийся хлор можно по запаху или же с использованием иодкрахмальной индикаторной бумаги, пропитанной смесью раствора иодида калия и крахмала. При действии на нее хлора иодид-ион окисляется до иода, дающего синее окрашивание с крахмалом.

Обнаружение ионов Br^-

Бромид-ион по своим свойствам сходен с хлоридом – большинство бромидов растворимо. Характерный осадок AgBr дает реакция с нитратом серебра. Обычно указывается, что осадок имеет светло-желтый цвет (рис. 151), однако цвет хорошо различим только при большом количестве осадка. При низких концентрациях бромид-иона цвет осадка не выражен, и различить бромид и хлорид серебра проблематично. Бромид серебра растворяется в растворе тиосульфата натрия, однако, в отличие от хлорида, плохо растворим в аммиаке и нерастворим в карбонате аммония.

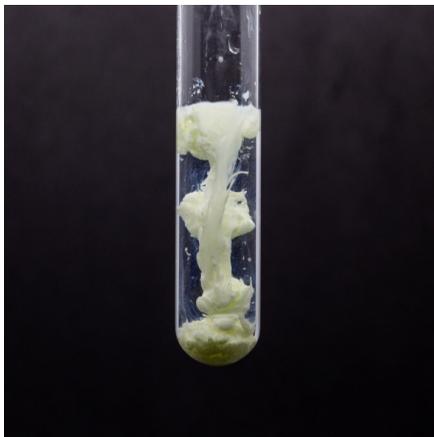


Рис. 151. Осадок AgBr

Бромиды окисляются легче, чем хлориды. Для окисления до Br₂ можно использовать, помимо подкисленного раствора перманганата калия, хлорную воду, пероксид водорода в кислой среде, азотистую кислоту и другие окислители.



Бром дает оранжевое окрашивание раствора или (при высоких концентрациях) выделяется в виде капель темно-красной жидкости. Для повышения чувствительности реакции ее можно проводить в присутствии неполярного органического растворителя – тетрахлорметана, хлороформа, гексана и т.п. В этом случае бром экстрагируется в органический слой и окрашивает его в цвет от желтого до красно-оранжевого, в зависимости от концентрации брома (рис. 152).

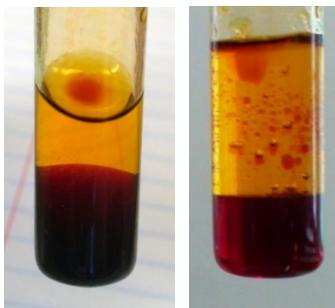


Рис. 152. Окисление бромид-ионов и экстракция брома CCl₄ (нижний слой) (фото Н.И. Морозовой)

Бром достаточно летуч и испаряется из раствора при нагревании. В парах его можно обнаружить с помощью иодкрахмальной индикаторной бумаги или фильтровальной бумаги, пропитанной раствором флуоресцеина. Желто-зеленый флуоресцеин при реакции с бромом образует оранжево-розовый эозин (рис. 153).

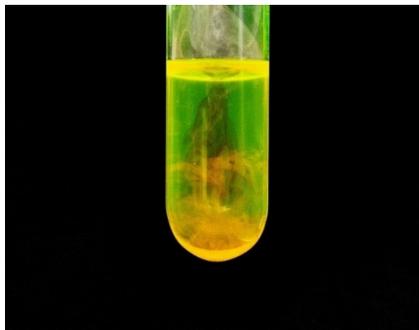


Рис. 153. Бромирование флуоресцеина до эозина

Обнаружение ионов I^-

Большинство иодидов растворимо в воде. Характерными для иодид-ионов являются реакции с ионами свинца и серебра с образованием нерастворимых иодидов (рис. 154). Иодид свинца ярко-желтого цвета, иодид серебра желтый, но окраска последнего малоинтенсивна, и при небольших количествах осадка его цвет может быть плохо различимым.

Иодид серебра, в отличие от других галогенидов, растворим только в растворе тиосульфата натрия, но нерастворим в водных растворах аммиака и карбоната аммония.

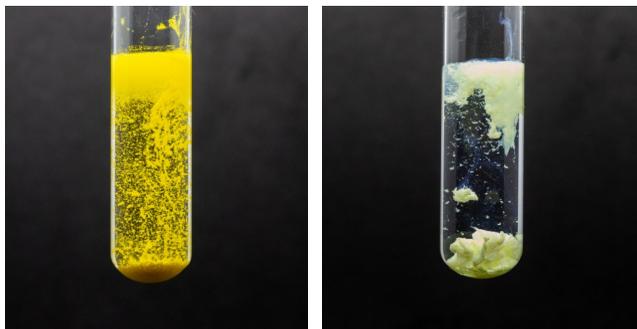
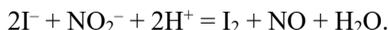


Рис. 154. Осадки PbI_2 и AgI

Иодид-ион – сильный восстановитель, растворимые иодиды окисляются в растворах даже кислородом воздуха при стоянии. Иодиды легко окисляются хлорной, бромной водой, перманганатом калия, дихроматом калия, азотистой кислотой.



Окисление чаще всего идет до иода, который дает желто-коричневый раствор, либо, при относительно высоких концентрациях иодид-ионов в растворе, выпадает в виде черного осадка. Для дополнительной идентификации к раствору часто добавляют раствор крахмала, который при взаимодействии с иодом дает интенсивное синее окрашивание. В окрашенных растворах реакцию часто проводят в присутствии органического растворителя – гексана, четыреххлористого углерода, хлороформа. В этом случае иод экстрагируется в органический слой и окрашивает его в фиолетовый цвет (рис. 155). Сильные окислители – хлорная вода, подкисленный раствор перманганата калия при нагревании – окисляют иодид до иодата.

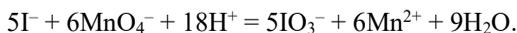


Рис. 155. Окисление иодид-ионов до иода. Снизу – раствор иода в CCl_4 (фото Н.И. Морозовой)

Надо отметить, что азотистую кислоту, точнее подкисленный раствор нитрита натрия можно использовать для различения галогенид-анионов. Если иодид-анион легко окисляется в слабокислой среде, например, в уксусной кислоте, то для окисления бромида требуется сильная кислота – HCl , H_2SO_4 . Хлорид-анион азотистой кислотой не окисляется.

Основные различия в реакциях галогенид-анионов сведены в табл. 19.

II Аналитическая группа анионов

Таблица 19. Различия в реакциях галогенид-ионов

	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
AgNO ₃	Белый осадок AgCl, растворим в NH ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃ , Na ₂ S ₂ O ₃	Светло-желтый осадок AgBr, плохо растворим в NH ₃ , нерастворим в (NH ₄) ₂ CO ₃ , растворим в Na ₂ S ₂ O ₃	Желтый осадок AgI, растворим только в Na ₂ S ₂ O ₃
KMnO ₄ , H ⁺	Окисляется до хлора только в концентрированных растворах	Оранжевый раствор брома или красные капли. Экстрагируется органическими растворителями. Органический слой красный	Иод (оранжевый или коричневый раствор либо черный осадок). Экстрагируется органическими растворителями. В хлороформе, CCl ₄ , гексане – фиолетовый
Cl ₂		Оранжевый раствор брома. В избытке хлора бром окисляется до бесцветного BrO ₃ ⁻	Иод (оранжевый или коричневый раствор либо черный осадок). В избытке хлора иод окисляется до бесцветного IO ₃ ⁻
Br ₂	Не реагирует		Иод (оранжевый или коричневый раствор либо черный осадок). В избытке брома в нейтральной и щелочной среде иод окисляется до бесцветного IO ₃ ⁻
H ₂ O ₂ , H ⁺	Не реагирует	Оранжевый раствор брома.	Иод (оранжевый или коричневый раствор либо черный осадок).
NaNO ₂ , CH ₃ COOH	Не реагирует	Не реагирует	Иод (оранжевый или коричневый раствор либо черный осадок).

Обнаружение ионов SCN⁻

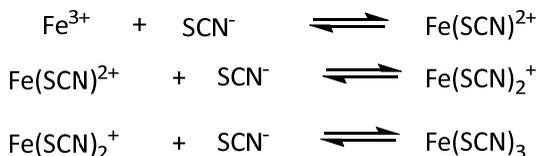
Аналогично галогенидам, большинство роданидов растворимо в воде. Нерастворимы Cu(SCN)₂, CuSCN, AgSCN (рис. 156), Hg(SCN)₂ и

$\text{Pb}(\text{SCN})_2$. Роданид-анион не является хромофорным, и роданиды, образованные бесцветными катионами, также бесцветны. Из нерастворимых роданидов окраску имеет роданид меди (II) $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, он черного цвета. Он неустойчив и при нагревании распадается с образованием белого CuSCN .



Рис. 156. Осадок роданида серебра (<http://analyty.pl/anion1.html>)

Большинство реакций с роданид-анионами нам уже известно – роданид-анионы часто образуют ярко окрашенные комплексы с катионами переходных металлов, и эти реакции используются для обнаружения ионов Fe^{3+} : интенсивно красный роданидный комплекс железа $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ (рис. 157), синий комплекс с ионами Co^{2+} . Это типичная для аналитических реакций ситуация, когда с помощью одной реакции можно обнаружить любой из участвующих в реакции ионов. Например, реакция ионов бария с сульфат-ионами может служить как для обнаружения ионов бария, так и для обнаружения сульфат-ионов. Реакция ионов железа (III) с роданид-ионом проводится в кислой среде во избежание выпадения гидроксида железа. В растворе ион Fe^{3+} образует ряд комплексов различного состава:



Окраска усиливается при увеличении числа лигандов, поэтому не следует прибавлять избыток ионов Fe^{3+} во избежание падения чувствительности реакции.



Рис. 157. $Fe(SCN)_3$

Анализ смеси анионов II аналитической группы

Анализ смеси галогенид-анионов

Разделять и обнаруживать галогенид-анионы в их смеси в растворе можно двумя путями (рис. 158). Первый основан на различии в растворимости солей серебра. Из раствора, предположительно содержащего галогенид-ионы, осаждают смесь галогенидов серебра добавлением нитрата серебра. Далее к осадку галогенидов добавляют раствор карбоната аммония, в котором растворяется хлорид серебра с образованием аммиачного комплекса. При подкислении полученного раствора вновь выпадает осадок хлорида серебра. Из смеси бромида и иодида извлекают бромид серебра растворением в концентрированном растворе аммиака. Подкисление азотной кислотой также приводит к выпадению осадка $AgBr$. Дополнительно можно проверить присутствие бромид-иона действием окислителей. В осадке остается AgI .

Второй способ основан на различии в восстановительной способности галогенид-ионов. Смесь галогенидов обрабатывается раствором нитрита натрия, подкисленным уксусной кислотой. Это позволяет отделить иод экстракцией органическим растворителем. Использование более сильных кислот приводит к частичному окислению бромид-ионов. Из смеси бромидов и хлоридов можно пероксидом водорода или разбавленным раствором перманганата калия в кислой среде окислить бромид-ион до брома и аналогично иоду отделить бром экстракцией органическим растворителем. В оставшемся растворе можно обнаруживать хлорид-ионы.

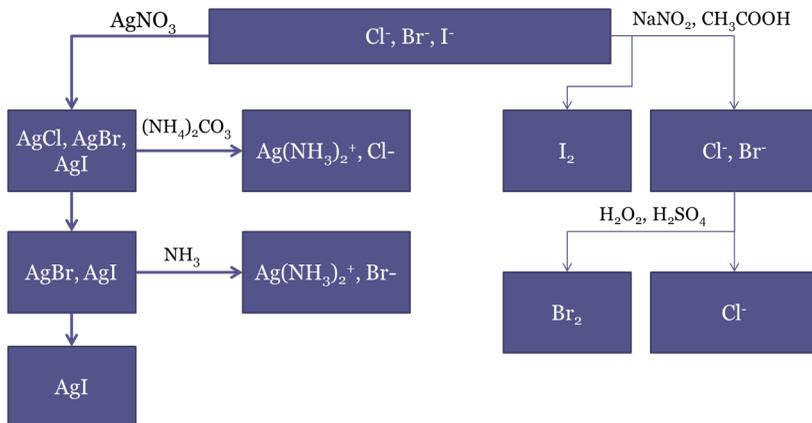


Рис. 158. Схема анализа смеси галогенид-анионов

Схема анализа смеси анионов II группы

При анализе смеси анионов II группы первоначально проводится их разделение на подгруппы (рис. 159). Анионы ПА подгруппы осаждаются сульфатом цинка. Осадок солей цинка растворяется в щелочи, и анионы определяются дробным анализом. При их анализе необходимо иметь в виду, что из-за окислительно-восстановительных свойств не все анионы ПА группы могут сосуществовать в растворе. Так, сульфид-анион, будучи сильным восстановителем, не может присутствовать в растворах, содержащих иодат- и гексацианоферрат (III)-анионы.

После осаждения в растворе остаются ионы ПВ группы. Основная проблема при определении ионов этой подгруппы состоит в определении роданид-иона в присутствии иодид-иона. Роданид-ион можно определить с помощью реакции с Fe^{3+} , но при наличии в растворе иодида ионы Fe^{3+} окисляют его до иода, восстанавливаясь до Fe^{2+} . Это мешает определению роданида. Поэтому в растворе предварительно определяют иодид-ион окислением нитритом натрия в уксусной кислоте. В случае его отсутствия можно определить роданид-анион с помощью образования роданидного комплекса железа (III), а хлорид и бромид определять по одной из приведенных выше схем. При наличии иодид-ионов их отделяют следующим образом: осаждают серебряные соли и осадок обрабатывают концентрированным раствором аммиака. Иодид серебра остается в осадке, а в раствор переходят аммиачные комплексы серебра и хлорид-, бромид- и роданид-анионы. Соли серебра осаждаются сульфидом натрия, и в полученном растворе определяют анионы.

II Аналитическая группа анионов

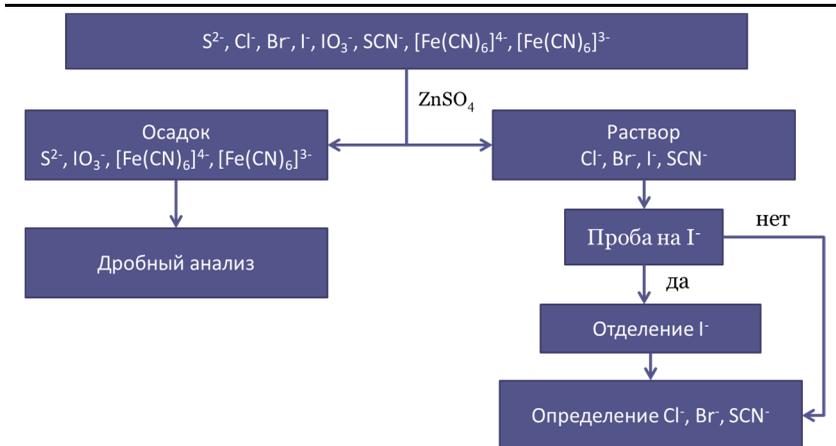


Рис. 159. Систематический анализ II группы анионов

Разбор задач

Задача 1

Для обнаружения в растворе анионов Br^- можно использовать

- $NaOH$
- $AgNO_3$
- $BaCl_2$
- $KMnO_4 + H_2SO_4$
- водный раствор хлора
- I_2
- H_2SO_4

- Нет.
- Да, выпадет светло-желтый осадок $AgBr$.
- Нет.
- Да. Образуется оранжевый раствор Br_2 .
- Да. Образуется оранжевый раствор Br_2 .
- Нет.
- Нет.

Задача 2

Раствор предположительно содержит смесь сульфида и хлорида натрия. Докажите присутствие каждого аниона.

Обнаружить сульфид в присутствии хлорида можно осаждением сульфида с катионом, дающим растворимый хлорид – меди, цинка, ртути (II), кобальта, никеля и других. Хлорид в присутствии сульфида можно обнаружить двумя путями. Во-первых, осадить серебряные соли и обработать осадок раствором аммиака или карбоната аммония – хлорид серебра перейдет в раствор и при подкислении выпадет в осадок. Во-вторых, можно также окислить сульфид-ион до серы или сульфата. Хлорид ион достаточно устойчив к окислению. Далее остается осадить хлорид из полученного раствора солью серебра.

Задача 3

Реакции, проведенные с раствором, содержащим анионы II аналитической группы, приведены в таблице.

№	образец	Реагент	Результат
1	Исходный	ZnSO ₄	Белый осадок
2	Осадок из №1	NaOH, затем нейтрализация и FeCl ₃	Синий осадок
3	Раствор из №1	KNO ₂ , CH ₃ COOH	Нет
4	Раствор из №1	FeCl ₃	Красный раствор
5	Раствор из №1	AgNO ₃	Белый осадок

Какие ионы могут присутствовать в растворе?

№	Реагент	S ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	IO ₃ ⁻	SCN ⁻	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	[Fe(CN) ₆] ³⁻
1	ZnSO ₄	+				+		+	-
2	NaOH, затем нейтрализация и FeCl ₃	?				?		+	
3	KNO ₂ , CH ₃ COOH				-				
4	FeCl ₃						+		
5	AgNO ₃		+	+					
Наличие иона		?	±	±	-	?	+	+	-

№ 1. Образование осадка при действии раствора ZnSO₄ говорит о наличии ионов IIА подгруппы, цвет осадка – белый – говорит об отсутствии гексацианоферрат (III)-иона.

II Аналитическая группа анионов

№ 2. Выпавшие в № 1 соли цинка растворяются в щелочах, при их нейтрализации выпадает осадок гидроксида цинка, в растворе остаются натриевые соли соответствующих анионов. Выпадение синего осадка при действии Fe^{3+} говорит о присутствии гексацианоферрата (II). Реакций, которые могут свидетельствовать о присутствии или отсутствии сульфидов и иодатов, не проведено, и об их присутствии нельзя сказать определенно.

№ 3. Отсутствие реакции говорит об отсутствии иодид-анионов.

№ 4. Красная окраска раствора говорит о присутствии ионов SCN^- .

№ 5. Белый осадок может свидетельствовать о присутствии хлорида и, возможно, бромида. Светло-желтый цвет осадка $AgBr$ не всегда заметен, и говорить об отсутствии бромид-ионов в растворе однозначно нельзя. Однако других реакций, позволяющих отличить бромид от хлорида, не проведено, и поэтому в растворе возможно присутствие одного из этих или обоих ионов.

Таким образом, в растворе однозначно присутствует роданид, гексацианоферрат (II), сульфат, присутствует либо хлорид, либо бромид, либо оба иона вместе – данные не позволяют сделать более определенного вывода, и нельзя исключить присутствие сульфида и иодата – результаты проведенных реакций не позволяют сделать выводов относительно этих двух ионов.

Задача 4

В растворе содержатся ионы Br^- , S^{2-} . Запишите результаты взаимодействия раствора с перечисленными в таблице реагентами.

№	Реагент	Результат
1	HCl	
2	$AgNO_3$	
3	I_2	
4	$ZnSO_4$	

Что будет наблюдаться, если осадок, полученный в п. 2, обработать концентрированным раствором аммиака и затем раствор подкислить? Можно ли утверждать, что перечисленных в таблице реакций достаточно для доказательства присутствия в растворе ионов Br^- , S^{2-} ?

№ 1. В кислой среде происходит выделение H_2S .

№ 2. Выпадет осадок $AgBr$ и Ag_2S . Ag_2S черный, на его фоне выпадение светло-желтого $AgBr$ может быть незаметно. Ответ – черный осадок.

№ 3. Сульфид реагирует с иодом с образованием осадка серы. Ответ – обесцвечивание раствора иода, выпадение светло-желтого осадка.

№ 4. Выпадает белый осадок сульфида цинка. Ответ – белый осадок.

При обработке осадков сульфида и бромида серебра раствором аммиака AgBr растворяется с образованием аммиачного комплекса, который разрушается при подкислении с образованием AgBr .

В таблице присутствуют специфические реакции на ионы сульфида – пп. 1–4. Их достаточно для доказательства присутствия сульфид-аниона. Реакций, которые были бы характерны в этой смеси только для бромид-анионов, нет. Поэтому доказать их присутствие или отсутствие по реакциям из таблицы нельзя. Использование дополнительной реакции – добавление концентрированного раствора аммиака с последующим подкислением – позволяет обнаружить фторид-ионы.

Задания

№ 1. Для обнаружения в растворе ионов I^- можно использовать:

- а) KBr
- б) AgNO_3
- в) Br_2
- г) $\text{KMnO}_4 + \text{H}^+$
- д) $\text{NaNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$
- е) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- ж) $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$

№ 2. Для обнаружения в растворе ионов SCN^- можно использовать:

- а) KOH
- б) CuSO_4
- в) FeCl_3
- г) $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{H}^+$
- д) HCl
- е) KIO_3
- ж) BaSO_4

№ 3. ZnSO_4 можно использовать для обнаружения ионов:

- а) S^{2-}
- б) SCN^-
- в) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- г) Br^-
- д) Cl^-

№ 4. С бесцветным раствором, содержащим анионы II группы, провели следующие реакции:

II Аналитическая группа анионов

№	Образец	Реагент	Результат	Примечания
1	Исходный образец	HCl	Выделение газа с запахом тухлых яиц	
2	Исходный образец	ZnSO ₄	Белый осадок	
3	Раствор из п. 2	FeCl ₃	Красный раствор	
3	Раствор из п. 2	Разбавленный KMnO ₄ + H ₂ SO ₄	Нет реакции	
4	Исходный образец	FeSO ₄	Черный осадок	

Какие ионы присутствуют в растворе? Присутствие каких ионов нельзя исключить по результатам реакций

№ 5. В растворе содержатся ионы Cl⁻, S²⁻, I⁻. Запишите результаты взаимодействия раствора с перечисленными в таблице реагентами.

№	Реагент	Результат
1	AgNO ₃	
2	Fe ₂ (SO ₄) ₃	
3	H ₂ SO ₄	
4	NiSO ₄	

Что будет наблюдаться, если осадок, полученный в п. 1, обработать раствором аммиака, а затем подкислить? Можно ли утверждать, что проведенных реакций достаточно для доказательства присутствия в растворе перечисленных ионов?

Действие реагентов на анионы II аналитической группы

Таблица 20. Сводные данные по аналитическим реакциям анионов II группы

Реагент	Анион			
	S ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
AgNO ₃	Черный осадок	Белый осадок, растворим в NH ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃ , Na ₂ S ₂ O ₃	Светло-желтый осадок, растворим в NH ₃ , Na ₂ S ₂ O ₃	Желтый осадок, растворим в Na ₂ S ₂ O ₃
ZnSO ₄	Белый осадок	-	-	-

Реагент	Анион			
	S ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
H ₂ SO ₄	Выделение газа H ₂ S	-	-	-
Cl ₂	Окисляется до сульфата	-	Желто-оранжевый раствор Br ₂ , обесцвечивается в избытке реагента	Коричневый раствор/черный осадок I ₂ , экстрагируется хлороформом с образованием фиолетового раствора
Br ₂	Окисляется до сульфата	-	-	Коричневый раствор/черный осадок I ₂ , экстрагируется хлороформом с образованием фиолетового раствора
I ₂	Окисляется до серы	-	-	-
H ₂ O ₂ , H ⁺	Окисляется до серы	-	Желто-оранжевый раствор Br ₂ , обесцвечивается в избытке реагента	Коричневый раствор/черный осадок I ₂ , экстрагируется хлороформом с образованием фиолетового раствора
CuSO ₄	Черный осадок CuS	-	-	Белый осадок CuI и коричневый раствор I ₂
FeCl ₃	Черный осадок FeS + S	-	-	Окисляется до I ₂
FeSO ₄	Черный осадок FeS	-	-	-

Реагент	Анион			
	IO ₃ ⁻	SCN ⁻	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	[Fe(CN) ₆] ³⁻
AgNO ₃	Белый осадок	Белый осадок, растворим в NH ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃ , Na ₂ S ₂ O ₃	Белый осадок	Оранжевый осадок
ZnSO ₄	Белый кристаллический осадок	-	Белый осадок	Оранжевый осадок
H ₂ SO ₄	-	-	-	-
Cl ₂	-	Окисляется до сульфата	Окисляется до гексацианоферрата (III)	-
Br ₂	-	-	Окисляется до гексацианоферрата (III)	-

II Аналитическая группа анионов

Реагент	Анион			
	IO_3^-	SCN^-	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
CuSO_4	Голубой осадок $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	Черный осадок $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, при нагревании превращается в белый CuSCN	Коричневый осадок $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Желтый осадок $\text{KCu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
FeCl_3	-	Красный раствор	Синий осадок $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	
FeSO_4		Белый осадок $\text{Fe}(\text{SCN})_2$	Зеленый осадок $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Синий осадок $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Практическая работа

Общие реакции анионов II группы

1. К 10–15 каплям раствора соли аниона II группы добавьте 2–3 капли раствора AgNO_3 . Обратите внимание на цвет осадков.
2. К 10–15 каплям раствора соли аниона II группы добавьте 2–3 капли раствора ZnSO_4 . Проверьте растворимость осадков в избытке раствора щелочи и в кислотах.
3. К 10–15 каплям раствора соли аниона II группы добавьте 2–3 капли раствора серной или соляной кислот.

Обнаружение ионов S^{2-}

1. К 10–15 каплям раствора сульфида добавьте 1–2 капли раствора соляной кислоты, и 2–3 капли раствора перманганата калия. Если не наблюдается формирование осадка – проверьте, не образуется ли коллоидный раствор (как?).
2. К 5–6 каплям раствора сульфида натрия добавьте 2–3 капли раствора NaOH и затем 2–3 капли раствора нитропруссиды натрия. Подкислите полученный раствор.
3. К 10–15 каплям раствора сульфида добавьте 1–2 капли раствора CuSO_4 или $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Обнаружение ионов IO_3^-

1. К 5–6 каплям раствора иодата калия прибавьте 1–2 капли раствора KI и затем несколько капель раствора уксусной кислоты. Добавьте к раствору 1–2 капли раствора крахмала.

Обнаружение ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

1. К 5–6 каплям раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ прибавьте 1–2 капли раствора FeSO_4 или CuSO_4 .

Обнаружение ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

1. К 5–6 каплям раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ прибавьте 1–2 капли раствора FeCl_3 .
2. К 5–6 каплям раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ прибавьте 1–2 капли раствора KI , затем 1–2 капли раствора крахмала.

Обнаружение ионов Cl^-

1. К 5–6 каплям раствора хлорида прибавьте 1–2 капли раствора AgNO_3 . Проверьте растворимость в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Что происходит при подкислении растворов азотной кислотой?

Обнаружение ионов Br^-

1. К 5–6 каплям раствора бромида прибавьте 1–2 капли раствора AgNO_3 . Проверьте растворимость в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Что происходит при подкислении растворов азотной кислотой?
2. К 5–6 каплям раствора бромида прибавьте 1–2 капли раствора H_2SO_4 и затем H_2O_2 . Добавьте 1–2 мл органического растворителя, перемешайте раствор.

Обнаружение ионов I^-

1. К 5–6 каплям раствора иодида прибавьте 1–2 капли раствора AgNO_3 . Проверьте растворимость в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Что происходит при подкислении растворов азотной кислотой?
2. К 5–6 каплям раствора иодида прибавьте 1–2 капли раствора NaNO_2 и затем 1–2 капли раствора уксусной кислоты. Добавьте 1–2 мл органического растворителя, перемешайте раствор.
3. К 5–6 каплям раствора иодида прибавьте 1–2 капли раствора Br_2 . Что происходит при добавлении избытка брома?

Обнаружение ионов SCN^-

1. К 5–6 каплям раствора KSCN добавьте 1–2 капли раствора AgNO_3 . Проверьте растворимость в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Что происходит при подкислении растворов азотной кислотой?
2. К 5–6 каплям раствора KSCN добавьте 1–2 капли раствора FeCl_3 .

II Аналитическая группа анионов

По итогам работы заполните сводную таблицу – действие реагентов на анионы II аналитической группы.

Контрольная задача – доказательство присутствия в растворе известных анионов II группы или определение неизвестного аниона II группы.

III Аналитическая группа анионов

К третьей аналитической группе анионов относятся анионы: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , BrO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- , MnO_4^- .

Практически все соли с анионами этой группы растворимы, и групповой реагент для этой группы отсутствует. Группа содержит один окрашенный анион – перманганат. Перманганаты интенсивно окрашены и в растворе имеют цвет от малинового до черно-фиолетового. В твердом виде перманганаты черно-фиолетовые.

Восстановительные способности в этой группе проявляет нитрит-анион. По большей части анионы этой группы являются окислителями. К сильным окислителям относятся нитрит, перманганат, бромат и хлорат. Нитрат-ион также проявляет свойства окислителя. Перхлорат, формально будучи окислителем, в разбавленных растворах окислительных свойств практически не проявляет.

Общие реакции анионов III аналитической группы

Действие AgNO_3

Практически все соли с анионами III группы растворимы, относительно низкой растворимостью обладают нитрит, бромат и ацетат серебра. Наименее растворимыми являются нитрит (рис. 160) и бромат, ацетат серебра выпадает только из концентрированных растворов.



Рис. 160. Нитрит серебра

Действие серной кислоты

Азотистая кислота является достаточно слабой и вытесняется серной кислотой из ее солей. В растворе азотистая кислота малоустойчива и распадается с выделением смеси оксидов азота – NO и NO₂.

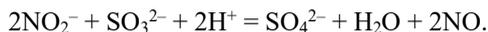
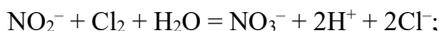


Диоксид азота можно заметить по характерному оранжево-коричневому цвету.

При действии разбавленной серной кислоты на ацетаты выделяется уксусная кислота, которая может быть обнаружена по запаху, но лишь в достаточно высоких концентрациях.

Действие окислителей и восстановителей

Нитрит-анион, имея азот в промежуточной степени окисления, проявляет свойства как восстановителя, так и окислителя. Достаточно сильные окислители, такие как хлор или перманганат, окисляют нитрит до нитрата. Восстановители – иодиды, сульфиты – восстанавливают его до NO или азота.



Перманганат в зависимости от кислотности среды может восстанавливаться до практически бесцветного Mn²⁺, коричневого осадка MnO₂ или зеленого MnO₄²⁻. Нитраты в кислой среде в зависимости от концентрации и силы восстановителя могут восстанавливаться до NO или до NO₂, в случае сильных восстановителей реакция может идти глубже – до N₂, N₂O, NH₄⁺. В щелочной среде восстановление идет обычно до аммиака, но в этих условиях нитрат-анион является слабым окислителем, и в этом случае требуются сильные восстановители, например, металлический алюминий или цинк. Бромат и хлорат проявляют окислительные способности в основном в кислой среде и восстанавливаются до галогенов или галогенид-анионов. Наиболее характерной является реакция бромата с бромид-ионами в кислой среде, аналогичная ранее упомянутой реакции с производными иода. Ее можно использовать для обнаружения бромата по выделению брома.



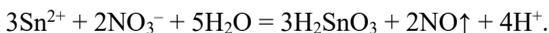
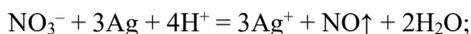
Перхлорат-анион даже в кислой среде проявляет окислительные свойства только в концентрированных растворах. В разбавленных растворах перхлорат-анион практически инертен как окислитель.

Частные реакции анионов III аналитической группы

Обнаружение ионов NO_3^-

Все нитраты растворимы. Основой для определения нитрат-ионов в растворе служат их окислительные свойства.

Азотная кислота является сильным окислителем. В концентрированных растворах она восстанавливается до NO_2 , в умеренно разбавленных до NO . В качестве восстановителей может использоваться достаточно широкий спектр соединений: простые вещества – металлы, неметаллы; галогениды, сульфиды и сероводород, ионы металлов в промежуточных степенях окисления.



Нитраты в кислой среде ведут себя аналогично. В сильно разбавленных подкисленных растворах при использовании сильных восстановителей типа магния или в щелочной среде возможно более глубокое восстановление – до азота, N_2O или аммиака. Для обнаружения нитратов к раствору, содержащему нитрат-ион, добавляют щелочь и цинковую пыль:



Выделяющийся в ходе реакции аммиак можно обнаружить в газовой фазе с помощью влажной индикаторной бумаги. Реакции мешают соли аммония и нитриты, которые в данных условиях также дают аммиак.

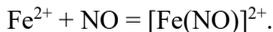
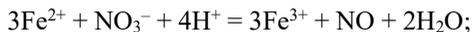
Реакция с сульфатом железа (II)



Рис. 161. Образование комплекса $[\text{Fe}(\text{NO})_n]^{2+}$
(<http://analyt.pl/anion5.html>)

III Аналитическая группа анионов

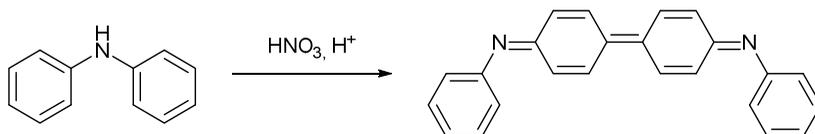
Ионы Fe^{2+} восстанавливают нитрат-анионы в сильноокислой среде до NO, который с избытком ионов Fe^{2+} образует коричневый комплекс $[\text{Fe}(\text{NO})_n]^{2+}$ (рис. 161).



Реакция проводится при аккуратном добавлении концентрированной серной кислоты к исследуемому раствору с сульфатом железа (II). При наличии нитрата на границе контакта образуется коричневое кольцо нитрозного комплекса. Реакции мешает нитрит, который образует такой же комплекс.

Реакция с дифениламином

Нитрат-анионы в серной кислоте окисляют дифениламин с образованием синих продуктов (рис. 162).



Реакции мешают другие окислители – нитрит, хлорат, бромат, иодат, перманганат, гексацианоферрат (III) и другие. Обычно эта реакция проводится в капельном варианте – на предметном стекле.

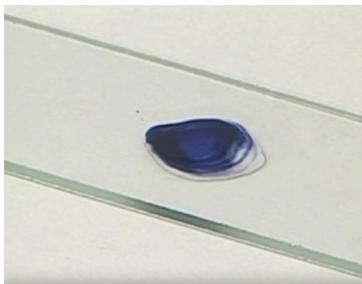
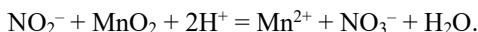


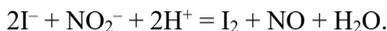
Рис. 162. Реакция нитрат-ионов с дифениламином.
(<https://www.youtube.com/watch?v=oLqj5ooLYto&vl=ru>)

Обнаружение ионов NO_2^-

Нитрит-анион является единственным восстановителем в III группе анионов. Одним из способов его обнаружения является обесцвечивание раствора в результате реакции с перманганатом калия в кислой среде.



В реакциях с сильными восстановителями – I^- , S^{2-} , Fe^{2+} – нитрит-ион проявляет свойства окислителя:



Чаще всего используется реакция с иодид-ионом, дающая иод. Для повышения чувствительности она проводится в присутствии крахмала, который, как ранее говорилось, дает интенсивно окрашенное синее соединение включения. Реакции мешают другие окислители, способные окислить иодид-ион.

Реакция с сульфатом железа (II)

Аналогично нитрату нитрит-ионы окисляют ионы Fe^{2+} с образованием коричневого нитрозного комплекса, но, в отличие от нитрата, нитрит более активен, и реакция протекает уже в слабокислой среде, например, в присутствии уксусной кислоты. Различие в кислотности позволяет определять нитрит-ион в присутствии нитрата.

Образование гексанитритокобальтата калия

При действии на раствор, содержащий нитрит-ионы, солей калия и кобальта в присутствии уксусной кислоты выпадает желтый осадок гексанитритокобальтата калия $K_3[Co(NO_2)_6]$ (Рис. 163).



Рис. 163. Осаждение $K_3[Co(NO_2)_6]$

Реактив Грисса

Специфическим реактивом на нитрит-анион является так называемый реактив Грисса. Он представляет собой смесь ароматического амина и нафтиламина. При действии на эту смесь раствора, содержащего нитрит-ионы, в кислой среде происходит образование ярко окрашенного азокрасителя (рис. 164). Эта реакция часто используется для количественного определения нитрит-ионов в растворе.

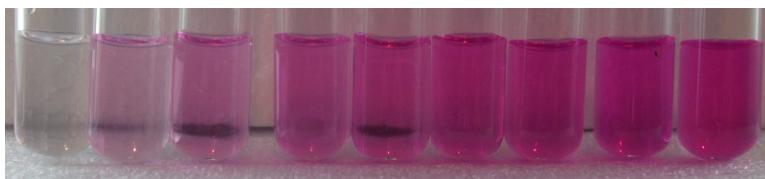
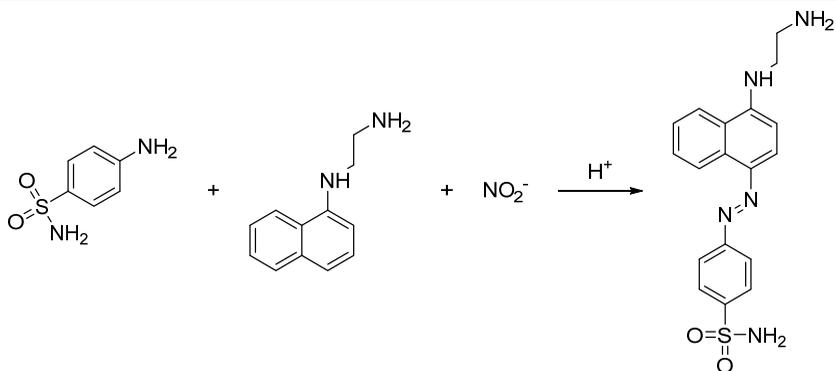


Рис. 164. Образование красителя при действии реактива Грисса (<http://stuff.iorodeo.com/docs/nitrite/greiss.html>)

Обнаружение ионов CH_3COO^-

Ацетат-ион наиболее сложен для обнаружения. Для него отсутствуют реакции, дающие ярко выраженные аналитические сигналы. Чаще всего для обнаружения ацетата используется реакция ацетата с ионами Fe^{3+} , в результате которой образуется растворимый гидроксоацетат железа желто-коричневого цвета (Рис. 165). При кипячении полученного раствора гидролиз идет дальше, и выпадает бурый осадок дигидроксоацетата железа $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$.

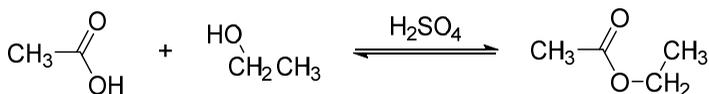


Рис. 165. Гидроксоацетат железа $\text{Fe}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$

При действии сильных кислот на растворы ацетатов образуется уксусная кислота с характерным едким запахом.



Еще один способ определения ацетат-аниона основан на образовании сложного эфира – этилацетата. Раствор, содержащий ацетат-ионы, нагревают с этанолом и серной кислотой. При этом образуется этилацетат с характерным приятным запахом.



Реакция обратима, к тому же этилацетат имеет не слишком сильный запах, поэтому чувствительность реакции довольно низкая, и она позволяет обнаруживать лишь достаточно заметные концентрации ацетатов.

Обнаружение ионов BrO_3^-

Броматы проявляют свойства окислителя в кислых растворах. Чаще всего для обнаружения броматов используют реакцию с бромид-ионами, в результате которой образуется бром, который легко идентифицировать по окраске раствора или по взаимодействию с флуоресцеином, в результате которого желто-зеленый цвет раствора, характерный для флуоресцеина, переходит в оранжево-розовый цвет тетрабромпроизводного – еозина (рис. 166).

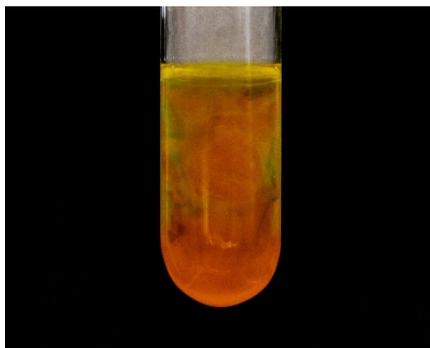
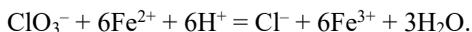
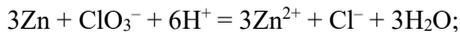


Рис. 166. Реакция флуоресцеина с бромом

Другие восстановители, например, сульфит, восстанавливают бромат до бромида, который можно обнаружить реакциями, описанными в предыдущем разделе.

Обнаружение ионов ClO_3^-

В кислых растворах хлораты, аналогично броматам, ведут себя как сильные окислители и в большинстве случаев восстанавливаются до хлоридов.

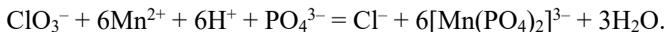


После восстановления хлорид-ионы можно обнаружить ранее описанными реакциями, например, осаждением хлорида серебра (рис. 167).



Рис. 167. Осадок AgCl

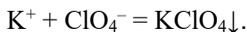
В сильноокислой среде хлораты окисляют анилин с образованием темно-синих продуктов окисления. Также в сильноокислой среде в присутствии фосфорной кислоты хлораты окисляют ион Mn^{2+} до фосфатного анионного комплекса Mn(III) красно-фиолетового цвета.



Реакции мешает большинство окислителей, в том числе броматы, иодаты, нитриты. Перхлорат не дает этой реакции.

Обнаружение ионов ClO_4^-

Перхлорат-анион, в отличие от хлората, практически не проявляет свойств окислителя в водных растворах умеренной концентрации и не восстанавливается цинком, сульфитами и ионами Fe^{2+} . Большинство перхлоратов хорошо растворимо, относительно малой растворимостью обладает перхлорат калия.



Осадок образуется при достаточно высоких концентрациях перхлората в растворе, поэтому часто эту реакцию проводят в микрокристаллоскопическом варианте и определяют выпавший перхлорат калия по форме кристаллов (рис. 168)

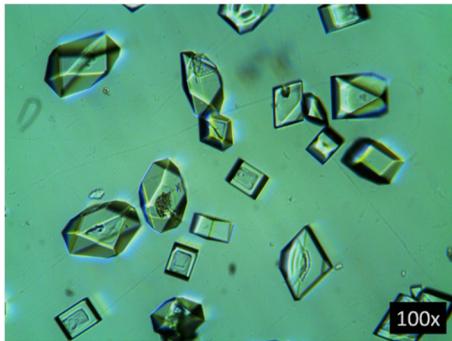


Рис. 168. Микрофотография кристаллов $KClO_4$
(By Arctur.rd – Own work, CC BY-SA 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=64481020>)

Обнаружение ионов MnO_4^-

Перманганат-анион интенсивно окрашен, и даже в случае бесцветных катионов перманганаты имеют яркий малиновый цвет, который хорошо заметен даже в сильно разбавленных растворах. Характерно для перманганата изменение цвета при восстановлении. В кислой среде происходит восстановление до Mn^{2+} с обесцвечиванием раствора, в нейтральной среде образуется коричневый осадок MnO_2 , а в щелочной – зеленый раствор MnO_4^{2-} (рис. 169), который при стоянии переходит в коричневый осадок MnO_2 .

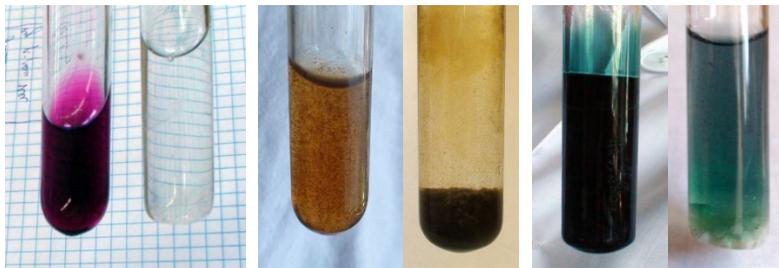


Рис. 169. Восстановление перманганата калия в кислой, нейтральной и сильнощелочной средах (фото Н.И. Морозовой)

Анализ смесей анионов III группы

Одной из основных проблем при анализе смесей ионов III группы является определение сходных анионов, например, определение нитрата и нитрита или хлората и перхлората при их совместном присутствии в образце.

Определение нитрата и нитрита в смеси

Нитрит-ионы мешают определению нитратов, поэтому для определения нитратов в присутствии нитритов последние удаляют из раствора. Для этого чаще всего используют реакции с солями аммония или мочевиной. При действии солей аммония на раствор, содержащий нитрит-ион, образуется термически нестойкий нитрит аммония, который при стоянии или небольшом нагревании распадается до азота (рис. 170). Аналогичная реакция происходит и с мочевиной в кислой среде. Нитрат-ион в эти реакции не вступает и может быть обнаружен после разложения нитрита.

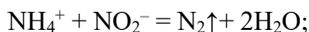


Рис. 170. Выделение азота при реакции нитрита с солями аммония
(фото Н.И. Морозовой)

Таким образом, определение анионов в смеси нитрата и нитрита происходит по следующей схеме (рис. 171). Сначала проводится предварительное определение нитрита в растворе с помощью окисления перманганатом или осаждения гексанитристокобальтата. При его обнаружении нитрит разлагают реакцией с солями аммония или мочевиной, после чего в оставшемся растворе определяют нитрат.

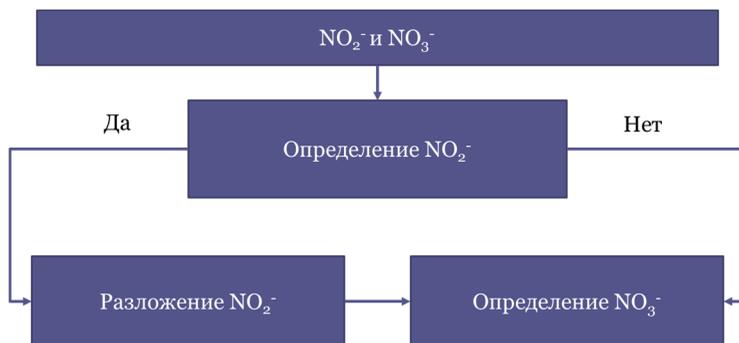


Рис. 171. Схема анализа смеси нитрата и нитрита

Определение хлората и перхлората в смеси

Перхлорат проблематично определить в присутствии хлората, поэтому их разделяют перед определением. Разделение основано на существенных различиях в окислительной способности анионов (рис. 172). Хлорат-ион восстанавливают в кислой среде действием сульфата железа в присутствии нитрата серебра. Таким образом, мы осаждаем образующийся хлорид-анион. В растворе остается перхлорат. Поскольку в растворе восстановить перхлорат до хлорида проблематично, то в раствор добавляется нитрат аммония, после чего раствор упаривается, остаток прокаливается, и в остатке определяется хлорид-анион.

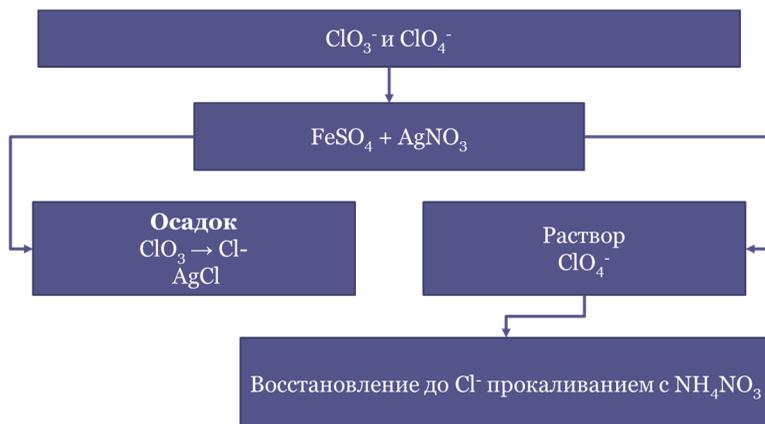


Рис. 172. Схема анализа смеси хлората и перхлората

Разбор задач

Задача 1

Для обнаружения в растворе анионов NO_2^- можно использовать

- а) NaOH
- б) AgNO_3
- в) FeCl_3
- г) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- д) KSCN
- е) I_2
- ж) H_2SO_4

- а) Нет.
- б) Да, выпадет светло-желтый осадок AgNO_2 .
- в) Нет.
- г) Да. Обесцвечивание раствора.
- д) Нет.
- е) Нет.
- ж) Да. Выделится смесь NO и NO_2 .

Задача 2

Раствор предположительно содержит смесь нитрита и ацетата натрия. Докажите присутствие каждого аниона.

Обнаружить нитрит в присутствии ацетата можно окислением подкисленным раствором перманганата калия или восстановлением иодид-ионом с образованием иода. Также можно осадить желтый гексаниритрокобальтат калия. Ацетат можно обнаруживать, например, с помощью солей железа (III) – нитрит не мешает определению.

Задача 3

Реакции, проведенные с бесцветным раствором, содержащим анионы III аналитической группы, приведены в таблице.

№	образец	Реагент	Результат
1	Исходный	$\text{FeSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	Коричневое окрашивание
2	Исходный	FeCl_3	Нет
3	Исходный	$\text{KCl}, \text{CoSO}_4, \text{CH}_3\text{COOH}$	Желтый осадок
4	Исходный	$\text{KI}, \text{крахмал}$	Синее окрашивание
5	Исходный	$\text{FeSO}_4, \text{AgNO}_3$	Белый осадок

Какие ионы могут присутствовать в растворе?

Решение:

№	Реагент	NO_3^-	NO_2^-	CH_3COO^-	ClO_3^-	BrO_3^-	ClO_4^-	MnO_4^-
1	Цвет							–
2	$\text{FeSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	+	+					
3	FeCl_3			–				
4	$\text{KCl}, \text{CoSO}_4, \text{CH}_3\text{COOH}$		+					
5	KI , крахмал	+	+		+	+		+
6	$\text{FeSO}_4, \text{AgNO}_3$				+	+		
Наличие иона		±	+	–	+	±	–	–

№ 1. Цвет раствора говорит об отсутствии перманганат-ионов.

№ 2. Коричневое окрашивание говорит о возможном присутствии нитрата и/или нитрита.

№ 3. Отсутствие окрашивания при добавлении хлорида железа говорит об отсутствии ацетат-ионов.

№ 4. Выпадение желтого осадка – характерная реакция на нитрит-анион. Он присутствует в растворе.

№ 5. Синее окрашивание в данном случае говорит о присутствии окислителя, это может быть нитрат, нитрит, хлорат, бромат и перманганат (последний, впрочем, можно исключить в силу бесцветности раствора).

№ 6. Белый осадок может свидетельствовать о присутствии хлората и, возможно, бромата.

Таким образом, можно исключить присутствие в образце перманганата и ацетата. Установлено присутствие нитрита и хлората, возможно, в смеси с броматом. Однозначно установить присутствие в растворе бромата и нитрата невозможно – их присутствие может быть замаскировано нитритом и хлоратом, которые дают аналогичные результаты реакций. А экспериментов, которые могли бы однозначно показать наличие или отсутствие данных анионов, проведено не было. Для определения перхлората не было проведено ни одной реакции. В эксперименте № 4 мог бы выпасть осадок KClO_4 , но он не будет виден на фоне желтого осадка гексанитрикобальтата. Поэтому о его присутствии в образце ничего сказать нельзя.

Задача 4

В растворе содержатся ионы MnO_4^- , NO_3^- . Запишите результаты взаимодействия раствора с перечисленными в таблице реагентами.

№	Реагент	Результат
1	Na_2SO_3 , H_2SO_4	
2	Дифениламин, H_2SO_4	
3	Zn , $NaOH$	
4	KCl , $CoSO_4$, CH_3COOH	

Что будет наблюдаться, если раствор, полученный в п. 1, обработать раствором дифениламина в серной кислоте? Можно ли утверждать, что перечисленных в таблице реакций достаточно для доказательства присутствия в растворе ионов MnO_4^- , NO_3^- ?

№ 1. В кислой среде происходит восстановление MnO_4^- и обесцвечивание раствора. Также происходит восстановление нитрат-ионов до NO или NO_2 и выделение соответствующего газа.

№ 2. Синее окрашивание.

№ 3. В этих условиях восстанавливаются и перманганат, и нитрат. Изменяется цвет раствора, и выделяется аммиак.

№ 4. Нет реакции.

И нитрат, и перманганат восстанавливаются сульфитом в кислой среде, так что при достаточном количестве сульфита восстановление пройдет полностью, и при добавлении дифениламина реакции не будет.

В таблице присутствует специфическая реакция на нитрат-ионы – п. 3. Ее достаточно для доказательства присутствия нитрат-аниона. Перманганат можно определить по цвету раствора и по его изменению при реакции с сульфитом – п. 1.

Ответ: Да, возможно.

Задания

№ 1. Для обнаружения в растворе ионов NO_2^- можно использовать:

- а) $KI + CH_3COOH$
- б) $AgNO_3$
- в) I_2
- г) $KMnO_4 + H^+$
- д) $NaNO_3 + CH_3COOH$
- е) $K_4[Fe(CN)_6]$
- ж) $MgCl_2 + NH_3 + NH_4Cl$

№ 2. Для обнаружения в растворе ионов ClO_3^- можно использовать:

- а) K_3PO_4
- б) CuSO_4
- в) FeCl_3
- г) $\text{FeSO}_4 + \text{AgNO}_3$
- д) $\text{MnSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$
- е) KIO_3
- ж) Анилин + H_2SO_4

№ 3. Раствор дифениламина в H_2SO_4 можно использовать для обнаружения ионов:

- а) CH_3COO^-
- б) NO_2^-
- в) SO_3^{2-}
- г) ClO_3^-
- д) Cl^-

№ 4. С раствором, содержащим анионы III группы, провели следующие реакции:

№	Образец	Реагент	Результат	Примечания
1	Исходный образец	$\text{Na}_2\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$	Обесцвечивание	
2	Раствор из п. 1	AgNO_3	нет	
3	Раствор из п. 1	FeCl_3	нет	
4	Раствор из п. 1	KCl	Белый осадок	

Какие ионы присутствуют в растворе? Присутствие каких ионов нельзя исключить по результатам реакций?

№ 5. В растворе содержатся ионы NO_2^- , ClO_3^- , CH_3COO^- . Запишите результаты взаимодействия раствора с перечисленными в таблице реагентами.

№	Реагент	Результат
1	$\text{FeSO}_4, \text{AgNO}_3$	
2	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	
3	H_2SO_4	
4	Zn, NaOH	

Можно ли утверждать, что проведенных реакций достаточно для доказательства присутствия в растворе перечисленных ионов?

Действие реагентов на анионы III аналитической группы

Таблица 21. Сводные данные по аналитическим реакциям анионов
III группы

Реагент	Анион		
	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	CH ₃ COO ⁻
AgNO ₃	-	Желтоватый кристаллический осадок AgNO ₂	Белый осадок CH ₃ COOAg, выпадает из концентрированных растворов
H ₂ SO ₄	-	Выделение газов NO + NO ₂ (цвет газа от бледно-оранжевого до бурого)	Выделение резко пахнущей уксусной кислоты
Na ₂ SO ₃ , H ₂ SO ₄	Окисление до сульфата, выделение бесцветного газа NO	Окисление до сульфата, выделение бесцветного газа NO	-
NaBr, H ₂ SO ₄	Образование Br ₂ (раствор от желтого до красно-оранжевого)	Образование Br ₂ (раствор от желтого до красно-оранжевого)	-
Zn + NaOH	Выделение аммиака	Выделение аммиака	-
FeSO ₄ , H ⁺	Коричневый комплекс [Fe(NO) _n] ²⁺	Коричневый комплекс [Fe(NO) _n] ²⁺	-
Дифениламин, H ₂ SO ₄	Синее окрашивание	Синее окрашивание	-
FeCl ₃	-	-	Коричневое окрашивание раствора
KCl + CH ₃ COOH + CoSO ₄	-	Желтый осадок K ₃ [Co(NO ₂) ₆]	-
C ₂ H ₅ OH, H ₂ SO ₄	-	-	Образование сложного эфира (запах)
Реактив Грисса	-	Фиолетовое окрашивание	-
MnSO ₄ + H ₃ PO ₄	-	Красно-фиолетовое окрашивание	-

Курс аналитической химии с элементами экологии

Реагент	Анион			
	BrO_3^-	ClO_3^-	ClO_4^-	MnO_4^-
AgNO_3	Белый кристаллический осадок AgBrO_3	-	-	-
$\text{Na}_2\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$	Восстановление до Br^- , светло-желтый осадок в присутствии Ag^+	Восстановление до Cl^- , белый осадок в присутствии Ag^+	-	Восстановление до Mn^{2+} , обесцвечивание
$\text{NaBr}, \text{H}_2\text{SO}_4$	Образование Br_2 (раствор от желтого до красно-оранжевого)	Образование Br_2 (раствор от желтого до красно-оранжевого)	-	Образование Br_2 изменение цвета раствора с малинового на оранжевый
$\text{Zn} + \text{NaOH}$	Восстановление до Br^- . После нейтрализации возможно обнаружение галогенид-иона Ag^+	Восстановление до Cl^- . После нейтрализации возможно обнаружение галогенид-иона Ag^+	-	Восстановление, обесцвечивание раствора
$\text{FeSO}_4, \text{H}^+$	Образование Fe^{3+} и Br^- , раствор от желтого до оранжевого	Образование Fe^{3+} и Cl^- , раствор бесцветный	-	Образование Fe^{3+} и изменение цвета раствора с малинового на желтый
Дифениламин, H_2SO_4	Синее окрашивание	Синее окрашивание	-	Синее окрашивание
$\text{KCl} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CoSO}_4$	-	-	Белый осадок KClO_4	-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{H}_2\text{SO}_4$			-	Обесцвечивание раствора, окисление до уксусной кислоты
$\text{MnSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$	Красно-фиолетовое окрашивание	Красно-фиолетовое окрашивание	-	
KCl	-	-	Белый осадок KClO_4	-

Практическая работа

Общие реакции анионов III группы

1. К 10–15 каплям раствора соли аниона III группы добавьте 5–6 капель раствора AgNO_3 . Обратите внимание на цвет осадков.
2. К 10–15 каплям раствора соли аниона III группы добавьте 2–3 капли раствора серной или соляной кислот.
3. К 10–15 каплям раствора соли аниона III группы добавьте 2–3 капли раствора серной или соляной кислот, а затем 3–4 капли раствора сульфата натрия.
4. К 10–15 каплям раствора соли аниона III группы добавьте 2–3 капли раствора серной или соляной кислот, а затем 3–4 капли раствора бромида натрия.

Обнаружение ионов NO_3^-

1. К 2–3 мл раствора нитрата в стаканчике добавьте 2–3 мл раствора NaOH и цинковую пыль на кончике шпателя. Накройте стаканчик крышечкой с увлажненной полоской индикаторной бумаги и подогрейте стаканчик на водяной бане.
2. К 10–15 каплям раствора нитрата добавьте 2–3 кристалла FeSO_4 и затем осторожно по стенке налейте 1 каплю раствора концентрированной серной кислоты.
3. К капле раствора нитрата добавьте 1 каплю раствора дифениламина в растворе концентрированной серной кислоты. Соедините капли стеклянной палочкой.

Обнаружение ионов NO_2^-

1. К 2–3 мл раствора нитрита в стаканчике добавьте 2–3 мл раствора NaOH и цинковую пыль на кончике шпателя. Накройте стаканчик крышечкой с увлажненной полоской индикаторной бумаги и подогрейте стаканчик на водяной бане.
2. К 10–15 каплям раствора нитрита добавьте 2–3 кристалла FeSO_4 и затем осторожно по стенке налейте 1 каплю раствора концентрированной серной кислоты.
3. К 10–15 каплям раствора нитрита добавьте 2–3 капли раствора серной кислоты и затем 2–3 капли раствора KMnO_4 .
4. К капле раствора нитрита добавьте 1 каплю раствора дифениламина в растворе концентрированной серной кислоты. Соедините капли стеклянной палочкой.

5. К 10–15 каплям раствора нитрита добавьте 2–3 капли раствора нитрата кобальта, затем 2–3 капли раствора KCl и 2–3 капли раствора уксусной кислоты.

Обнаружение ионов CH_3COO^-

1. К 10–15 каплям раствора ацетата натрия прибавьте 5–6 капель раствора FeCl_3 . Подогрейте раствор на водяной бане.

Обнаружение ионов BrO_3^-

1. К 5–6 каплям раствора KBrO_3 прибавьте 5–6 капель раствора KBr а затем H_2SO_4 . К раствору добавьте 1 каплю раствора флуоресцеина.

Обнаружение ионов ClO_3^-

1. К 5–6 каплям раствора KClO_3 прибавьте 5–6 капель раствора FeSO_4 , затем 5–6 капель раствора AgNO_3 и 1–2 капли раствора H_2SO_4 .

Обнаружение ионов MnO_4^-

1. Налейте по 10–15 капель раствора Na_2SO_3 в три пробирки. Прибавьте в одну пробирку 5–6 капель раствора H_2SO_4 , в другую 5–6 капель раствора NaOH , третью оставьте неизменной. В каждую пробирку добавьте по 2–3 капли раствора KMnO_4 .

По итогам работы заполните сводную таблицу – действие реагентов на анионы III аналитической группы

Контрольная задача – доказательство присутствия в растворе известных анионов III группы или определение неизвестного аниона II группы.

Полный анализ образца

Основной задачей качественного анализа является установление состава реальных образцов. Одна из основных проблем при таком анализе – пробоотбор. Исследуемые образцы обычно имеют значительный объем и не могут быть проанализированы полностью. Поэтому из образца проводится отбор так называемых *точечных* проб – фрагментов образца из разных его мест. Дальнейшая процедура зависит от задач анализа (рис. 173). Если необходимо определить состав образца в разных точках, то из точечных проб отбираются *лабораторные*, которые используются для дальнейшего анализа. Если же необходимо установить средний состав образца, то для этого используется совокупность всех точечных проб, так называемая *генеральная* проба.

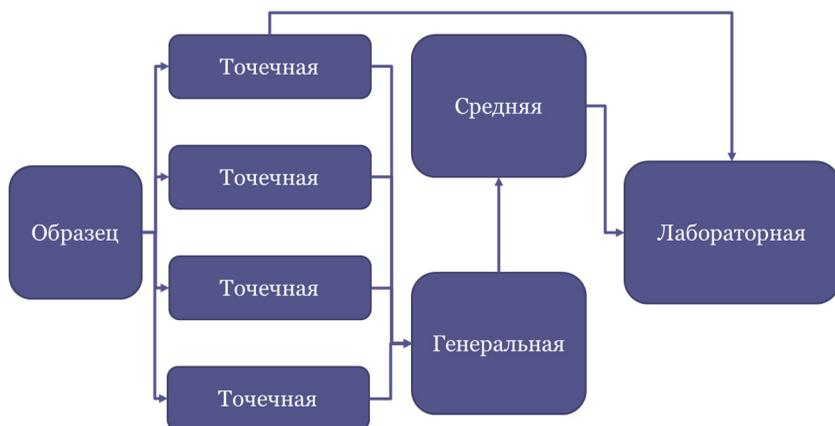


Рис. 173. Пробоотбор и виды проб

Обычно объем анализируемого образца составляет не более нескольких граммов, тогда как генеральная проба может иметь размер в десятки или сотни граммов. Для уменьшения размера пробы используется так называемое усреднение пробы – когда точечные пробы при необходимости измельчаются и перемешиваются и из полученного образца отбирается проба меньшего объема, которая представляет усредненный состав образца и называется *средней* пробой. Ее средний состав и свойства должны быть идентичны среднему составу и свойствам исследуемого образца. Из средней пробы отбирается лабораторная проба, которая используется непосредственно для анализа в лаборатории.

Лабораторная проба делится на три части (рис. 174).

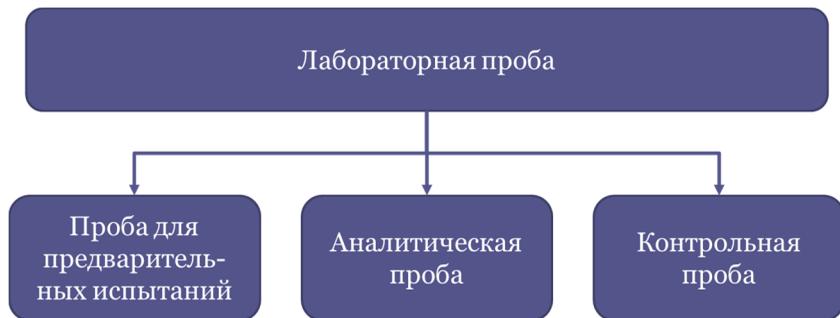


Рис. 174. Лабораторная проба

Первая часть используется для предварительных испытаний, вторая – для систематического анализа и обнаружения катионов и анионов, третья остается неизменной и используется как контрольный образец при необходимости воспроизведения и проверки результатов основного анализа.

Предварительные испытания

Не всегда оказывается возможным обнаружить все ионы при проведении систематического анализа. Прежде всего это касается ионов, которые вводятся в образец при использовании схем анализа. Схемы анализа разработаны так, чтобы минимизировать количество дополнительно вводимых ионов, но совсем избежать этого невозможно. В кислотно-основной схеме анализа, используемой для обнаружения катионов, вводятся ионы натрия и аммония, поэтому они должны быть обнаружены в предварительных пробах. Аналогично, в систематическом анализе анионов используются нитраты серебра и бария, и обнаружение нитрата и, желателно, тех ионов, определению которых он мешает, также необходимо проводить в предварительных пробах.

Ряд ионов может разрушаться при переводе образца в раствор. Это в первую очередь касается анионов. Например, карбонаты, сульфиты, тиосульфаты, сульфиды будут разрушаться в кислой среде. При этом для растворения сульфидов зачастую используются окисляющие кислоты – азотная, смесь азотной и соляной кислот. В результате определение сульфидов возможно только в предварительных пробах. Некоторые катионы также могут изменять свое состояние при растворении образца. Так, использование азотной кислоты для растворения не позволит определить возможное наличие в образце катионов металлов в низших степенях окисления – Cu^+ , Fe^{2+} , Sn^{2+} . Это надо учитывать при составлении схемы анализа для образца. И, наконец, ряд ионов может плохо обнаруживаться

при использовании классических схем анализа – осаждаться в нескольких группах, соосаждаться с другими ионами. Подобная ситуация возникает, например, при совместном присутствии перманганата и сульфата в растворе. Несмотря на то, что перманганат находится в III группе анионов, он может захватываться осадком при осаждении сульфата бария.

Вид и набор предварительных испытаний существенно зависит от физического состояния анализируемого образца.

Для определения ряда ионов можно использовать **пробу на окрашивание пламени** (Таблица 22).

Таблица 22. Окрашивание пламени ионами

Элемент	Цвет
Li	Малиново-красный
Na	Желтый
K, Rb, Cs	Фиолетовый
Ca	Оранжевый
Sr	Красный
Ba	Желто-зеленый
Cu	Сине-зеленый
In	Синий
Tl	Зеленый
B	Зеленый

Необходимо иметь в виду, что эта проба является позитивной – она позволяет при положительном результате говорить о возможном присутствии ионов, тогда как негативный результат не позволяет заявлять об их отсутствии. Для появления окраски в пламени должны присутствовать ионы определяемого элемента, для чего необходима хотя бы минимальная летучесть вещества. В то же время летучесть сульфатов щелочноземельных металлов, сульфида меди и ряда других соединений недостаточна для появления окрашивания пламени, например, сульфат бария не окрашивает пламя. В то же время ионы натрия дают очень интенсивное окрашивание пламени и могут, во-первых, мешать обнаружению других ионов, а во-вторых, заметно окрашивать пламя даже в присутствии в образце в следовых количествах.

Достаточно много информации может дать **нагревание образца до высокой температуры**. Чаще всего это делают в так называемой калильной трубке – небольшой толстостенной тугоплавкой пробирке. Образец при этом часто претерпевает разложение, и, наблюдая за его поведением, можно сделать определенные выводы о наличии каких-то компонентов.

Исследуемый образец может возгоняться – полностью или частично. Белый возгон может свидетельствовать о наличии в образце летучих солей аммония – галогенидов, хлоридов и бромидов ртути, свинца, олова, кадмия, алюминия. Серый – о присутствии ртути или ее легко разлагающихся соединений, иода. Желтый возгон дадут иодид свинца, сера, хлорид железа (III).

Выделение паров воды, которые при нагревании образца конденсируются в верхней части пробирки, может свидетельствовать о присутствии в образце кристаллогидратов, гидроксидов (кроме гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов), ряда кислых или основных солей. Некоторые кристаллогидраты могут также плавиться в кристаллизационной воде, например тригидрат ацетата натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, пентагидрат тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, декагидрат сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и ряд других. При дальнейшем нагревании кристаллизационная вода испаряется и образуется безводная соль.

Многие соли, особенно соли щелочных металлов – сульфаты, нитраты, нитриты, галогениды и некоторые другие – могут при прокаливании плавиться. При нагревании многие соли разлагаются с выделением газа (Таблица 23). Соли кислородсодержащих кислот галогенов, перманганаты, нитраты щелочных и щелочноземельных металлов, пероксиды дают кислород, остальные нитраты – кислород и диоксид азота, сульфаты (за исключением сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов) при прокаливании распадаются на оксид серы (VI), в присутствии воды образующий пары серной кислоты, и оксид металла. Оксид серы (VI) при сильном нагревании частично распадается на SO_2 и O_2 . Карбонаты (кроме карбонатов щелочных металлов) дают углекислый газ, оксалаты, в зависимости от металла – CO или CO_2 . Эти продукты можно проанализировать и сделать предположения о возможном составе образца.

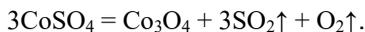
Таблица 23. Некоторые газы, выделяющиеся при прокаливании образца

Цвет	Запах	Другие свойства	Газ	Исходные вещества
Бесцветный	Нет	Вызывает помутнение известковой воды	CO_2	Карбонаты, оксалаты тяжелых металлов
Бесцветный	Резкий	Вызывает помутнение известковой воды, обесцвечивает синюю иодкрахмальную бумагу	SO_2	Сульфиды, сульфиты, некоторые сульфаты

Полный анализ образца

Зелено-вато-желтый	Едкий	Посинение иодкрахмальной бумаги	Cl ₂	Хлориды в смеси с окислителями
Оранжевый	Едкий	Посинение иодкрахмальной бумаги	Br ₂	Бромиды в смеси с окислителями
Фиолетовый	Едкий	Образует серый возгон	I ₂	Иодиды в смеси с окислителями
Бесцветный	Нет	Воспламеняет тлеющую лучину (проба малочувствительна)	O ₂	Пероксиды, перманганаты, хлораты, нитраты, HgO, MnO ₂
Рыжий	Удушливый	Посинение иодкрахмальной бумаги	NO ₂	Нитраты и нитриты тяжелых металлов
Бесцветный	Резкий	Окрашивает лакмус в синий цвет	NH ₃	Нелетучие соли аммония – сульфаты, фосфаты и др.
Бесцветный	Резкий	Окрашивает лакмус в красный цвет, вызывает помутнение раствора AgNO ₃	HCl	Хлориды тяжелых металлов
Бесцветный	Тухлых яиц	Почернение бумаги, пропитанной ацетатом свинца	H ₂ S	Сульфиды в присутствии кислых солей

Помимо выделения газа при разложении часто меняется цвет образца, что может свидетельствовать о наличии в нем солей тяжелых металлов – меди, кобальта, никеля, железа, свинца, висмута и других. Например, нагревание солей марганца в присутствии окислителей – нитратов, хлоратов и других – приводит к образованию темно-коричневого MnO₂. Розовые (кристаллогидраты) или синие (безводные) соли кобальта при прокаливании в присутствии кислорода или окисляющих анионов – NO₃⁻, SO₄²⁻ – дают черный оксид кобальта Co₃O₄.



Проба на растворимость в воде позволяет сделать достаточно много выводов о возможном составе образца. Прежде всего, если образец полностью растворяется, то в нем, очевидно, отсутствуют сульфиды, карбонаты и другие нерастворимые соли тяжелых металлов. Также в образце нет солей, вступающих друг с другом в реакции ионного обмена

с выпадением осадка, например, в сухом образце отсутствуют «несовместимые» соли NaCl и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или аналогичные комбинации.

Измерение кислотности раствора позволяет исключить ряд вариантов (рис. 175). В кислом растворе не могут содержаться сульфиды, сульфиты, тиосульфаты, карбонаты, силикаты, нитриты, значит, в образце эти анионы, скорее всего, отсутствуют. В щелочном же растворе, наоборот, маловероятно наличие солей железа, магния, висмута, марганца. Если раствор имеет нейтральную среду, то маловероятно присутствие солей тяжелых металлов, а также анионов слабых кислот, поскольку из-за гидролиза растворы солей тяжелых металлов имеют кислую реакцию, а соли слабых кислот – щелочную. Также в кислой среде маловероятно одновременное присутствие окислителей и восстановителей. В нейтральной и щелочной среде возможно сосуществование ряда окислительных и восстановительных анионов.



Рис. 175. Анализ состава образца по кислотности раствора

Достаточно полезной информацией является цвет раствора. Если раствор бесцветен, то в нем отсутствуют окрашенные ионы типа $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , MnO_4^- , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} и другие. В окрашенном растворе они могут присутствовать, однако делать вывод о составе раствора на основании его цвета не всегда возможно. Одновременное присутствие нескольких хромофорных ионов может окрашивать раствор в нехарактерный цвет.

Поскольку ионы, проявляющие окислительно-восстановительные свойства, могут разрушаться при растворении образца и систематическом

анализе, то крайне желательно их предварительное обнаружение. Для этого образец обрабатывается стандартными окислителями и восстановителями. Так, для обнаружения окислителей обычно используется раствор KI в присутствии серной кислоты. При наличии окислителей выделяется иод, окрашивающий раствор в желто-коричневый цвет, а при высоких концентрациях, дающий черный осадок. Повысить чувствительность реакции можно добавлением крахмала – в этом случае иод образует с крахмалом интенсивно окрашенный синий комплекс. Для тестирования образца на восстановители используется подкисленный раствор перманганата калия, который обесцвечивается в их присутствии. Более высокой чувствительностью обладает смесь хлорида железа (III) и гексацианоферрата (III) калия. В присутствии восстановителей образуется ярко окрашенный синий осадок $KFe[Fe(CN)_6]$.

Растворение образца

Для систематического анализа необходимо получение раствора из анализируемого образца. Поэтому, если он нерастворим в воде, то его испытывают на растворимость в кислотах и щелочах. Проверка на частичную растворимость проводится следующим образом. После смешения вещества с водой отбирают каплю раствора и упаривают на часовом стекле. Если на нем остается след, то раствор отделяют от осадка и анализируют. Осадок же после отделения пробуют растворить последовательно в разбавленной и концентрированной соляной кислоте, разбавленной серной и так далее (рис. 176).

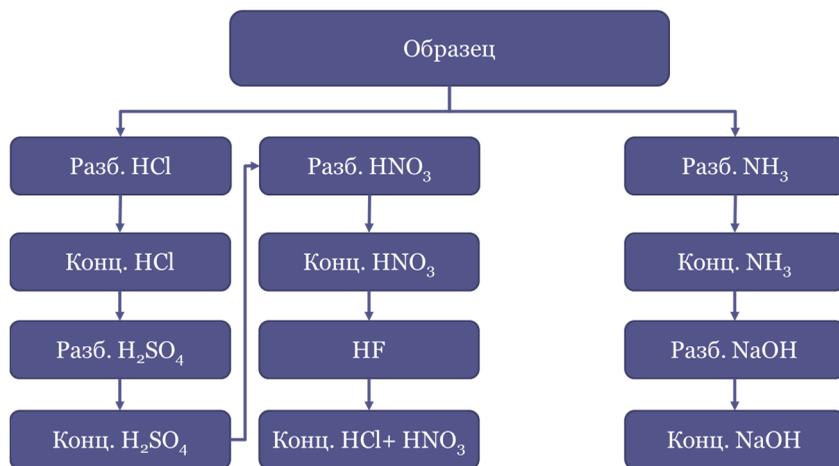
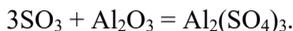


Рис. 176. Растворение образца

При этом необходимо наблюдать за процессами, происходящими при обработке вещества кислотами. Так, при действии кислот могут выделяться углекислый газ, диоксид серы, сероводород, оксиды азота, что может говорить о наличии в образце карбонатов, сульфитов или тиосульфатов, сульфидов или нитритов, соответственно. Кислоты-окислители – концентрированная серная, азотная – могут окислять бромиды, иодиды, сульфиды с образованием галогенов и диоксида серы. Если осадок нерастворим в кислотах, его испытывают на действие раствора аммиака и растворов щелочей. Этот метод растворения предпочтителен для анализа анионов, поскольку разрушает их существенно меньше, чем растворение в кислотах.

Образец может быть нерастворим ни в кислотах, ни в щелочах. Это часто происходит при анализе образцов минералов, почв и других природных объектов. В этом случае используется несколько подходов. Это может быть сплавление с пиросульфатами или гидросульфатами. При их нагревании образуется SO_3 , который взаимодействует с оксидами металлов, давая растворимые соли.



Кислое плавление используют для перевода в раствор оксидов алюминия, титана, хрома, природных оксидов железа.

Для перевода в раствор силикатов, алюмосиликатов, диоксида кремния используют щелочное плавление – сплавление с карбонатом натрия, смесью карбонатов калия и натрия, щелочами. Этот подход оптимален для анализа анионов, поскольку значительное число анионов в условиях щелочного плавления не изменяются. Часто для упрощения процесса щелочное плавление проводят в присутствии окислителей – KClO_3 , Na_2O_2 , KNO_3 . В этом случае ряд катионов переходит в анионную форму – катионы марганца в манганат или перманганат, катионы хрома – в хромат.

Надо сказать, что в случае труднорастворимых образцов однозначное определение всех анионов, содержащихся в образце, может оказаться невозможным. В ряде случаев оказывается возможным определить только элементы, входящие в состав анионов.

Не всегда растворение анализируемого образца требуется проводить так, чтобы сохранить и катионы, и анионы. Например, в случае анализа металлов и сплавов единственной значимой информацией является элементный состав. В случае металлов растворение обычно проводят с использованием кислот, чаще всего серной или азотной, в зависимости от вида сплава. Серная оптимальна для сплавов на основе железа, азотная –

для медных сплавов. Для алюминиевых и цинковых сплавов лучше использовать растворы щелочей. Для сплавов на основе молибдена, тантала, ниобия, титана для растворения может потребоваться смесь концентрированной азотной и фтороводородной кислот или окислительное щелочное плавление – со смесью NaOH и окислителя Na_2O_2 и других.

При анализе реальных образцов часто возникают ситуации, когда содержание одних веществ существенно меньше, чем других. Например, азотная кислота часто содержит примеси солей железа, но определить их напрямую в ней проблематично – их концентрация очень мала. К тому же азотная кислота окисляет и роданиды, и гексацианоферраты (II), и провести качественные реакции их помощью не получится. Для определения солей железа используется техника соосаждения – к раствору кислоты добавляют небольшое количество соли алюминия и нейтрализуют образец аммиаком. В результате гидроксид железа (III) соосаждается с гидроксидом алюминия, и содержание его в осадке будет существенно выше, чем в растворе.

Аналогичным образом можно проанализировать серную кислоту. При производстве серной кислоты часто используется свинец – для покрытия контактирующих с кислотой поверхностей. В результате в серной кислоте встречаются примеси ионов свинца. Их концентрация очень мала для того, чтобы можно было осадить, скажем, нерастворимый сульфид свинца. Но если использовать в качестве соосадителя сульфид ртути, разлагая солями аммония тиомеркурат натрия, то следовые количества ионов свинца осаждаются вместе с ним и уже могут быть обнаружены при анализе осадка с помощью качественных реакций.



Разбор задач

Задача 1

Выделение каких газов при прокаливании может свидетельствовать о присутствии нитратов в образце?

а) NH_3 б) NO_2 в) CO_2 г) Br_2 д) SO_2 е) H_2S ж) O_2

а) Нет.

б) Да, нитраты тяжелых металлов распадаются с выделением NO_2 .

в) Нет.

г) Да. В присутствии нитратов бромиды окисляются, давая бром. Но аналогичный результат дадут и другие окислители.

д) Нет.

е) Нет.

ж) Да. Нитраты щелочных и щелочноземельных металлов при прокаливании разлагаются с образованием кислорода.

Задача 2

Образец представляет собой бесцветный раствор с нейтральной средой. Какие ионы могут в нем содержаться?

Наличие нейтральной среды позволяет исключить большую часть катионов – практически все катионы металлов, за исключением щелочных и щелочноземельных, в растворе частично гидролизваны и создают кислую среду. Это же касается и солей аммония, за исключением ацетата. Ацетат аммония за счет очень близкой силы кислоты и основания, образующих соль, гидролизуется в одинаковой степени и по аниону, и по катиону и имеет практически нейтральную среду раствора. Аналогично можно исключить анионы слабых кислот – их соли со щелочными металлами также будут гидролизваны и будут давать щелочную среду. Возможные анионы – нитрат, сульфат, тиосульфат, роданид, хлорид, бромид, иодид, анионы кислородсодержащих солей галогенов типа NaIO_3^- , NaIO_4^- . Окрашенные анионы сильных кислот – хромат, перманганат, гексацианоферраты – в растворе отсутствуют. При этом невозможно одновременное присутствие в растворе сульфат-анионов и катионов щелочноземельных металлов.

Ответ: В растворе могут быть катионы щелочных и щелочноземельных металлов и нитрат-, сульфат-, тиосульфат-, роданид-, хлорид-, бромид-, иодид-, галогенат-, пергалогенат-анионы в комбинациях, не дающих осадков. Присутствие сульфат-анионов исключает наличие катионов щелочноземельных металлов и наоборот.

Задача 3

Результаты анализа образца приведены в таблице. Верно ли проведен анализ? Какие ионы определены ошибочно?

1	Физические свойства	Бесцветный раствор
2	Кислотность	Сильно кислый
3	Обнаруженные катионы	K^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+}
4	Обнаруженные анионы	Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^-

Если посмотреть на список катионов, то в нем присутствует окрашенный в голубой цвет катион Cu^{2+} , что противоречит бесцветности раствора из п. 1. Остальные катионы бесцветны и могут присутствовать в растворе в кислой среде. В списке анионов присутствует карбонат. Он не может существовать в кислой среде, так как угольная кислота слабая и в кислой среде вытесняется из солей, при этом она разлагается на углекислый газ и воду. Анализ проведен неверно. Ошибочно определены Cu^{2+} , CO_3^{2-} .

Задания

№ 1. При прокаливании образца выделился только бесцветный газ, воспламеняющий тлеющую лучину. Какие вещества могут быть в образце?

- а) FeS
- б) CuSO₄
- в) KBrO₃
- г) Na₂O₂
- д) Na₂SO₄
- е) AgNO₃
- ж) CaCO₃

№ 2. Для обнаружения в образце восстановителей можно использовать:

- а) KI + KIO₃
- б) KMnO₄ + H₂SO₄
- в) FeCl₂
- г) Na₂CO₂ + Na₂O₂
- д) MnSO₄ + H₃PO₄
- е) K₃[Fe(CN)₆] + FeCl₃
- ж) иодкрахмальную бумагу

№ 3. Наличие у раствора образца цвета свидетельствует о возможном наличии:

- а) восстановителей
- б) ионов Fe³⁺
- в) ионов сульфата
- г) сульфида меди
- д) нитрата меди

№ 4. Результаты анализа образца приведены в таблице. Правильно ли проведен анализ? Если нет – какие ионы могли быть определены ошибочно?

1	Растворимость, цвет	Желтый раствор
2	Кислотность	Щелочной
3	Обнаруженные катионы	Na ⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Al ³⁺
4	Обнаруженные анионы	Cl ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻

№ 5. В образце содержатся ионы SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Ba²⁺, Li⁺, Co²⁺, Zn²⁺. Опишите в таблице результаты пробы на растворение в воде.

1	Растворимость, цвет	
2	Кислотность	
3	Катионы в растворе	
4	Анионы в растворе	
5	Катионы в осадке (при наличии осадка)	
6	Анионы в осадке (при наличии осадка)	
7	Выделяющиеся газы (если выделяются)	

Количественный анализ

Ранее мы периодически обсуждали вопрос количества вещества в растворе, но он возникал только в контексте возможности качественного определения данного иона в растворе. Однако одной из ключевых задач аналитической химии является определение количественного состава образца. Методы количественного анализа можно подразделить на две группы. Первая группа основана на использовании химических процессов. К ней относятся гравиметрия и титриметрия. Вторая – методы, которые основаны на измерении физических параметров, связанных с концентрацией – электродных потенциалов, поглощения или рассеяния света – непосредственно в исследуемом образце или подготовленном растворе.

Гравиметрия

Наиболее простой с точки зрения подхода метод – гравиметрия. Она основана на измерении массы определяемого вещества или продукта его химического превращения. Основным методом (рис. 177) гравиметрии является *осаждение*. В этом случае исследуемый ион извлекается из образца в виде осадка, и его содержание в образце определяется по массе осадка. Метод *выделения* основан на частичной деструкции образца. Например, так определяется зольность (содержание несгораемого остатка) в природных топливах, общая минерализация воды. Третий метод – *отгонка* – изначально использовался для определения фракционного состава нефти, откуда и получил свое название. Ступенчато нагревая образец, можно определить содержание фракций с разными температурами кипения, что важно для определения путей переработки нефти. Этим путем можно определять, например, состав кристаллогидратов различных солей. Изменение массы вещества будет соответствовать испарившейся воде.

В гравиметрии различают два типа осадков. При осаждении из раствора с помощью реагента-осадителя выделяется осаждаемая форма (Таблица 24). После обработки – чаще всего высушивания или прокаливания – она переходит в гравиметрическую форму, которая и используется для количественного определения вещества.

Далеко не всегда гравиметрическая форма совпадает с осаждаемой. Например, в случае сульфата бария они одинаковы, однако оксалат кальция выпадает из раствора в виде гидрата переменного состава, и его гравиметрической формой может быть моногидрат оксалата кальция, безводная соль или другие продукты, образующиеся при прокаливании, например CaO .

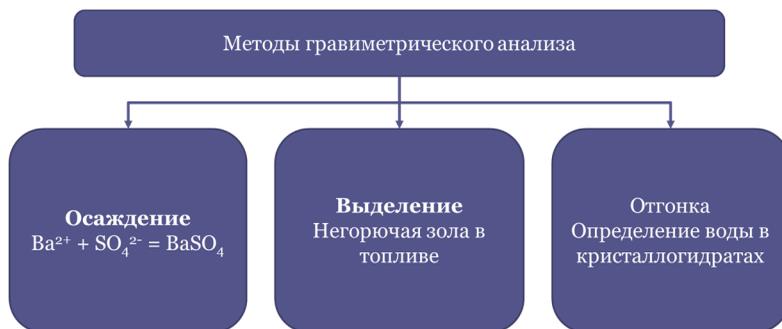


Рис. 177. Методы гравиметрического анализа

Таблица 24. Формы осадков в гравиметрии

Определяемый ион	Реагент-осадитель	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма
Ca ²⁺	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	CaC ₂ O ₄ ·nH ₂ O	CaO
Ba ²⁺	H ₂ SO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄
HPO ₄ ²⁻	NH ₃ , MgSO ₄ , NH ₄ Cl	Mg(NH ₄) ₄ PO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇

Для гравиметрического анализа подходит далеко не каждая реакция образования осадка. Чтобы осадок можно было использовать в качестве осаждаемой формы, реакция его образования должна быть в первую очередь хорошо воспроизводимой, то есть при небольших отклонениях от условий не должен меняться состав выпадающего соединения. Осадок должен иметь как можно меньшую растворимость, и поэтому, например, хлорид свинца плохо подходит для гравиметрического определения свинца. Образующийся осадок должен хорошо отделяться от раствора и легко и однозначно превращаться в гравиметрическую форму.

Как можно было заметить при проведении качественных реакций, осадки делятся на два типа – кристаллические, которые достаточно легко отделяются от раствора и образуют сформированную компактную массу (например, сульфат бария, дихромат серебра), и аморфные, которые обычно образуют рыхлые или студенистые массы (гидроксид алюминия, гидроксид меди). В зависимости от типа осадка условия его осаждения могут сильно отличаться (Таблица 25). Так, в случае кристаллических осадков необходимо создать условия для медленного и равномерного роста кристаллов осадка. Для этого необходимо минимизировать пересыщение раствора. Поэтому осаждение ведется из разбавленных растворов, и используется разбавленный раствор реагента, который добавляют по каплям. В случае аморфных осадков контроль роста кристаллов не нужен, в то же время использование разбавленных растворов может приводить к

образованию коллоидов, что крайне усложняет отделение осадка. Поэтому для аморфных осадков осаждение проводится быстро и с использованием достаточно концентрированных растворов.

Таблица 25 Условия осаждения осадков разных типов

Фактор	Осадки	
	кристаллические	аморфные
Концентрация	Из разбавленных растворов разбавленным раствором осадителя	Из концентрированных растворов концентрированным раствором осадителя
Скорость осаждения	Осадитель прибавляют по каплям	Быстрое осаждение
Температура	Из горячих растворов горячим раствором осадителя	Из горячих растворов
Перемешивание	Непрерывное перемешивание	
Сторонние вещества		Добавление электролита-коагулятора
Время осаждения	«Созревание»	Фильтрация сразу после осаждения

Повышение температуры раствора необходимо для обоих типов осадков: осадок, образующийся в горячем растворе, более компактен и легче отделяется. Но природа процессов разная. Поскольку в большинстве случаев растворимость веществ растет при повышении температуры, то для кристаллических осадков это еще один способ уменьшить пересыщение и получить более крупнокристаллический осадок. В случае аморфных осадков нагревание дестабилизирует коллоидные растворы и служит более полному осаждению.

Важным фактором при осаждении является перемешивание. Оно убирает локальные избытки реагентов и позволяет получить более чистую осажденную форму.

Осаждение аморфных осадков часто ведут в присутствии растворов инертных солей, обычно солей щелочных металлов. Эти соли называют электролитами-коагуляторами, они служат для дестабилизации и разрушения потенциально образующегося коллоидного раствора.

И, наконец, после осаждения кристаллические осадки часто оставляют «созревать» в растворе перед фильтрацией. В результате «созревания» увеличивается размер кристаллов, и осадок легче отделяется. Оставление же в растворе аморфных осадков может приводить к образованию коллоидного раствора, их отделяют сразу после осаждения.

В качестве реагентов-осадителей можно использовать как неорганические, так и органические вещества. Как неорганические осадители обычно используются H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, HCl , $(NH_4)_2C_2O_4$, $(NH_4)_2HPO_4 + NH_3$, $AgNO_3$, органические – 8-оксихинолин, диметилглиоксим, купферон. Если посмотреть на них внимательнее, то можно заметить, что большая их часть не содержит ионов металлов. Действительно, по возможности в качестве осадителей используются соли аммония и кислоты. Это связано с тем, что основным требованием к реагенту-осадителю является минимальное загрязнение образца. И если реагент-осадитель адсорбировался на поверхности осадка, то летучий реагент, к каким относится большая часть перечисленных, при прокаливании улетит. Тогда как использование сульфата натрия вместо сульфата аммония в такой ситуации приведет к трудноустраняемому загрязнению осадка.

Поскольку осаждение никогда не происходит в идеальных условиях, то осадок всегда загрязняется различными примесями (рис. 178). Аморфные осадки обычно имеют значительную поверхность, поэтому основным путем их загрязнения будет адсорбция сторонних ионов из раствора. В то же время у кристаллических осадков площадь поверхности достаточно мала, и основным путем их загрязнения будет включение примесей внутрь кристаллов – окклюзия и инклюзия.

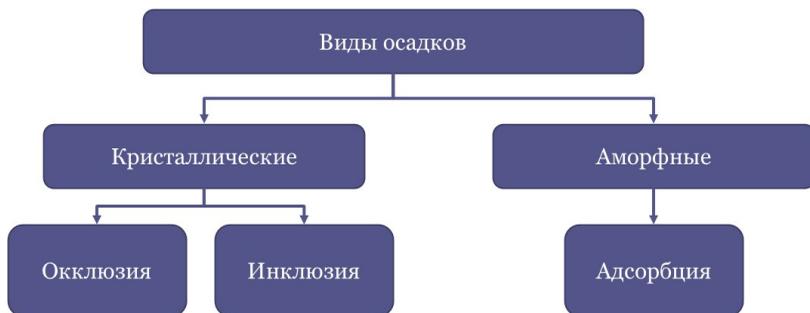


Рис. 178. Пути загрязнения осадков

Инклюзия представляет собой включение сторонних ионов при формировании кристаллов (Рис. 179). Это может быть нерастворимая примесь – при осаждении сульфида ртути из раствора происходит соосаждение ионов свинца, даже если их концентрация мала для образования осадка сульфида свинца. Этим приемом пользуются при обнаружении следовых количеств ионов, например, соосаждая ионы ртути с сульфидом свинца и концентрируя их в осадке. Однако при количественном определении ртути, если примесные ионы свинца будут попадать в осадок вместе со ртутью, соосаждение будет вносить ошибку в определение

исследуемого иона. Может происходить захват и растворимых веществ – при осаждении сульфата бария в присутствии перманганат-ионов происходит инклюзия перманганата калия в кристаллическую решетку сульфата бария с образованием смешанных кристаллов.

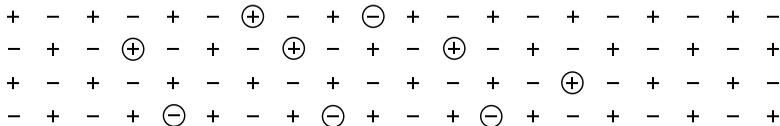


Рис. 179. Инклюзия

Инклюзии можно избежать, подбирая условия осаждения или удаляя мешающие ионы из образца. Процесс «созревания» осадка способствует очищению от инклюдированных ионов. Между осадком и раствором существует равновесие (рис. 180). Ионы с поверхности кристаллов осадка непрерывно переходят в раствор и наоборот. При этом наблюдается так называемая *рекристаллизация*. Самые мелкие кристаллы постепенно растворяются, и ионы, их составляющие, осаждаются на более крупных кристаллах. В ходе этого процесса «лишние» инклюдированные ионы остаются в растворе, и образуется более чистый осадок.

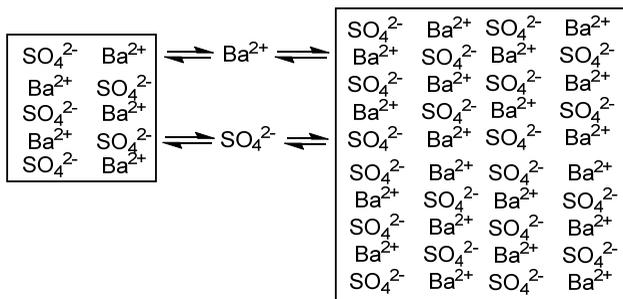


Рис. 180. Равновесие между осадком и раствором для сульфата бария

Окклюзия – это механическое включение маточного раствора внутрь кристалла при быстром росте. Это еще одна причина для того, чтобы тщательно соблюдать условия осаждения для кристаллических осадков. Помимо этого, влияния окклюзии можно избежать, изменяя порядок прибавления реагентов (рис. 181). Если осадитель в недостатке, то в маточном растворе содержится избыток ионов осаждаемого вещества, например, хлорида бария, и в окклюдированных примесях находится хлорид бария, который будет вносить ошибку в определение даже после прокаливания. В то же время обратный порядок смешения реагентов,

когда соль бария прибавляется к избытку осадителя, приведет к образованию кристаллов, загрязненных избытком осадителя. И тут важную роль играет летучесть реагента-осадителя, о которой мы упоминали выше – при прокаливании избыток серной кислоты улетит, и останется чистый сульфат бария. Подобный подход позволяет получить более чистую осажденную форму, но подходит не для всех веществ – ряд осаждаемых форм растворяется в избытке осадителя.

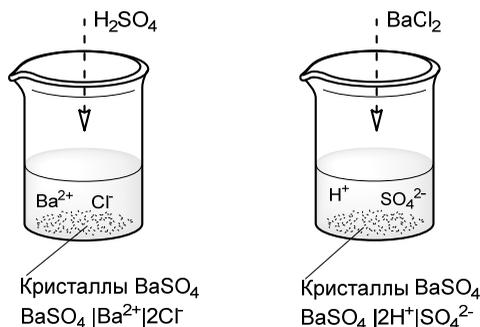


Рис. 181. Влияние порядка смешения реагентов на состав кристаллов

Примеси, адсорбированные на поверхности аморфного осадка, можно удалить отмывкой подходящим растворителем. Однако в случае аморфных осадков возможна *пептизация* – образование коллоидного раствора из осадка, что приводит к потерям вещества и ошибкам определения. К тому же даже малорастворимые осадки могут незначительно растворяться при промывке, поэтому многократная промывка может также привести к потерям из-за растворения осажденной формы.

Гравиметрические формы, используемые для количественного определения веществ, могут быть разными даже для одной методики (Таблица 26). Но в любом случае гравиметрическая форма должна удовлетворять ряду требований и пожеланий. Она должна достаточно легко и однозначно образовываться из осажденной формы – чаще всего при высушивании и прокаливании. Она должна точно соответствовать химической формуле и быть химически устойчивой, то есть не изменяться за счет дополнительного взаимодействия с окружающей средой как минимум в ходе всего анализа. Желательно, чтобы содержание определяемого элемента/вещества в гравиметрической форме было минимально возможным. Это необходимо для повышения чувствительности и/или точности метода – чем больше масса гравиметрической формы по сравнению с определяемым элементом или ионом, тем меньшие его количества можно определять или тем более высокой точности определения достигать.

Таблица 26. Гравиметрические формы для определения кальция методом осаждения оксалата

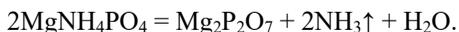
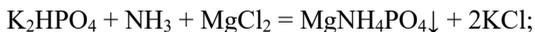
Образующаяся гравиметрическая форма	Температура
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	110 °С
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$	200 °С
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3$	500 °С
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO}$	1000 °С

Если мы рассмотрим гравиметрические формы для кальция в методе осаждения оксалатом (см. Таблица 26), то можно видеть, что оптимальной гравиметрической формой будет $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При его осаждении масса увеличивается в $M(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})/M(\text{Ca}) = 3,65$ раза. При наличии в образце 50 мг кальция масса гравиметрической формы составит 182,5 мг. Если же использовать в качестве гравиметрической формы CaO , то увеличение массы будет всего в $M(\text{CaO})/M(\text{Ca}) = 1,4$ раза, и, соответственно, масса гравиметрической формы будет 70 мг. Если ошибка измерения массы составляет $\pm 0,5$ мг, то погрешность при определении первой массы составит 0,55 %, а второй – 1,43 %, почти в три раза больше. Однако в ряде случаев оказывается необходимо использовать менее удобные гравиметрические формы, чтобы избежать других погрешностей из-за влияния примесей в образце.

Расчеты в гравиметрии

Для расчета в гравиметрии обычно используется так называемый гравиметрический фактор – коэффициент для пересчета массы гравиметрической формы в массу определяемого вещества. В прямом определении это фактически массовая доля определяемого элемента в гравиметрической форме. Например, при определении фосфора осаждением фосфата магния-аммония гравиметрической формой является пирофосфат магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, и гравиметрический фактор

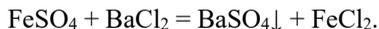
$$F = 2 \cdot M(\text{P})/M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 2 \cdot 30,97/222,55 = 0,2783.$$



При расчете гравиметрического фактора округлять молекулярные массы до целых чисел нельзя.

Не всегда определяемый элемент содержится в гравиметрической форме. Например, при определении сульфата железа (II) гравиметрией прямое осаждение железа в виде, например, гидроксида сопряжено с рядом сложностей – нестабильностью осаждаемой формы, поскольку

гидроксид железа (II) легко окисляется кислородом воздуха, сложностью получения гравиметрической формы по той же причине. Поэтому существенно проще и надежнее осаждают сульфат анион в виде сульфата бария.



В этом случае гравиметрический фактор будет определяться как $M(\text{Fe})/M(\text{BaSO}_4)$.

Таблица 27. Методические погрешности при проведении гравиметрии

	Завышенный результат	Заниженный результат
Природа осадителя	Нелетучий, неспецифический осадитель	Высокая растворимость осаждаемой формы, коллоидообразование
Количество осадителя	Небольшой избыток осадителя – неполное осаждение	Недостаток осадителя Слишком большой избыток осадителя – растворение осадка в избытке осадителя
Осаждение	Соосаждение посторонних ионов	Недостаточное время созревания (кристаллические осадки) Коллоидообразование (аморфные)
Фильтрование		Неправильный выбор фильтра – прохождение частиц осадка через фильтр
Промывание	Промывание нелетучей промывной жидкостью	Избыток промывной жидкости: пептизация аморфного осадка; гидролиз кристаллического Потеря за счет растворимости осадка
Получение гравиметрической формы	Температура прокаливания: получение соединения другого состава, гигроскопичность, поглощение CO_2 из воздуха	Превышение температуры высушивания для осадков органической природы Превышение температуры прокаливания

В общем случае расчет гравиметрического фактора проводится по формуле:

$$F = \frac{a \cdot M_{\text{определяем.вещества}}}{b \cdot M_{\text{гравиметрич.формы}}}$$

Возможные методические погрешности при проведении гравиметрического анализа приведены в табл. Таблица 27.

Титриметрия

Титриметрический метод анализа основан на определении объема раствора реагента известной концентрации, вступающего во взаимодействие с пробой образца. Титриметрия – менее чувствительный метод, чем гравиметрия, и обычно используется для определения веществ при их содержании не менее десятков мг/л.

Раствор реагента называется *титрантом* (рис. 182). Обычно из исследуемого раствора отбирается проба известного объема, которая называется *аликвота*, и в ней определяется содержание вещества.

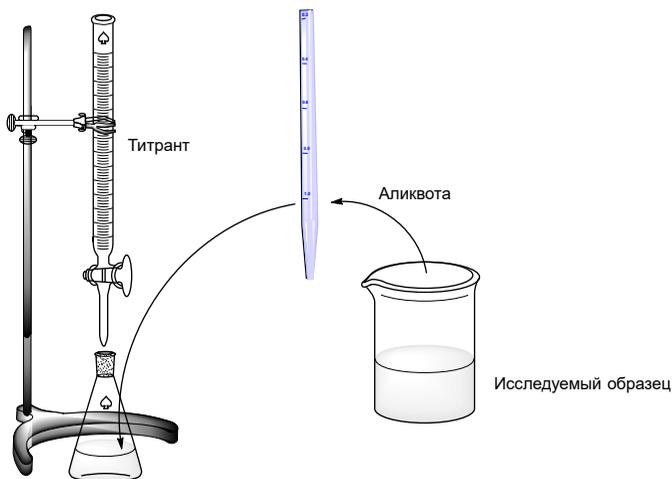


Рис. 182. Титрование

По типам используемых реакций титрование делится на несколько видов (рис. 183). Кисотно-основное титрование основано на реакции нейтрализации и используется для определения кислот и оснований в растворах. В комплексонометрическом в основе лежит реакция образования различных комплексов – оно используется для определения содержания ионов металлов. В осадительном титровании применяются реакции с образованием осадка. Например, аргентометрия используется для определения содержания хлорид-ионов в растворе с помощью раствора нитрата серебра. Окислительно-восстановительное титрование основано на окислительно-восстановительных процессах.

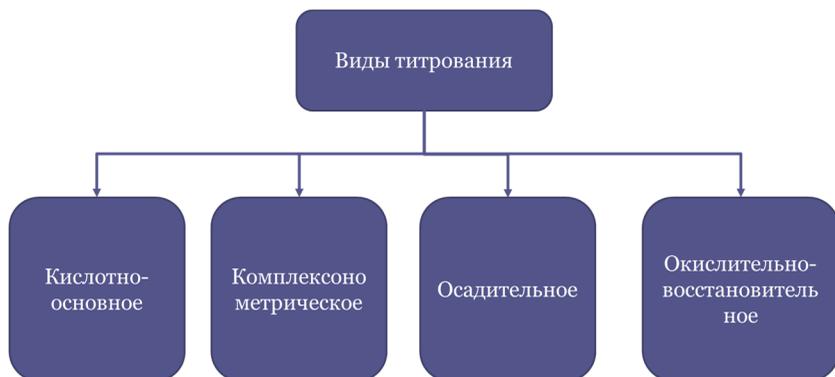


Рис. 183. Виды титрования по типу используемых реакций

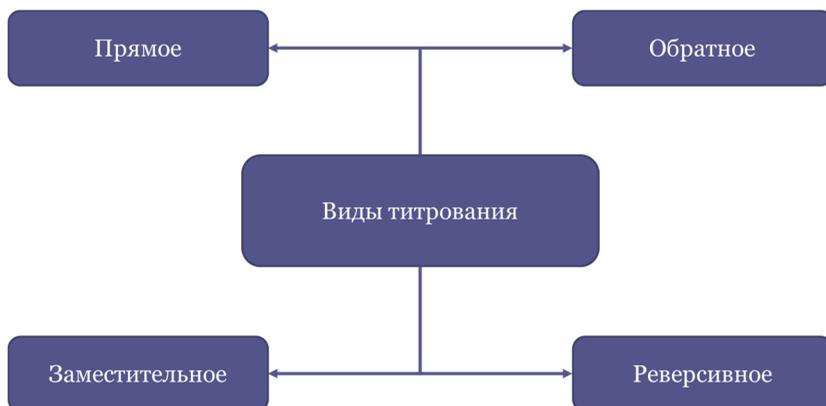


Рис. 184. Методы титрования

По методам титрование можно разделить на прямое, обратное, заместительное и реверсивное (рис. 184).

Основным методом является *прямое титрование*, в котором происходит непосредственное взаимодействие титранта и определяемого вещества. Для использования прямого титрования необходимо, чтобы используемая реакция удовлетворяла ряду условий:

- Реакция взаимодействия титранта и вещества специфична.
- Реакция протекает стехиометрически.
- Реакция протекает достаточно быстро.
- Реакция идет до конца и является необратимой.

Помимо требований к количественному протеканию реакции, важным условием является ее скорость. Если в гравиметрии метод допускал

возможность ожидания полного осаждения, то в титриметрии, которая предполагает дробное добавление реагента, необходимо достаточно быстрое взаимодействие. Самым простым примером прямого титрования является кислотно-основное. Реакция нейтрализации проходит быстро, однозначно и количественно.

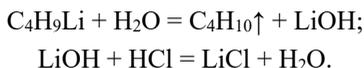
Обратное титрование применяется, когда прямое по каким-то причинам не дает достаточно точного результата. Например, если прямая реакция идет медленно, требует специальных условий или определяемое вещество летуче. В этом случае прямая реакция проводится с избытком вещества, который потом оттитровывается прямым титрованием. Например, так можно определять аммиак в растворе. Аммиак реагирует с точно определенным количеством раствора соляной кислоты. Избыток кислоты после реакции оттитровывается щелочью. Другой вариант обратного титрования – определение глюкозы в растворе. Ее реакция с дихроматом калия идет медленно и требует нагревания. Поэтому сначала проводится реакция глюкозы с избытком дихромата калия. Остаток дихромата после реакции оттитровывается с помощью прямого окислительно-восстановительного титрования, и концентрация глюкозы определяется по разнице.

Заместительное титрование используется в следующих случаях:

- Нет прямой реакции титранта с веществом.
- Реакция титранта с веществом идет неоднозначно или нестехиометрично.
- Определяемое вещество неустойчиво.

В этом случае проводится реакция определяемого вещества с дополнительным реагентом с образованием подходящего продукта, далее следует титрование полученного продукта.

Примером заместительного титрования может служить определение концентрации раствора бутиллития в гексане. Сам по себе бутиллитий очень активен, и впрямую его титровать крайне сложно. Поэтому сначала аликвоту раствора бутиллития обрабатывают водой, а затем титруют образующийся гидроксид лития раствором соляной кислоты.



Надо отметить, что в растворе бутиллития всегда присутствует примесь гидроксида лития, образующаяся при его разложении при стоянии. С помощью описанного метода мы можем определить общее количество гидроксида лития, как уже присутствующего в растворе, так и образующегося при разложении бутиллития в ходе определения (рис. 185). Это будет так называемая общая щелочность.

Непосредственно определить количество бутиллития мы не можем, но оказывается возможным определить количество присутствующего в растворе LiOH. При действии 1,2-дибромэтана бутиллитий реагирует с образованием бромбутана, этена и бромида лития:

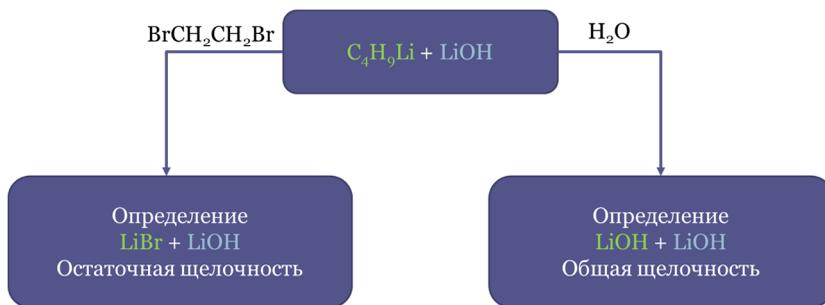


Рис. 185. Определение концентрации бутиллития

В результате единственным основанием в растворе остаётся примесь уже образовавшегося гидроксида лития, и можно определить остаточную щелочность. Разница между этими двумя параметрами и будет соответствовать концентрации чистого бутиллития.

Реверсивное титрование ничем не отличается от прямого, за исключением порядка прибавления реагентов – раствор титранта титруется раствором образца.

Расчеты в титровании

Рассмотрим, как проводятся расчеты в титровании, на примере прямого кислотно-основного титрования. Оно основано на реакции нейтрализации



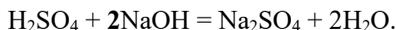
Для выражения концентраций растворов в титриметрии используют молярную концентрацию C – количество вещества в литре раствора. Она обозначается как моль/л или чаще просто большой буквой M после значения: 1,5 моль/л или 1,5 M . В этом случае основное уравнение титриметрии выглядит следующим образом:

$$C_{\text{T}}V_{\text{T}} = C_{\text{a}}V_{\text{a}}.$$

Иначе говоря, концентрация определяемого вещества в аликвоте:

$$C_{\text{a}} = C_{\text{T}} \frac{V_{\text{T}}}{V_{\text{a}}}$$

Это уравнение справедливо для реакции одноосновных кислот – HCl, HNO₃ с одноосновными основаниями – KOH, NaOH. В случае многоосновных кислот или оснований необходимо учитывать стехиометрию взаимодействия. Например, в случае серной кислоты 1 моль серной кислоты реагирует с двумя молями NaOH.



Иначе говоря, при равных концентрациях серной кислоты и гидроксида натрия для нейтрализации одной единицы объема раствора H₂SO₄ потребуется вдвое больший объем раствора NaOH. И основное уравнение титриметрии будет выглядеть как

$$2 \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

Если предположить, что NaOH является титрантом, то концентрация серной кислоты будет определяться по формуле

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = C_{\text{NaOH}} \frac{1/2 \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

Ранее в аналитической химии для того, чтобы избежать введения стехиометрических коэффициентов, широко использовалось понятие *эквивалента*. Для кислотно-основного титрования эквивалент рассчитывается как молярная масса вещества, деленная на основность кислоты или основания. Например, для серной кислоты эквивалент будет равен 98/2 = 49 г/моль. Концентрация, показывающая содержание эквивалентов в литре раствора, называется *нормальностью*. Так, раствор серной кислоты с концентрацией кислоты 1 моль/л будет содержать 1 моль или 98 г кислоты в литре раствора. 98 г серной кислоты соответствует 2 эквивалентам, и нормальность данного раствора будет 2 моль/л или 2 н (2 N).

Разбор задач

Задача 1

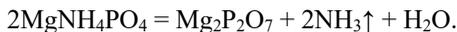
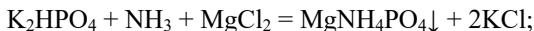
При определении меди в растворе используется осаждение 8-оксихиолята меди (C₉H₆ON)₂Cu. Рассчитайте гравиметрический фактор для данного комплекса.

Молекулярная масса комплекса 351,85 г/моль. Молекулярная масса меди 63,55 г/моль. Молекула комплекса содержит 1 атом меди, значит:

$$F = 63,55/351,85 = 0,1806.$$

Задача 2

Образец массой 0,8220 г растворили и фосфат-ион осадили в виде $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. После фильтрования и промывания осадок прокалили при $1000^\circ C$. Масса полученного осадка $Mg_2P_2O_7$ равна 0,4320 г. Рассчитайте массовую долю фосфора в образце (в %).



Гравиметрический фактор для фосфора

$$F = 2 \cdot M(P) / M(Mg_2P_2O_7) = 2 \cdot 30,97 / 222,55 = 0,2783.$$

Тогда масса фосфора в образце будет

$$0,4320 \cdot 0,2783 = 0,1202 \text{ г,}$$

а массовая доля фосфора в образце

$$0,1202 / 0,8220 \cdot 100 \% = 14,62 \%.$$

Задача 3

Рассчитайте массовую долю $Ba(OH)_2$ в 0,05 М растворе. Плотность раствора считайте равной 1 г/мл.

Возьмем 1 л раствора. В этом объеме раствора будет содержаться 0,05 моль $Ba(OH)_2$ или $0,05 \cdot 171 = 8,55$ г. Масса 1 л раствора – 1000 г, тогда массовая доля будет $8,55 / 1000 \cdot 100 \% = 0,855 \%$.

Задача 4

На нейтрализацию 10 мл раствора NaOH было потрачено 13,5 мл 0,075 М раствора серной кислоты. Рассчитайте концентрацию раствора NaOH.

$$2 \cdot C_{H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}$$

Значит, для расчета концентрации NaOH формула будет выглядеть как

$$C_{NaOH} = \frac{2 \cdot V_{H_2SO_4}}{V_{NaOH}} \cdot C_{H_2SO_4}$$

Подставляем значения объемов и получаем

$$C_{NaOH} = 0,075 \cdot (2 \cdot 13,5 / 10) = 0,20 \text{ моль/л.}$$

Задания

№ 1. При определении Fe^{3+} осаждаемой формой будет Fe_2O_3 . Рассчитайте гравиметрический фактор для данного метода.

№ 2. Образец массой 1,2025 г обработали нитратом свинца и отделили осадок сульфата свинца. Масса осадка после высушивания составила 0,2292 г. Определите массовую долю свинца в образце.

№ 3. Кристаллогидрат нитрата цинка массой 0,7445 г обработали карбонатом натрия и после прокаливания был получен оксид цинка массой 0,2317 г. Сколько молекул воды содержит кристаллогидрат?

№ 4. Массовая доля фосфорной кислоты в растворе 0,245%. Рассчитайте молярную концентрацию кислоты в растворе.

№ 5. 5 мл раствора серной кислоты нейтрализуются 7,3 мл 0,12 М раствора NaOH . Определите концентрацию серной кислоты.

№ 6. Образец массой 2,0000 г разделили на две одинаковых части. В первой осадили хлор в виде хлорида серебра. Масса осадка после высушивания составила 0,1880 г. Вторую часть растворили в 100 мл воды. Аликвота 10 мл этого раствора может быть оттитрована 13,1 мл 0,01 М раствора AgNO_3 . Рассчитайте массовую долю хлорида в образце при определении каждым методом.

Кислотно-основное титрование

Поскольку титрование предполагает взаимодействие растворов титранта и исследуемого вещества в объемах, соответствующих их концентрациям, то ключевым моментом при титровании является определение *точки эквивалентности*, которая соответствует такому добавленному объему титранта, при котором все определяемое вещество уже прореагировало и в то же время в растворе отсутствует избыток титранта.

Поскольку при кислотно-основном титровании происходит реакция нейтрализации, то в его ходе меняется кислотность среды, и, соответственно, концентрация ионов H^+ или OH^- . Эти концентрации меняются в очень широком диапазоне – от нескольких моль/л до величин порядка 10^{-14} моль/л, поэтому для характеристики кислотности обычно используют водородный показатель $pH = -\lg C(H^+)$. В чистой воде $pH = 7$, в кислотах $pH < 7$, в щелочах $pH > 7$.

Кривая титрования

Если мы рассмотрим, как меняется pH раствора кислоты при постепенном добавлении раствора щелочи к раствору кислоты, то увидим, что график представляет собой так называемую S-образную кривую (рис. 186).

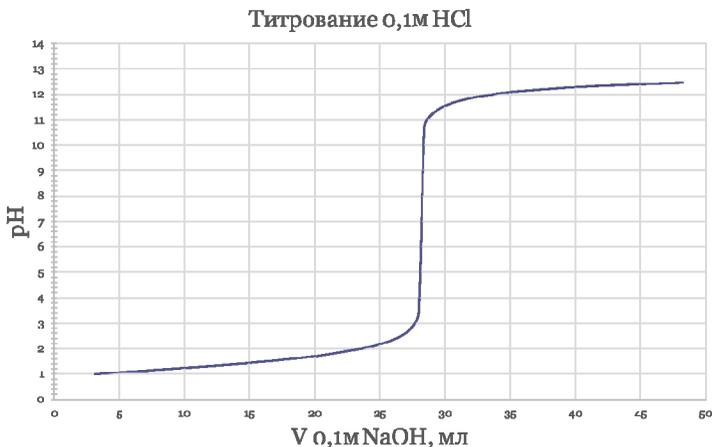


Рис. 186. Кривая титрования раствора HCl раствором NaOH

Как можно видеть, вначале кислотность раствора меняется слабо, и только около точки эквивалентности, где в растворе осталось лишь незначительное количество кислоты, происходит резкое изменение значения рН и быстрый переход из кислой в щелочную среду. Существенно лучше точка эквивалентности будет видна, если построить зависимость не абсолютного значения рН, а его изменения (рис. 187). В этом случае достижение эквивалентности будет выглядеть как резкий выброс на графике изменения значений рН – зеленая линия на рис. 187. Вершина пика в данном случае соответствует точке эквивалентности.

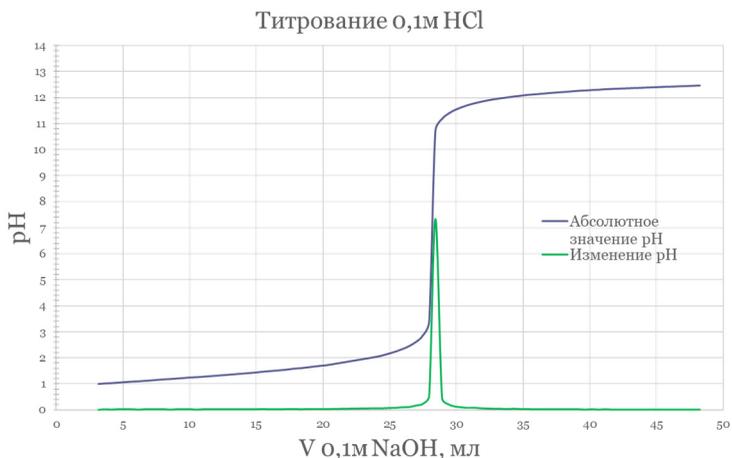


Рис. 187. Сравнение графиков абсолютного значения и изменения рН

Поскольку сама по себе реакция нейтрализации не сопровождается никакими визуальными признаками, то для фиксации перехода из кислой среды в щелочную или наоборот используют специальные вещества – *индикаторы*. В общем случае индикатором называют вещество, меняющее цвет или дающее другой выраженный визуальный признак в присутствии каких-то частиц. В случае кислотно-основного титрования это ионы H^+ в кислой среде или OH^- в щелочной (рис. 188).

Кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые кислоты и основания, и изменение цвета происходит за счет кислотно-основных взаимодействий.

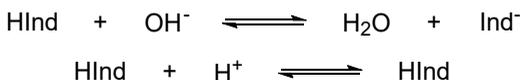




Рис. 188. Индикатор тимоловый синий в растворе кислоты, в воде и в растворе щелочи

Этот переход происходит в определенном диапазоне концентраций ионов H^+ , или в определенном диапазоне значений pH, который называется диапазоном pH перехода индикатора. Например, вышеупомянутый (см. рис. 188) тимоловый синий имеет два перехода – один в кислой среде от красно-фиолетового к желтому при pH 1,2–2,5, а второй в щелочной – от желтого к синему при pH 8,0–9,6. Широко распространенный индикатор метиловый оранжевый имеет лишь один переход от красного к желтому при pH 3,1–4,4.

Выбор индикатора может оказывать существенное влияние на точность титрования. На рис. 189 области перехода индикаторов наложены на кривую титрования.

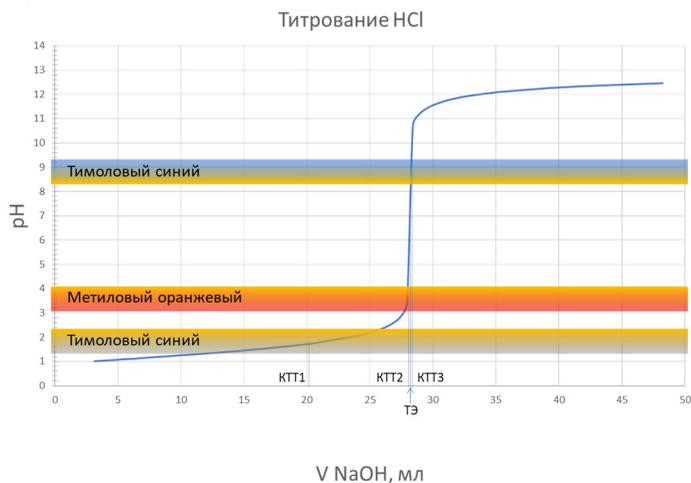


Рис. 189. Области перехода разных индикаторов

С помощью индикатора определяется так называемая *конечная точка титрования*, которая соответствует объему титранта, добавленного до момента перехода цвета индикатора. Можно видеть, что первая область перехода тимолового синего, из красно-фиолетового в оранжево-желтый, не подходит для титрования сильной кислоты сильной щелочью. По кривой титрования (см. рис. 189) видно, что этот переход завершается еще до того, как вся кислота оттитрована. В результате конечная точка титрования, определенная по этому индикатору (КТТ1), очень далека от точки эквивалентности (ТЭ), и использование этого перехода даст значительную ошибку в определении концентрации кислоты – титрование будет закончено, когда в растворе остается значительное количество непрореагировавшей кислоты.

В то же время определение конца титрования с использованием метилового оранжевого (КТТ2), рН перехода которого находится существенно ближе к рН точки эквивалентности, даст существенно более точный результат. Если рассмотреть второй цветовой переход тимолового синего (желтый → синий), то он уже находится близко к середине скачка (КТТ3). Таким образом, для повышения точности определения кислоты в присутствии тимолового синего необходимо проводить титрование до второго перехода, а не до первого. Ошибка титрования, связанная с различием рН перехода индикатора и точки эквивалентности при титровании, присутствует всегда. Она называется *индикаторной ошибкой*, но ее можно минимизировать, подбирая правильный индикатор с рН перехода, максимально близким к ТЭ.

Другим источником ошибок при титровании является неточное определение конечной точки титрования. Необходимо заканчивать титрование тогда, когда окраска индикатора соответствует эквивалентному отношению титранта и титруемого вещества. Для повышения точности титрования необходимо очень тщательно отслеживать цветовой переход индикатора, чтобы не добавить избыток реагента. Поэтому титрование часто проводится с так называемым *свидетелем* – раствором индикатора в аналогичном титруемому раствору объеме дистиллированной воды, к которому добавлена 1 капля раствора титранта. Это делается для того, чтобы иметь возможность сравнивать цвет индикатора при титровании с тем, который возникает в правильно оттитрованном растворе. Для улучшения видимости цвета титрование проводят на контрастном одноцветном фоне, обычно белом (Рис. 190).

Определение значения объема в мерной посуде – мерных колбах, бюретках, пипетках – проводится по нижней части мениска столба жидкости (рис. 191). При этом глаз должен находиться на уровне жидкости, обратное может привести к заметным ошибкам в определении значения объема

(рис. 192). Титрование обязательно производится при перемешивании раствора.



Рис. 190. Титрование раствора кислоты щелочью в присутствии фенолфталеина. Слева направо недотитрованный раствор, раствор в точке эквивалентности, перетитрованный раствор (<https://edu.rsc.org/ideas/5-ways-to-explain-titration/4012500.article>)

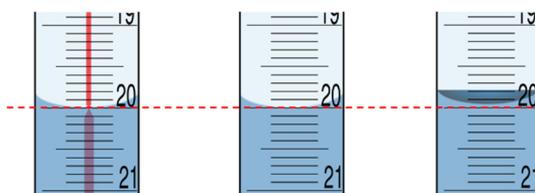


Рис. 191. Определение значения объема в бюретке <https://un-terrachten.zum.de/wiki/Datei:Meniskus-verschiedene-Varianten.svg>

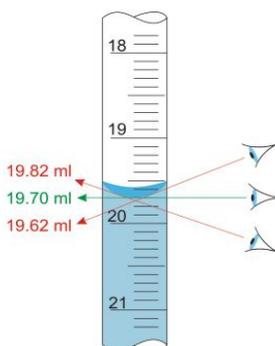


Рис. 192. Правильное считывание значения объема жидкости (https://studopedia.ru/9_30493_piknometricheskij-metod-izmereniya-mineralogicheskoy-plotnosti.html)

В качестве своеобразной точки отсчета в титровании используют *стандартные растворы*. Это растворы реагентов с заведомо известной концентрацией, которые можно достаточно легко приготовить. Стандартные растворы делят на первичные стандарты и оттитрованные растворы или вторичные стандарты.

Первичные стандарты могут быть приготовлены двумя путями. Во-первых, их можно приготовить из точных навесок некоторых веществ. Они должны удовлетворять определенному набору требований:

1. Вещество должно легко получаться в химически чистом виде, иметь состав, который точно соответствует химической формуле;

2. Вещество должно быть стойким при хранении как в сухом виде, так и в растворе;

3. Вещество должно хорошо растворяться в воде (или в другом растворителе, в котором проводится титрование);

4. Вещество должно иметь, по возможности, большую молярную массу, что уменьшает ошибки при его взвешивании.

То есть необходимо иметь возможность без применения сложных методик очистить вещество от примесей и получить его в стабильной форме, которая не меняется при хранении вещества. Например, если вещество представляет собой кристаллогидрат, он не должен выветриваться на воздухе и не должен быть гигроскопичным. Если же вещество в безводной форме, то она должна легко получаться и храниться. Раствор первичного стандарта должен также быть стабилен, существовать без протекания гидролиза, окисления, поглощения углекислого газа. Не для каждой реакции титрования возможно подобрать первичный стандарт, соответствующий всем требованиям, но в случае кислотно-основного титрования существует несколько первичных стандартов, подходящих по всем критериям (Таблица 28).

Таблица 28. Первичные стандарты в кислотно-основном титровании

Титруемый раствор	Первичный стандарт
HCl, H ₂ SO ₄	Натрия тетраборат Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O Натрия карбонат Na ₂ CO ₃
NaOH, KOH	Калия гидрофталат KHC ₈ H ₄ O ₄ Щавелевая кислота H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O Бензойная кислота C ₆ H ₅ COOH

Часто для приготовления растворов первичных стандартов используются специальные промышленные готовые образцы – так называемые фиксаналы или норма-дозы. Это запаянные ампулы, содержащие нужную массу вещества или объем раствора, необходимый для приготовления первичного стандарта строго определенной концентрации, обычно 0,1 М. В

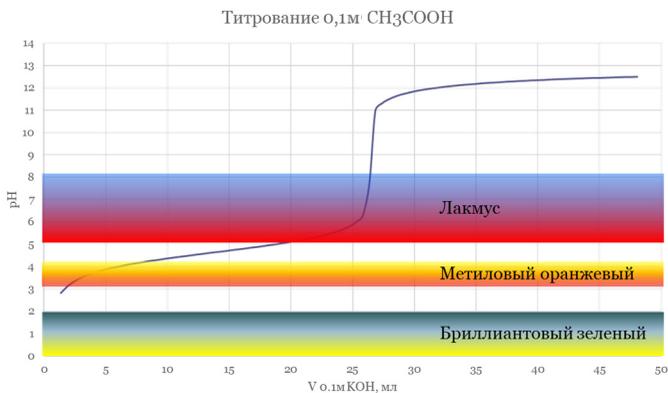
этом случае в качестве первичных стандартов могут использоваться и другие вещества – серная, соляная и азотная кислоты, гидроксиды калия и натрия. Однако использование оснований в качестве первичных стандартов сопряжено с определенными сложностями – они поглощают углекислый газ из воздуха, и эти стандартные растворы необходимо хранить без доступа воздуха во избежание изменения концентрации. Чаще их используют в качестве вторичных стандартов.

Вторичный стандарт или титрованный раствор представляет собой раствор титранта, концентрация которого определяется не точной навеской при приготовлении, а при титровании с помощью раствора первичного стандарта. В этом случае навеска вещества или объем жидкости для приготовления раствора берется приблизительно, а точная концентрация или титр раствора определяется стандартизацией по первичному стандарту. Этот прием используется для верификации титра неустойчивых растворов титрантов. Например, с помощью стандартизации по HCl можно проверять концентрацию раствора KOH перед определением, требующим высокой точности.

Титрование обязательно проводится несколько раз до получения трех последовательных сходящихся результатов. Сходящимися считаются результаты, которые отличаются друг от друга не более чем на цену деления бюретки. То есть, если цена деления бюретки 0,1 мл, то объемы титранта 10,4, 10,3, 10,5 – сходящиеся результаты, а 10,2, 10,3, 10,5 – нет. Полученные результаты усредняются, и титр раствора определяется по вышеупомянутой формуле $C_a V_a = C_T V_T$ с учетом стехиометрии реакции.

Разбор задач

Задача 1



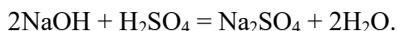
Кислотно-основное титрование

Проанализируйте кривую титрования уксусной кислоты гидроксидом калия. Какой индикатор подойдет для этого титрования?

В область скачка попадает только диапазон перехода лакмуса. Диапазон перехода бриллиантового зеленого вообще находится вне диапазона кислотности данной системы, метиловый оранжевый имеет переход задолго до точки эквивалентности.

Задача 2

При титровании 25,0 мл аликвоты H_2SO_4 гидроксидом натрия средний объем затраченного титранта составил 23,1 мл. $C(NaOH) = 0,102$ М. Найдите концентрацию раствора серной кислоты.



Составим таблицу по данным условий задачи и уравнения реакции:

	NaOH	H_2SO_4
С, моль/л	0,102	
V, мл	23,1	25,0
n, моль		
Мольное соотношение	2	1

Рассчитаем недостающие величины:

	NaOH		H_2SO_4
С, моль/л	0,102		0,047
V, мл	23,1		25,0
v, моль	$2,36 \cdot 10^{-3}$	$\times 0,5$	$1,18 \cdot 10^{-3}$
Мольное соотношение	2	$\times 0,5$	1

$$C(H_2SO_4) = 0,047 \text{ М.}$$

Задача 3

Навеска 2,2 г NaOH была растворена в 1000 мл воды и оттитрована стандартным раствором $H_2C_2O_4$. На 20 мл раствора NaOH ушло 10,8 мл 0,05 М раствора $H_2C_2O_4$. Рассчитайте титр раствора NaOH. На нейтрализацию аликвоты образца соляной кислоты объемом 30 мл ушло 41,2 мл раствора NaOH. Рассчитайте массовую долю кислоты в растворе.

Примерная концентрация NaOH

$$C = (2,2/40)/1 \text{ л} = 0,055 \text{ М.}$$

NaOH – основание с одной OH-группой, значит, реагирует с двухосновной щавелевой кислотой в отношении 2 : 1.

$$C(\text{NaOH}) = 2C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/V(\text{NaOH}) = 2 \cdot 0,05 \cdot 10,8/20 = 0,054 \text{ М.}$$

Аналогично рассчитаем концентрацию раствора HCl.

$$C(\text{HCl}) = C(\text{NaOH})V(\text{NaOH})/V(\text{HCl}) = 0,054 \cdot 41,2/30 = 0,074 \text{ М.}$$

При такой концентрации плотность раствора можно принять равной 1. Возьмем 1 л раствора, в нем содержится 0,074 моль или 2,70 г HCl. Масса раствора 1000 г, массовая доля HCl

$$\omega = (2,70/1000) \cdot 100 \% = 0,27 \%.$$

Задача 4

При титровании 15,0 мл раствора KOH 0,100 М раствором HNO₃ получены следующие результаты: 21,3; 21,6; 21,3; 21,7; 21,8; 21,6 мл титранта. Рассчитайте титр раствора KOH.

Три последовательных сходящихся результата: 21,7; 21,8; 21,6. Усредняем:

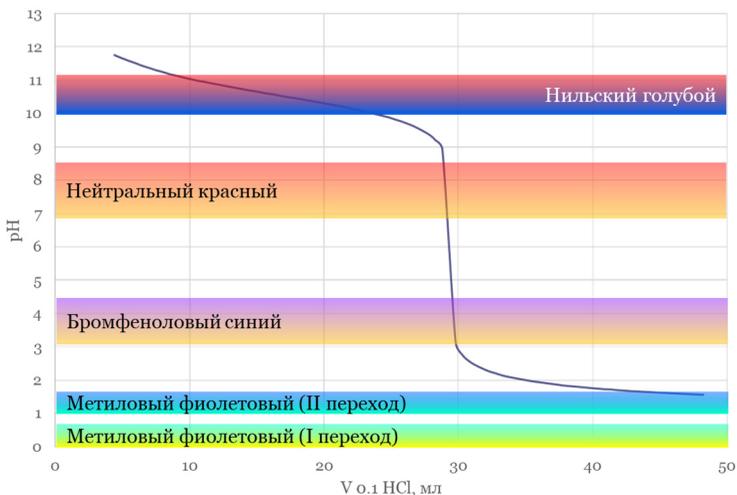
$$(21,7 + 21,8 + 21,6)/3 = 21,7 \text{ мл;}$$

$$C(\text{KOH}) = 0,1 \cdot 21,7/15,0 = 0,145 \text{ М.}$$

Задания

№ 1. Выберите те индикаторы, которые можно использовать при титровании этиламина соляной кислотой.

Титрование 0,1м раствора этиламина



- а) Метилловый фиолетовый (I переход)
- б) Метилловый фиолетовый (II переход)
- в) Нейтральный красный
- г) Нильский голубой
- д) Метилловый фиолетовый (оба перехода)
- е) Бромфеноловый синий

№ 2. Образец, содержащий хлорид бария, массой 2,1598 г растворили в 250 мл дистиллированной воды и обработали 250 мл 0,05 М H_2SO_4 . Осадок BaSO_4 после высушивания имеет массу 0,4665 г. Аликвоту раствора после осаждения объемом 10,0 мл оттитровали 0,011 М раствором NaOH . Какой объем раствора NaOH был израсходован на титрование?

№ 3. При титровании 15,0 мл аликвоты KOH 0,0605 М раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ средний объем затраченного титранта составил 19,5 мл. Рассчитайте массовую долю KOH в растворе.

№ 4. При титровании 20,0 мл аликвот раствора уксусной кислоты 0,115 М раствором NaOH были получены следующие результаты: 16,5; 16,8; 16,3; 16,4; 16,4 мл раствора титранта. Рассчитайте титр раствора уксусной кислоты.

Практическая работа

Приборы и материалы: стандартный 0,1 М раствор HCl , раствор щелочи с концентрацией $\sim 0,1$ М, раствор HNO_3 неизвестной концентрации. Раствор метилового оранжевого. Бюретка, пипетка Мора объемом 10 мл, груша, плоскодонные колбы объемом 100 мл, воронка.

Ход работы

Подготовьте бюретку к работе. Закрепите ее в штативе строго вертикально и заполните через воронку стандартным раствором HCl . Сливая раствор, добейтесь того, чтобы носик бюретки был полностью заполнен раствором. Долейте стандартный раствор немного выше нулевой метки в бюретке и уберите воронку. Важно: на стенках бюретки не должно быть капель раствора! Слейте избыток раствора до нулевой метки. Объем жидкости определяется по нижней границе мениска, когда уровень жидкости находится на уровне глаз.

Отберите аликвоту раствора щелочи объемом 10 мл с помощью пипетки Мора и груши и перенесите в колбу для титрования. Важно: пипетка рассчитана на свободное выливание раствора – при ее калибровке учитывается то, что часть раствора остается в носике. Этот остаток нельзя вытряхивать, выдувать или еще как-то переносить в колбу – это приведет к ошибке в измерении объема аликвоты). В такую же колбу добавьте

10 мл дистиллированной воды. В каждую колбу добавьте 1–2 капли раствора метилового оранжевого. В колбу с дистиллированной водой добавьте 1 каплю (не более!) титранта. Эта колба будет свидетелем – так должен выглядеть правильно оттитрованный раствор.

Запишите положение уровня титранта в бюретке. Положите белый лист бумаги и на его фоне прибавляйте по каплям к раствору щелочи титрант, обязательно перемешивая раствор после каждой порции титранта. Окончание титрования определяется по изменению цвета раствора (сравниваем со свидетелем). Запишите положение уровня титранта в бюретке по окончании титрования. Повторите титрование до получения трех сходящихся результатов и рассчитайте концентрацию раствора щелочи. Важно: после каждого титрования колба промывается дистиллированной водой.

Контрольная задача

Используя в качестве титранта раствор щелочи с найденной вами концентрацией, определите концентрацию выданного вам раствора азотной кислоты. Важно: при смене титранта бюретка промывается дистиллированной водой, затем раствором титранта, после чего подготавливается к работе обычным образом.

Другие виды титрования

Помимо реакции нейтрализации, в титровании могут использоваться и другие реакции. Основные требования к ним не меняются – это должны быть реакции, проходящие строго в соответствии с записанными для них уравнениями, но другие типы реакций позволяют определять такие вещества, которые недоступны для кислотно-основного титрования.

Окислительно-восстановительное титрование

Окислительно-восстановительные процессы можно использовать в титровании несколькими путями (рис. 193).

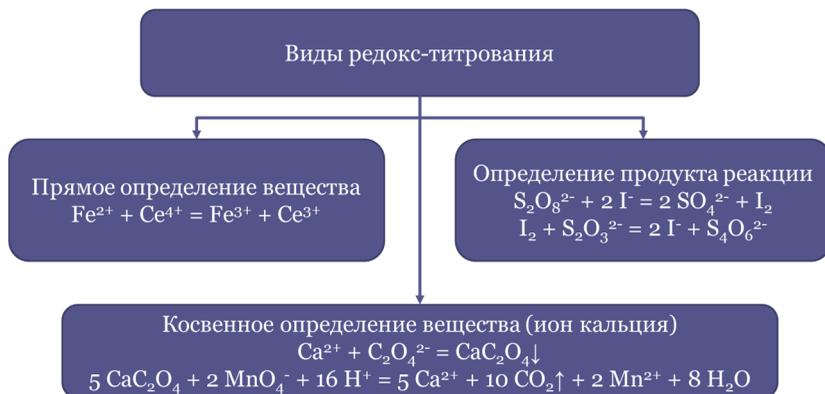
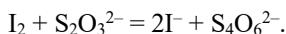
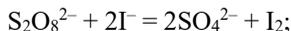


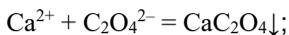
Рис. 193. Виды окислительно-восстановительного титрования (редокс-титрования)

В окислительно-восстановительном титровании может происходить прямое определение вещества, когда оно взаимодействует непосредственно с титрантом. Так можно определять, например, содержание ионов Fe^{2+} в растворе, оттитровывая их окислителем – солями Ce^{4+} или перманганатом калия.

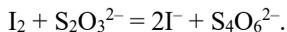
Не всегда прямая реакция подходит для титриметрии, она может идти медленно или не иметь четко выраженной точки эквивалентности. В этом случае используют косвенные методы. Например, концентрацию персульфата в растворе можно определить косвенно, оттитровывая иод, образующийся при окислении иодид-иона персульфатом калия.



В ряде случаев с помощью редокс-титрования можно определять ионы, которые не являются активными окислителями или восстановителями, например, ионы кальция. Кальций в растворе можно определять и с помощью гравиметрии, осаждая в виде оксалата кальция. Но в то же время оксалат кальция содержит в своем составе восстановитель – оксалат-анион. И, отмыв осадок от избытка осадителя, можно оттитровать его перманганатом калия в кислой среде.



Аналогично можно определять содержание кислот в растворе, если кислотное-основное титрование по каким-то причинам провести невозможно. Например, иодат-анион реагирует с иодидом только в присутствии кислот, и реакция является стехиометричной. В результате можно определить концентрацию кислоты в растворе, оттитровывая образующийся в ходе данной реакции иод.



К достоинствам окислительно-восстановительного титрования можно отнести в первую очередь широкий спектр определяемых веществ. Поскольку многие окислители и некоторые восстановители окрашены, то зачастую возможно проведение титрования без использования индикатора. При подборе условий и титрантов в ряде случаев оказывается возможным определять концентрации компонентов без выделения в двух, а иногда и трехкомпонентных системах. Большой набор приемов, используемых в окислительно-восстановительном титровании, позволяет также применять этот метод для определения ионов, не проявляющих окислительно-восстановительных свойств.

В качестве титрантов в данном виде титрования используются как окислители, так и восстановители.

Чаще всего в качестве окислительного титранта используется перманганат калия. Он может применяться как в кислой, так и в нейтральной и щелочной средах. Он является одним из самых сильных окислителей, причем его сила зависит от кислотности раствора – при переходе от кислой к щелочной среде его сила падает. Раствор перманганата калия имеет интенсивный ярко-фиолетовый цвет, и при использовании его в качестве титранта возможно проведение титрования без индикатора. С помощью перманганата калия можно проводить определение и неорганических восстановителей, и органических веществ. Основным недостатком является нестойкость стандартного раствора перманганата. Перманганат калия, будучи сильным окислителем, медленно окисляет воду.



Реакция ускоряется на свету, поэтому стандартный раствор перманганата калия хранят в темной посуде и перед использованием устанавливают его титр по стандартным растворам щавелевой кислоты или соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.

Иод сам по себе плохо растворим в воде, поэтому при титровании используется раствор иода в иодиде калия, соответствующий соединению KI_3 . Основным реагентом в иодометрии является тиосульфат натрия. Протекающая реакция:



В иодометрии могут использоваться как визуальные – по цвету раствора – методы определения конечной точки титрования, так и с помощью индикаторов. В качестве индикатора чаще всего используется крахмал.

Соединения хрома (VI) также достаточно широко применяются как окислители в окислительно-восстановительном титровании. Одним из достоинств дихромата калия является высокая его стабильность при хранении – он не гигроскопичен и имеет строго определенную формулу, что позволяет его использовать как первичный стандарт. Титрование этими соединениями проводится в кислой среде. При титровании дихроматом калия происходит ярко выраженный цветовой переход от оранжевого ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) к зеленому (Cr^{3+}), так что это титрование можно проводить без индикатора.

Еще одним важным титрантом-окислителем являются соли Ce(IV) – комплексные соли гексанитроцерат (IV) и трисульфоцерат (IV) аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$. Соли Ce(IV) устойчивы и могут использоваться как первичные стандарты. Они имеют достаточно бледную окраску, и титрование проводится только в присутствии индикаторов.

В качестве восстановителей чаще всего используются соли Fe^{2+} , а именно соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. В растворе соли Fe^{2+} медленно окисляются кислородом воздуха с образованием соединений Fe^{3+} , и, хотя из них можно приготовить стандартные растворы, они требуют установки титра перед работой даже при хранении без доступа воздуха. Титрование ведется в присутствии индикатора из-за достаточно бледной окраски солей железа в обеих степенях окисления.

В качестве восстановителей также можно использовать аскорбиновую кислоту, тиосульфат натрия, а также соединения некоторых металлов в низших степенях окисления – Cr(II) , Ti(III) . Последние используются для определения многих высокозарядных ионов и ионов благородных металлов – Au(III) , Pt(IV) , а также органических окислителей – нитросоединений, хинонов и других. Соединения Cr(II) и Ti(III) очень легко окисляются кислородом воздуха и не только должны храниться в инертной атмосфере, но и титрование должно проводиться в атмосфере инертного газа.

В качестве индикаторов при окислительно-восстановительном титровании могут использоваться как специфические реагенты, взаимодействующие с окисленной или восстановленной формой с образованием или исчезновением окраски (крахмал для иода, SCN^- для ионов Fe^{3+}), так и вещества, имеющие разный цвет в присутствии окислителя и восстановителя. Например, комплекс ионов железа с фенантролином – ферроин – в присутствии восстановителей имеет красный цвет, а в присутствии окислителей – голубой за счет окисления-восстановления иона железа.

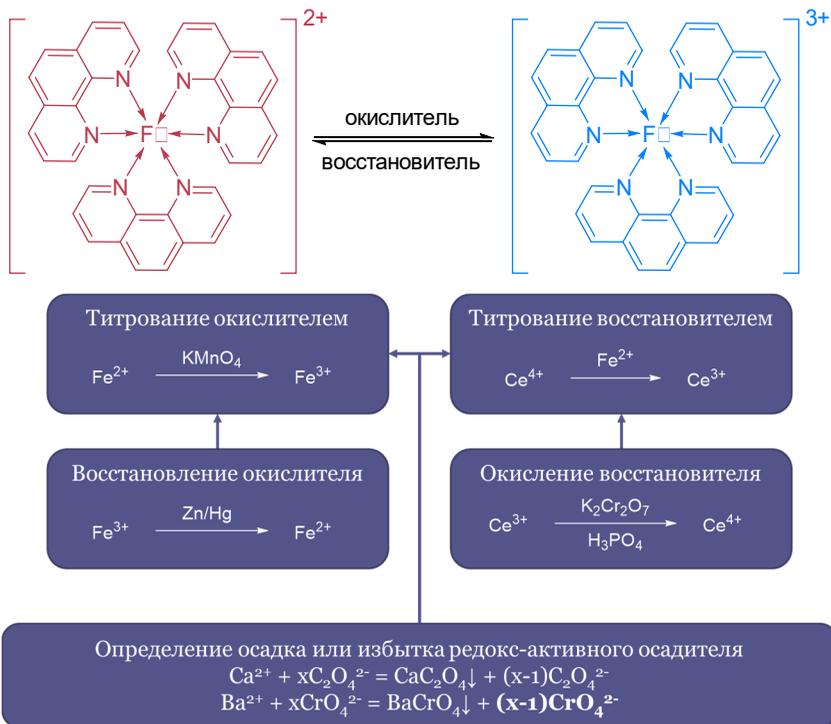


Рис. 194. Примеры окислительно-восстановительного титрования

Помимо прямого титрования (рис. 194) в редокс-титровании часто применяется перевод определяемого иона в восстановленную или окисленную форму. Например, для определения ионов железа (III) в воде их часто восстанавливают до $\text{Fe}(\text{II})$, например, цинком в кислой среде или амальгамой цинка, и титруют перманганатом калия. И наоборот, восстановитель часто окисляют и определяют в окисленной форме. Это может использоваться как для прямого определения ионов, так и для

обратного или заместительного титрования. Например, ионы бария в растворе можно определить с использованием следующей методики: ионы бария осаждают точно известным количеством раствора хромата, и избыток несвязанных ионов хромата оттитровывают. Концентрацию ионов бария определяют по разнице.

Красный фосфор в образце можно определить аналогичным образом – образец обрабатывается заведомым избытком стандартного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$.

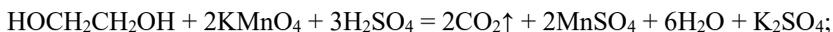


Избыток ионов $\text{Ce}(\text{IV})$ оттитровывается солью Мора.

Ранее мы говорили, что окислительная сила перманганата калия сильно зависит от среды раствора. В нейтральной среде оксалаты не окисляются перманганатом, в отличие от спиртов и оксокарбоновых кислот. И в смеси оксалата калия и этиленгликоля в нейтральной среде будет реагировать только этиленгликоль.



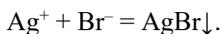
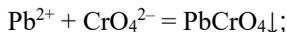
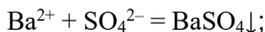
Тогда как в кислой среде оба этих вещества будут окисляться до CO_2 .



Ионы железа (III) в воде можно определять и прямым методом – титрованием аскорбиновой кислотой в присутствии роданид-ионов как индикатора. В точке эквивалентности раствор будет обесцвечиваться.

Осадительное титрование

При титровании не обязательно требуется, чтобы образец сохранял свою гомогенность. Осадительное титрование основано на том, что продукт реакции выделяется из раствора в осадок. Чаще всего оно используется для определения анионов, дающих осадки с ионами Ag^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , таких как сульфаты, фосфаты, галогениды, роданиды, хроматы и другие. Также возможно определение катионов, дающих осадки с этими анионами.



Одним из вопросов, возникающих при осадительном титровании, является определение конечной точки титрования. Одним из широко используемых видов осадительного титрования является аргентометрия – титрование солями серебра. При титровании бромид-ионов в точке эквивалентности происходит коагуляция AgBr , придающего раствору мутность, и

он становится прозрачным. Это называется методом просветления. Но уже для хлоридов этот метод подходит плохо, поскольку AgCl образует более устойчивые взвеси, и возможны значительные ошибки при определении конечной точки титрования. Поэтому сейчас этот метод практически не применяется, а используется индикатор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Дихромат серебра $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ имеет большую растворимость, чем галогениды серебра, и в присутствии галогенид-ионов выпадает белый или светло-желтый осадок галогенида серебра. Однако, когда галогенид-ион оттитрован, избыток ионов Ag^+ образует интенсивно окрашенный красно-коричневый осадок дихромата серебра (рис. 195), хорошо заметный на фоне галогенида.

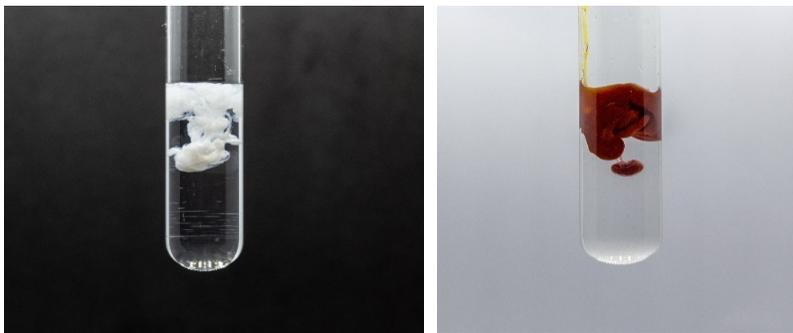
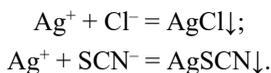


Рис. 195. Осадки AgCl и $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

В случае роданид-анионов в качестве индикатора можно использовать соли Fe(III) . Они образуют с роданид-анионом ярко окрашенный красный комплекс, и при титровании роданид-ионов нитратом серебра в точке эквивалентности окраска комплекса будет исчезать, а в случае обратного процесса появляться.

Один из примеров применения осадительного титрования – определение хлорид-ионов в питьевой воде. Содержание хлоридов в воде достаточно низкое, поэтому прямое титрование неудобно и будет давать существенные ошибки при определении. Чаще применяют обратное титрование – к аликвоте воды добавляют избыток стандартного раствора AgNO_3 , а затем оттитровывают избыток ионов серебра роданидом аммония или калия в присутствии Fe^{3+} в качестве индикатора.



Комплексонометрическое титрование

В основе этого титрования лежит реакция образования прочных комплексов катионов металлов с органическими реагентами – комплексонами. Эти реагенты дают прочные растворимые комплексы в том числе и с ионами щелочноземельных металлов, как правило, не образующими устойчивых комплексов с другими лигандами. Это достигается тем, что молекула комплексона имеет несколько атомов, способных образовывать координационные связи с атомом металла.

Один из наиболее широко используемых комплексонов – этилендиаминтетрауксусная кислота ($\text{HOOCCH}_2\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_2\text{COOH)}_2$ – ЭДТУ или H_4Y . На практике она чаще всего применяется в виде динатриевой соли – Na-ЭДТА , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ или трилон Б. Эта кислота образует со многими ионами металлов очень устойчивые комплексные соли (рис. 196), причем иногда они настолько прочные, что доказать присутствие в растворе данного катиона металла обычными качественными реакциями после образования комплекса невозможно.

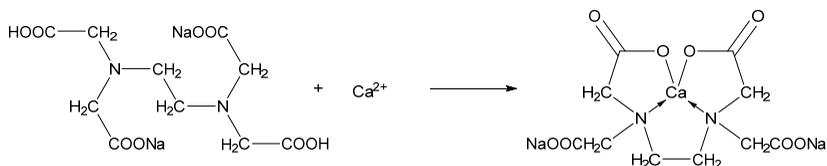


Рис. 196. Образование комплексной соли кальция с ЭДТА

Прямое комплексонометрическое титрование позволяет определять в растворе большой набор различных катионов металлов. Для определения точки эквивалентности используются металлоиндикаторы – вещества, обратимо образующие комплексы с ионом определяемого металла и меняющие при этом цвет. Например, органический краситель эриохром черный Т (рис. 197) сам по себе окрашен в синий цвет, но в нейтральной и щелочной среде способен образовывать красные комплексы с рядом металлов – Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} и другими.

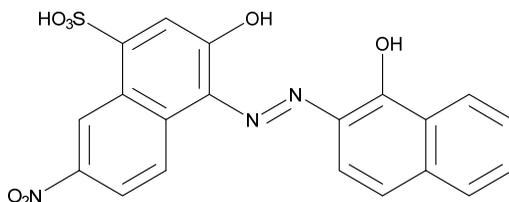
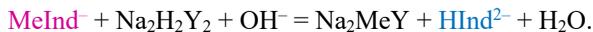
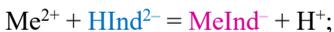


Рис. 197. Эриохром черный Т, H_3Ind

При титровании соли металла с использованием трилона Б в присутствии данного индикатора в конечной точке титрования происходит разрушение красного комплекса индикатора с металлом, и цвет раствора меняется на синий.



Комплексонометрическое титрование часто используется для определения содержания ионов металлов в природных образцах. Хотя оно имеет меньшую точность, чем гравиметрия, зато позволяет проводить анализы существенно быстрее и проще. Одним из примеров применения такого титрования является определение жесткости воды.

Жесткость воды – это параметр, характеризующий совокупное содержание ионов кальция и магния в виде растворимых солей, обычно гидрокарбонатов и сульфатов. Этот параметр крайне важен, когда оценивается качество воды и возможность ее использования в бытовых и промышленных целях. Избыточная жесткость воды делает ее непригодной для пищевых целей и требует специальной водоподготовки для промышленности. Жесткость воды выражается в ммоль/л суммы ионов кальция и магния или в так называемых градусах жесткости. 1° жесткости равен 0,5 ммоль/л.

Обычно суммарная концентрация ионов кальция и магния называется *общей жесткостью*. Ее можно определить титрованием аликвоты воды трилоном Б в присутствии эриохрома черного Т. Общую жесткость в ммоль/л можно рассчитать по формуле

$$\text{Ж} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} V_{\text{ЭДТА}}}{V_{\text{аликвоты}}} \cdot 1000,$$

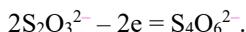
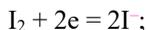
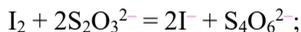
где $C_{\text{ЭДТА}}$ выражена в моль/л, а домножение на 1000 используется для перевода полученного значения жесткости в ммоль/л

Раздельное определение ионов жесткости возможно двумя путями. Первый состоит в осаждении ионов кальция оксалатом натрия или аммония и последующем титровании оставшихся в растворе ионов магния, которое дает магниевую жесткость. Кальциевая жесткость определяется по разнице общей и магниевой жесткости. Второй заключается в том, что в сильнощелочной среде с использованием индикатора мурексида оказывается возможным оттитровать только ионы кальция, а содержание ионов магния определить по разнице между общей и кальциевой жесткостью.

Разбор задач

Задача 1

К аликвоте подкисленного раствора персульфата калия объемом 30 мл прибавили 40 мл 0,1 М раствора KI. После окончания реакции на титрование выделившегося иода ушло 8,2 мл 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определите массовую долю $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в исходном растворе.



Количество образовавшегося в первой реакции иода

$$0,5 \cdot 0,1 \cdot 0,0082 = 0,00041 \text{ моль.}$$

По уравнению реакции количество персульфата равно количеству образовавшегося иода, значит, в 30 мл раствора его будет тоже 0,00041 моль или $0,00041 \cdot 270,32 = 0,111$ г. Поскольку раствор разбавленный, то его плотность можно считать равной 1, тогда

$$\omega = 0,111/30 \cdot 100 \% = 0,37 \%.$$

Задача 2.

Для титрования 50 мл воды израсходовано 4,70 мл 0,05 М раствора Na-ЭДТА. Рассчитайте жесткость воды.

$$\text{Ж} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} V_{\text{ЭДТА}}}{V_{\text{аликвоты}}} \cdot 1000 = (0,05 \cdot 4,70) \cdot 1000/50 = 4,7 \text{ ммоль/л.}$$

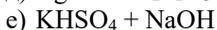
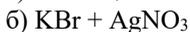
Жесткость равна 4,7 ммоль/л или 9,4°.

Задания

№ 1. При осадительном титровании галогенид-ионов с нитратом серебра в качестве индикаторов можно использовать:

- а) Метиловый оранжевый
- б) KBr
- в) FeCl_3
- г) Дихромат калия
- д) Сульфат бария
- е) Бромфеноловый синий

№ 2. В окислительно-восстановительном титровании можно использовать реакции:



№ 3. Иодное число жиров определяется как масса иода, способная прореагировать с 100 г жира. 10 г растительного масла обработали 100 мл 1 М раствора иода в CCl_4 , и остаток непрореагировавшего иода оттитровали тиосульфатом натрия. На титрование ушло 26,0 мл 2 М раствора. Рассчитайте иодное число масла.

№ 4. Образец оксида железа массой 2,408 г растворили в HCl и довели объем раствора до 1 л. При титровании 25 мл аликвоты 0,002 М раствором перманганата калия израсходовано 26,0 мл раствора титранта. Аликвота исходного раствора объемом 10 мл обработана цинком в серной кислоте и после этого на ее титрование ушло 31,2 мл 0,002 М раствора перманганата калия. Определите формулу оксида.

Практическая работа

Определение общей жесткости воды комплексонометрическим титрованием

Приборы и материалы: 0,05 М раствор трилона Б, аммиачный буферный раствор, эриохром черный Т. Пипетка Мора на 100 мл, бюретка, плоскодонные колбы для титрования объемом 250 мл.

Ход работы

Заполните бюретку раствором трилона Б. В колбу для титрования поместите аликвоту водопроводной воды объемом 100 мл и добавьте индикатор, а затем 5 мл аммиачного буферного раствора. Во второй колбе подготовьте раствор-свидетель с дистиллированной водой.

Образование комплексов с трилоном Б – процесс существенно более медленный, чем реакция нейтрализации, поэтому титрование ведется медленнее, особенно ближе к точке эквивалентности.

Проведите титрование водопроводной воды несколько раз, до получения сходящихся результатов, и рассчитайте общую жесткость.

Инструментальные методы анализа

Помимо методов анализа, основанных на химических реакциях, проводимых с пробой образца, существуют подходы, основанные на измерении физических параметров самого образца или процессов, проводимых с образцом. В зависимости от того, какие параметры измеряются, эти методы делят на несколько групп (рис. 198).

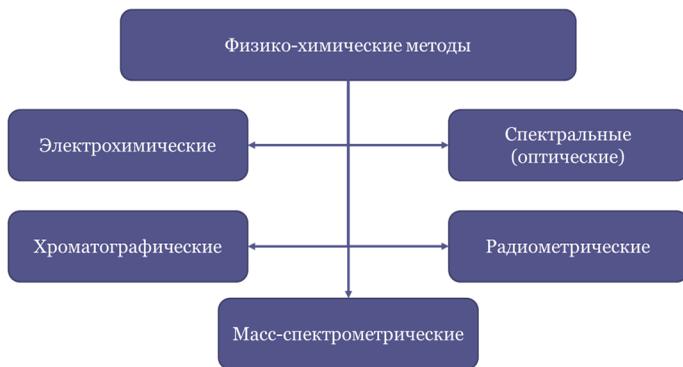
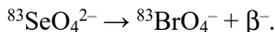


Рис. 198. Группы физико-химических методов анализа

Масс-спектрометрические методы основаны на разделении ионизированных атомов или молекул в магнитном поле. Они позволяют за один анализ определять элементный состав образца, в том числе и примеси, однако установить, в виде каких соединений эти элементы входят в состав образца, данным методом обычно невозможно.

Радиометрические методы основаны на исследовании радиоактивного излучения от образца. Метод отличают высокая чувствительность и селективность. Для количественного анализа радиоактивных образцов часто используют метод изотопного разбавления. В нем используются изотопно-меченные соединения как своеобразные маркеры. Например, при определении свинца в растворе можно добавить известное количество раствора соли свинца, содержащей радиоактивный свинец, а затем осадить какое-то количество сульфата свинца. Зная соотношение активностей добавленной радиоактивной соли свинца и осажденного сульфата, можно рассчитать соотношение добавки и содержащихся в растворе ионов свинца и определить их содержание в образце. Преимуществом метода является очень высокая чувствительность – до $10^{-7}\%$ – и отсутствие необходимости полного осаждения для анализа. Сходным методом пользуются для определения продуктов ядерных реакций, в том числе новых элементов.

Долгое время пербромат-анион BrO_4^- считался несуществующим, поскольку получить его не удавалось. В 1969 году американский химик Эван Аппельман попробовал получить пербромат-анион в результате радиоактивного распада селенат-аниона, содержащего изотоп ^{83}Se .



Основная проблема была в том, что изотоп ^{83}Br тоже неустойчив и имеет период полураспада в 2,4 часа, поэтому было необходимо однозначно доказать его образование без выделения при том, что его концентрация в растворе была крайне мала. Пербромат не имеет специфических аналитических реакций, поэтому Аппельман использовал метод соосаждения. Он взял раствор изотопно-меченного селената, добавил туда хлорную кислоту и затем хлорид рубидия. Пербромат изоморфен перхлорату и захватывается выпадающим RbClO_4 . Селенат рубидия растворим, селенат-анион не изоморфен перхлорату и в осадок не попадает. Аппельман обнаружил, что при осаждении RbClO_4 осадок становится радиоактивным, и это говорит о присутствии в растворе ионов BrO_4^- .

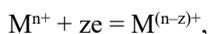
Метод может использоваться для определения микроколичеств веществ с помощью нейтронной активации. Облучение нейтронами превращает стабильные изотопы в радиоактивные, и по специфическому излучению и его интенсивности можно определить следовые количества веществ.

В основе *хроматографических методов* лежит различие в адсорбции ионов и молекул, что позволяет проводить качественный и количественный анализ многокомпонентных смесей.

Электрохимические методы (рис. 199) основаны на исследовании взаимодействия электрического тока с растворами.

Самый простой метод – *электрогравиметрия*, в которой определяется масса вещества, обычно металла, осаждающегося на катоде при электролизе. Парным к нему методом является *кулонометрия*, в которой измеряется количество электричества, пошедшего на электролиз.

Кулонометрия основана на законе Фарадея для электролиза. Если рассматривать уравнение для восстановления произвольного катиона до металла или катиона в меньшей степени окисления:



то закон Фарадея можно записать в следующем виде:

$$\nu = \frac{It}{zF},$$

где I – ток, А; t – время электролиза, с; z – число электронов, переходящих в реакции, F – число Фарадея 96485 Кл/моль. В кулонометрии электрохимический процесс совершенно не обязательно должен приводить к оса-

ждению вещества на электродах, этим методом можно исследовать процессы электрохимического окисления-восстановления ионов в растворе, например в паре $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$, причем возможны процессы не только восстановления, но и окисления.

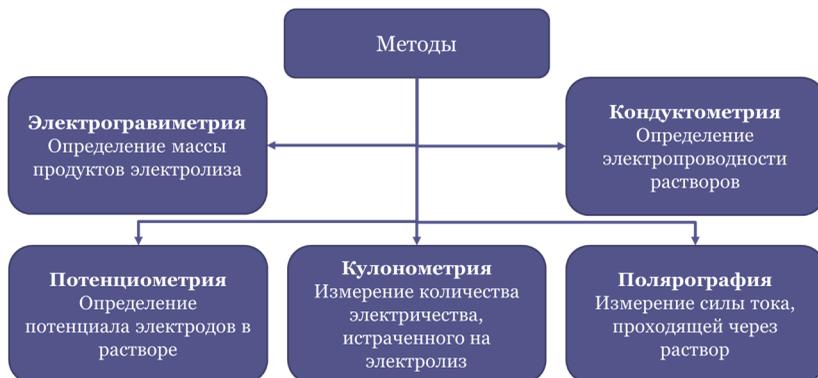


Рис. 199. Электрохимические методы анализа

В методе прямой кулонометрии происходит реакция непосредственно с определяемым веществом. В этом случае кулонометрия выступает как инструментальный аналог окислительно-восстановительного титрования, в котором аналогом титранта служат электроны.

В кулонометрическом титровании электрохимические процессы служат для электрогенерации титранта. Например, так можно получать неустойчивые титранты, такие как соли Cr(II) , Br_2 , Mo(V) и другие. При титровании ионов Fe^{2+} так можно получать титрант-окислитель – соли Ce(IV) . Электрогенерируемые при окислении в растворе Ce^{3+} ионы Ce^{4+} окисляют Fe^{2+} и восстанавливаются до Ce(III) (рис. 200). В точке эквивалентности возникает избыток ионов Ce^{4+} , который можно зафиксировать с помощью индикаторов. Количество сгенерированных ионов Ce^{3+} можно определить по закону Фарадея.

В полярографии измеряемым параметром является сила тока, проходящего через раствор в определенных условиях. Кондуктометрические методы анализа основаны на измерении проводимости раствора, которая меняется в зависимости от состава и концентрации ионов в растворе. Так можно, например, определять чистоту дистиллированной воды. Сама по себе вода ток не проводит, ее проводимость связана с растворенными ионами. Значит, чем ниже проводимость, тем чище дистиллированная вода. Чаще всего кондуктометрия используется для инструментального контроля в кислотно-основном титровании, когда по каким-то причинам использование индикаторов невозможно или неудобно. Если рассматривать изменение

проводимости раствора при кислотном-основном титровании, то проводимость будет зависеть от совокупной концентрации ионов в растворе. В реакции нейтрализации она будет уменьшаться (рис. 201) до точки эквивалентности, а затем, за счет добавления избытка титранта – увеличиваться.

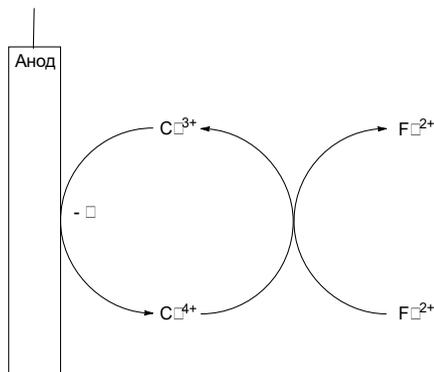


Рис. 200. Схема процессов при кулонометрическом титровании

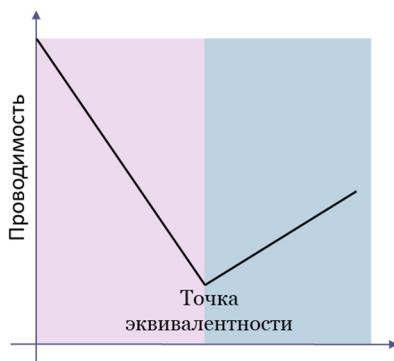


Рис. 201. Изменение проводимости раствора в кислотном-основном титровании

При этом проводимость будет зависеть от ионного состава раствора следующим образом:

- При равных концентрациях электрическая проводимость растворов сильной кислоты или сильного основания больше электрической проводимости растворов их солей.
- При равных концентрациях электрическая проводимость раствора слабой кислоты меньше электрической проводимости её соли.

Наиболее широко используемым методом является *потенциометрия*.

Потенциометрические методы анализа

Если опустить электрод из металла в раствор соли металла, то на нем возникнет электродный потенциал. При соединении двух таких электродов (рис. 202) появится разность потенциалов, которая зависит от природы электродов, температуры и концентрации ионов. Измеряя эту разность потенциалов в стандартных условиях, мы можем точно определить концентрацию ионов.

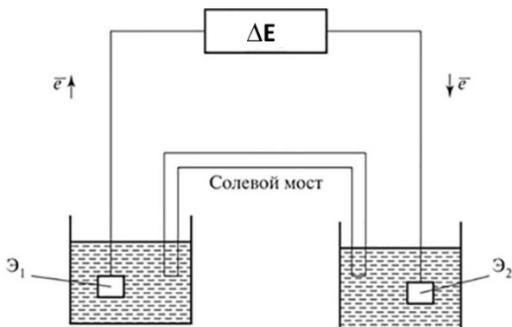


Рис. 202 Электрохимическая ячейка

(https://studref.com/587692/tehnika/elektrohimicheskaya_yacheyka)



Рис. 203. pH-метр/ионметр

(<https://dv-expert.org/laboratornoe-oborudovanie/ph-metr/mettler-toledo/ph-metr-ionometr-mettler-toledo-sevencompac>)

Чаще всего этот метод используется для определения кислотности раствора. Приборы, которые для этого используются (рис. 203), сразу градуированы в единицах рН. В портативных приборах обычно используется

единственный специализированный электрод, предназначенный для определения концентрации ионов водорода, но возможно создание так называемых ион-селективных электродов для большей части ионов. В практическом анализе чаще всего используются ион-селективные электроды для определения катионов NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , K^+ , Na^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ; анионов Hal^- , S^{2-} , SCN^- , NO_3^- , CN^- и некоторых других.

Разбор задач

Задача 1

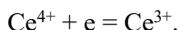
Навеску сплава массой 0,6578 г растворили в HNO_3 и через полученный раствор в течение 20 мин пропускали ток силой 0,20 А, в результате чего на катоде полностью выделилась медь. Определите содержание меди (ω , %) в сплаве.

$v(\text{Cu}) = It/nF = 0,20 \cdot 20 \cdot 60 / (2 \cdot 96485) = 0,0012$ моль, отсюда масса меди – 0,0763 г, $\omega = 0,0763 / 0,6578 = 11,6\%$.

Задача 2

Кулонометрическое восстановление аликвоты 50 мл раствора соли Ce^{4+} проводили в течение 5 минут при силе тока 0,01 А. Определите концентрацию ионов Ce^{4+} в растворе.

В растворе проходила реакция



Согласно закону Фарадея, количество вещества, образовавшегося в электрохимическом процессе: $v = It/nF$, где n – число электронов в процессе, в данной реакции оно равно 1. Рассчитаем количество восстановившихся ионов Ce^{4+} .

$n = 0,1 \cdot 5 \cdot 60 / 96485 = 3,11 \cdot 10^{-4}$ моль в 50 мл раствора;

$C = 3,11 \cdot 10^{-4}$ моль / 0,05 л = $6,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

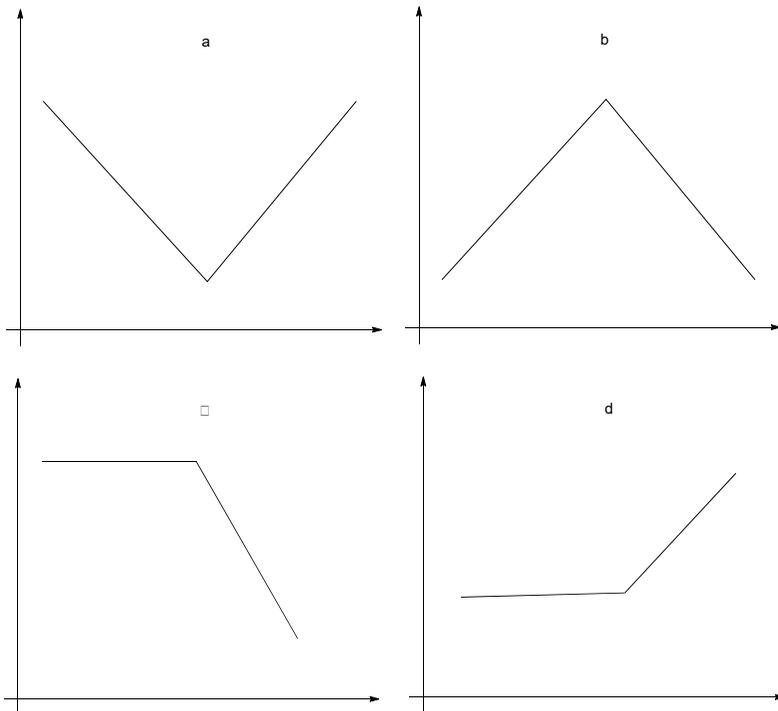
Задания

№ 1. К 50 мл раствора KI добавили KIO_3 в кислой среде и восстановили образовавшийся иод кулонометрически в течение 10 минут током в 0,12 А. Определите концентрацию KI в моль/л.

№ 2. При электрогравиметрическом определении платины из 100 мл раствора, содержащего 0,3724 г хлорида платины, было получено 0,2731 г металла. Определите формулу хлорида.

№ 3. Безводный хлорид неизвестного металла массой 0,3801 г растворили в 100 мл воды. Кулонометрическое определение неизвестного металла потребовало 22,5 минут электролиза при силе тока 0,2 А. Определите формулу хлорида.

№ 4. На каком рисунке представлен качественный вид графика изменения электропроводности при кондуктометрическом определении точки эквивалентности при осадительном титровании гидроксида бария раствором серной кислоты?



Спектральные методы анализа

Спектральные методы анализа (рис. 204) основаны на измерении интенсивности поглощаемого или испускаемого излучения. Ранее мы говорили, что некоторые ионы можно определять по окраске пламени. Интенсивность этого излучения пропорциональна содержанию иона в образце. У каждого элемента есть свои специфические длины волн излучения ионов в пламени и, измеряя их интенсивность, можно определять содержание ионов в образце. Этот метод называется *фотометрией*. *Атомно-абсорбционная спектроскопия* обратна фотометрии, и в этом методе детектируется поглощение света определенных длин волн в пламени, содержащем исследуемые ионы.



Рис. 204. Спектрофотометрические методы анализа

Абсорбционная спектроскопия основана на определении поглощения света в конденсированных фазах – растворах, твердых фазах, иногда в газовых фазах. С помощью *спектрофотометрии* можно определить концентрацию вещества в растворе, *турбидиметрические методы* анализа основаны на поглощении света суспензиями и эмульсиями.

Концентрацию можно определять двумя путями. Первый – *фотокolorиметрия*, в которой цвет раствора образца сравнивается со стандартной серией растворов заведомо известных концентраций (рис. 205). Второй – инструментальное определение степени поглощения света раствором.

Фотокolorиметрия не очень точна, но позволяет определять концентрации без приборов. На принципе фотокolorиметрии основано использование индикаторных бумаг. Например, цветовая шкала для определения pH при помощи универсального индикатора (рис. 206) является аналогом стандартной серии растворов.

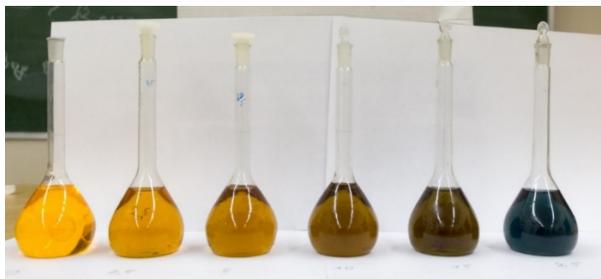


Рис. 205. Стандартная серия растворов, полученных при восстановлении стандартного 0,07 М раствора дихромата калия растворами глюкозы разной концентрации: 0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 25,0 мг/л



Рис. 206. Цветовая шкала pH для универсального индикатора (<http://www.blagomed.ru/prod/universalnaya-indikatornaya-bumaga-rottinger-ph-ot-1-do-14-80-test-polosok-3750.html>)

В *спектрофотометрии* проводится измерение поглощения света образцом. Общий принцип работы спектрофотометра (рис. 207) состоит в измерении светового потока до и после образца, соответственно I_0 и I . Для компенсации влияния растворителя, кюветы и других постоянных внешних факторов за исходную интенсивность I_0 обычно принимают интенсивность светового потока, проходящего через холостой образец, т. е. не содержащий определяемого иона. В этом случае все изменение интенсивности происходит за счет присутствия определяемого вещества.

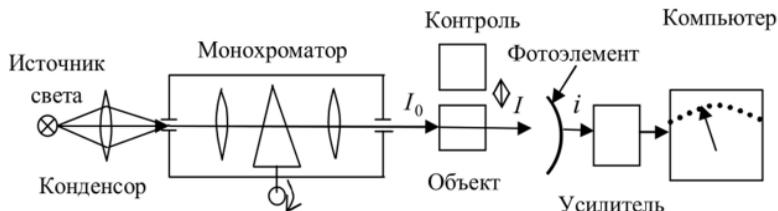


Рис. 207. Схема спектрофотометра (https://studref.com/400783/matematika_himiya_fizik/ustroystvo_printsip_raboty_spektrofotometroy)

Изменение интенсивности света, прошедшего через образец, связано с концентрацией определяемого вещества в образце законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon Cl},$$

где C – концентрация поглощающего вещества, l – оптический путь луча в образце (длина кюветы), а ε – характеристический коэффициент, называемый коэффициентом экстинкции или молярным коэффициентом поглощения. В степенной форме этот закон неудобен для расчетов, поэтому его чаще всего используют в логарифмической форме:

$$\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon Cl.$$

Логарифм I_0/I обычно обозначают буквой D , это отношение называют *оптической плотностью* и записывают закон в форме:

$$D = \varepsilon Cl.$$

В такой форме он и используется в спектрофотометрии. Шкала спектрофотометров откалибрована в единицах оптической плотности.

Важным параметром в спектрофотометрии является *коэффициент экстинкции*. Рассмотрим спектр поглощения индигокармина в УФ и видимой области (рис. 208).

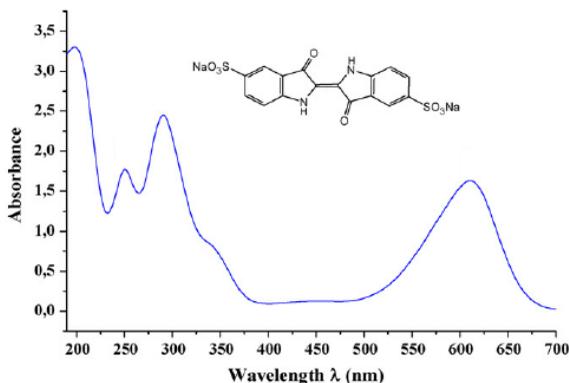


Рис. 208. UV-VIS спектр индигокармина

(https://www.researchgate.net/figure/Absorption-spectrum-and-chemical-structure-of-IC_fig1_324577021)

Интенсивность поглощения сильно зависит от длины волны света. Так, в области длин волн 350–500 нм поглощение света близко к нулю. В видимой области наблюдается максимум поглощения, и, как следствие, значение коэффициента экстинкции будет максимально в области длин

волн 610–625 нм. Чем больше значение коэффициента экстинкции, тем более низкие концентрации вещества можно определять, то есть тем выше чувствительность метода. Поэтому анализ в спектрофотометрии проводят при длинах волн, соответствующих максимуму поглощения.

В реальных растворах коэффициент экстинкции не является постоянным. В относительно концентрированных растворах молекулы растворенного вещества взаимодействуют между собой, и в результате коэффициент экстинкции показывает слабую зависимость от концентрации. Поэтому для повышения точности анализа используют построение калибровочных графиков. Для этого готовят серию стандартных растворов с определяемым веществом, измеряют их оптическую плотность и строят ее зависимость от концентрации вещества (рис. 209). Надо заметить, что калибровочный график не обязательно строить именно для концентрации напрямую определяемого вещества. Так в случае графика на рис. 209 непосредственно определяется концентрация ионов Cr^{3+} измерением оптической плотности на длине волны 589 нм, но поскольку целью анализа является определение окисляемых органических веществ, то в качестве параметра, соответствующего оптической плотности, использована концентрация глюкозы.

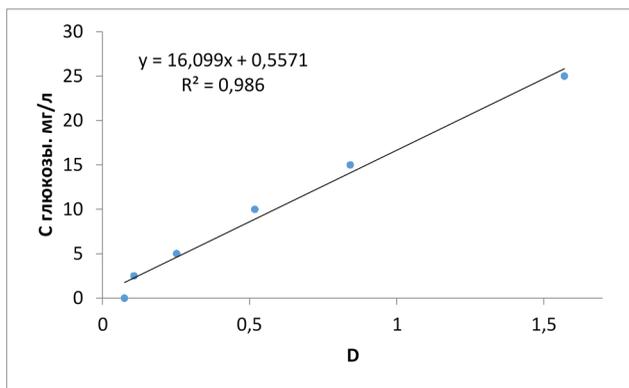


Рис. 209. Калибровочный график для восстановления дихромата калия глюкозой в кислой среде ($\lambda = 589$ нм)

Полученный график можно использовать для графического определения концентрации анализируемого вещества по оптической плотности раствора. А можно после математической обработки получить уравнение линейной зависимости, аппроксимирующей полученные данные.

В последнем случае можно оценить качество данных. Для этого служит параметр R^2 – коэффициент детерминированности, мера среднеквадратичного отклонения. Его можно получить при анализе данных

(например, в Excel). По закону Бугера-Ламберта-Бера оптическая плотность раствора линейно зависит от концентрации определяемого вещества, и в идеальном случае экспериментальные точки должны ложиться на прямую. Однако из-за экспериментальных погрешностей экспериментальные точки будут отклоняться от идеала. Среднеквадратичное отклонение показывает, насколько сильно экспериментальные значения отклоняются от аппроксимированной прямой. Чем меньше экспериментальные погрешности, тем меньше отклонения и тем ближе R^2 к 1. Если же этот параметр 0,8 или меньше, это говорит о большом разбросе точек, и, вероятнее всего, эта методика плохо подходит для анализа или же эксперимент проведен неаккуратно.

Таким образом, для разработки методики определения исследуемого вещества необходимо сначала снять спектр поглощения вещества, которое предполагается обнаруживать, и определить длину волны, на которой происходит максимальное поглощение. Далее, чтобы построить калибровочный график, необходимо соблюдать ряд правил.

Во-первых, оптическая плотность стандартных калибровочных растворов должна находиться в середине шкалы прибора. Обычный диапазон оптической плотности для большинства приборов от 0 до 3,5–4,0, при этом на краях диапазона ошибка может быть заметно больше, чем внутри.

Во-вторых, диапазон концентраций исследуемых растворов должен также попадать в середину калибровочного графика. Соблюдение этих правил позволяет увеличить точность определения. Если концентрация определяемого вещества в растворе больше максимально допустимой по критерию оптической плотности, то необходимо либо разбавлять раствор до нужной концентрации, либо уменьшать толщину кюветы. Если же концентрация слишком низкая, то необходимо либо концентрировать раствор, либо использовать другие пути повышения чувствительности.

Первый состоит в том, чтобы перевести определяемое вещество в форму с большим коэффициентом экстинкции. Например, ионы никеля имеют зеленый цвет, и их можно определить, измеряя поглощение при длине волны 600 нм. Но коэффициент экстинкции у ионов никеля маленький, и чувствительность метода достаточно низкая. Поэтому для определения малых количеств никеля в растворе используется интенсивно окрашенный красно-коричневый комплекс с диметилглиоксимом, позволяющий определять на несколько порядков меньшие концентрации никеля в растворе.

Второй путь представляет собой своеобразный сдвиг концентрации. Если, например, концентрация ионов меди в растворе находится ниже порога определения для спектрофотометрии, то можно добавить к исследуемому раствору точно известное количество стандартного раствора

соли меди. Если предположить, что порог определения для аммиачного комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ больше 1 мг/л, а оценочный диапазон концентрации ионов меди в растворе составляет 0,1–0,6 мг/л, то после прибавления к исследуемому раствору стандартного раствора иона меди в количестве 3 мг/л конечная концентрация будет 3,1–3,6 мг/л, что уже является подходящей областью для данного метода.

Инвазивность анализа



Рис. 210. Виды анализа с точки зрения взаимодействия сенсора с образцом (https://www.reddit.com/r/MemeEconomy/comments/8dgc0z/obscure_diagram_from_my_biomaterials_textbook/)

Если рассматривать методы качественного и количественного анализа с точки зрения их влияния на образец (рис. 210), то можно выделить две группы. Первая группа не предполагает обязательного непосредственного контакта с образцом, это так называемые неинвазивные методы – на рисунке слева. Например, оптические методы не требуют обязательного прямого контакта с образцом. Если оптическая плотность исследуемого раствора подходит для спектрофотометрии, то отбор пробы не требуется, и можно определять концентрацию вещества непосредственно в ходе процесса, например, используя проточные ячейки. Это позволяет анализировать вещества в агрессивных средах, в жестких условиях – при высоких температурах и давлениях. Электрохимические сенсоры, напротив, предполагают обязательное взаимодействие с образцом. Оно может быть разным по глубине – если электролитические методы предполагают химическую трансформацию образца, то потенциометрия не оказывает на образец влияния, и при использовании инертного ион-селективного электрода возможно применение потенциометрии для исследования и контроля химических процессов. Химические методы анализа – гравиметрия и титриметрия – предполагают обязательный отбор образца и его химическую трансформацию. В ряде случаев оптические методы также могут требовать отбора образца, если необходимо превращение анализируемого вещества в форму, определяемую спектрофотометрически.

Разбор задач

Задача 1

0,001% раствор красителя ($M = 198$ г/моль) в кювете с $l = 5,0$ мм поглощает 25% проходящего света. Чему равен молярный коэффициент поглощения красителя при длине волны измерения.

Рассчитаем оптическую плотность. Она равна $\lg(I_0/I)$. Примем $I_0 = 1$, тогда $I = 0,75$.

$$D = \lg(1/0,75) = 0,125.$$

Концентрация раствора мала, поэтому считаем плотность равной 1. Возьмем 1 л раствора. Тогда масса раствора 1000 г, масса красителя

$$0,001\% / 100\% \cdot 1000 = 0,01 \text{ г.}$$

Количество красителя

$$0,01/198 = 5,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль,}$$

Соответственно, концентрация $5,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Подставляем в формулу для закона Бугера-Ламберта-Бера $\varepsilon = D/(C \cdot l)$, с учетом выражения длины кюветы 0,50 см получаем:

$$\varepsilon = 0,125/(5,05 \cdot 10^{-5} \cdot 0,50) = 4950 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Задача 2

Смесь CuO и Cu_2O массой 1,358 г растворили в азотной кислоте, добавили избыток аммиака и довели объем раствора до 1,000 л. Аликвоту 50 мл полученного раствора нейтрализовали концентрированным раствором аммиака и довели объем до 100,000 мл. Оптическая плотность полученного раствора 1,098 в кювете длиной 1,0 см. Молярный коэффициент поглощения аммиачного комплекса меди – $120 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определите массовые доли оксидов в смеси.

Определим концентрацию меди в аммиачном растворе.

$$C = D/\varepsilon l = 1,098/120 \cdot 1 = 9,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

в аликовте 50 мл вдвое больше – 0,0183 М. Таким образом, в 1 л раствора оксидов содержится 0,0183 моль ионов меди.

Пусть x = число моль CuO , y = число моль Cu_2O . При растворении в азотной кислоте оба оксида дадут Cu(II) , при этом x моль CuO даст x моль Cu^{2+} , а y моль Cu_2O даст $2y$ моль Cu^{2+} . Тогда

$$x + 2y = 0,0183;$$

$$79,55x + 143,09y = 1,358.$$

Решая систему, получим $x = y = 0,0061$ моль. Массы веществ в смеси $0,0061 \cdot 79,55 = 0,485$ г CuO и $0,0061 \cdot 143,09 = 0,873$ г Cu₂O. И массовые доли, соответственно, 64,29 % и 35,71 %.

Задания

№ 1. Молярный коэффициент экстинкции для диэтилдитиокарбаматного комплекса меди $\epsilon_{436} = 1,6 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Концентрация раствора $1,08 \cdot 10^{-4}$ М. Определите оптическую плотность раствора в кювете длиной 1,0 см.

№ 2. Оптическая плотность раствора KMnO₄ при $l = 2$ см равна 0,800. Определите молярную концентрацию раствора KMnO₄ для окисления щавелевой кислоты в кислой среде. Молярный коэффициент поглощения KMnO₄ $\epsilon_{546} = 2420$ л·моль⁻¹·см⁻¹.

№ 3. Рассчитайте наименьшую концентрацию вещества (моль/л) для фотометрического определения, если известно, что $\epsilon = 7,2 \cdot 10^5$, а минимальное значение D при $l = 5$ см равно 0,010.

Природные объекты. Параметры и пробоотбор

Анализ природных объектов представляет собой достаточно сложную задачу. Это связано с тем, что природные объекты характеризуются большим количеством различных параметров и представляют собой динамические и достаточно неустойчивые системы. Одним из часто используемых объектов для анализа является почва. Характеристики почвы (рис. 211) можно поделить на несколько групп.

Наиболее актуальная для химического анализа группа – химическое состояние почв. Оно характеризуется такими параметрами, как содержание гумуса, кислотно-основные характеристики почв, элементный состав, и рядом других. Физические характеристики почвы – это прежде всего ее структура, которая связана с размером частиц, слагающих почву, их однородностью и, как следствие, плотностью. Почва является многокомпонентной системой, содержащей, помимо твердого вещества, газовую фазу и воду, точнее, раствор солей. Определение химического состава этих фракций является задачей химического анализа, но сам по себе фазовый состав почвы важен для агротехники. Состояние почвы в существенной степени определяется сформировавшимся в ней биоценозом – микробиологическим составом, грибами и растениями. Они определяют состав и количество гумуса, доступность элементов и многое другое. Сходная ситуация возникает и с другими природными объектами, поэтому их анализ является комплексной задачей, и отбор проб чаще всего предполагает получение всей этой информации.



Рис. 211. Характеристики почвы

Параметры химического состояния почв также являются комплексными и взаимозависимыми (рис. 212). Гумус чаще всего определяется как совокупность органических веществ, содержащихся в почве, но гуминовые кислоты, составляющие его, в зависимости от условий формирования почвы и биоценоза могут иметь разный качественный и количественный состав, что в существенной степени влияет на кислотные свойства почвы. Кислотность почвы – это важный фактор, определяющий ее плодородие. Помимо создания благоприятной среды для роста растений, она определяет доступность и подвижность минеральных веществ, содержащихся в почве.

Совокупная кислотность почвы определяется множеством факторов. Прежде всего это растворимые вещества – углекислый газ, растворимые фракции гуминовых кислот, многозарядные ионы металлов – алюминия, железа. Но при этом в почве существует значительное количество нерастворимых компонентов, влияющих на кислотность – нерастворимые гуминовые кислоты, минеральные компоненты, которые могут в результате взаимодействия с водой как повышать, так и понижать кислотность водной среды. Эти факторы по-разному определяют кислотность почв. Первый существенно более изменчив и определяется многими внешними факторами, второй зависит в основном от минерального состава почв.



Рис. 212. Химическое состояние почв

От того, какие минералы входят в состав почвы, в существенной степени зависит ее химический состав. Но здесь надо принимать во внимание такой важный фактор, как полихимизм. Дело в том, что элемент в почве может входить в состав разных соединений. Например, алюминий, который в больших количествах вреден для растений, формально содержится

в почвах в значительном количестве, однако в основном он входит в состав нерастворимых алюмосиликатов и растениям недоступен. Сходная ситуация и с более полезными элементами. Так, фосфор в зависимости от кислотности почвы может находиться в виде более или менее растворимых, и как следствие, более или менее доступных для растений соединений. В щелочной среде это в основном нерастворимые фосфаты, тогда как в кислых средах – более биодоступные гидро- и дигидрофосфаты. Кислотность среды очень сильно влияет на подвижность элементов, и этот момент должен учитываться при подготовке пробы и анализе образца.

При рассмотрении антропогенного воздействия на почву оценка химического состояния почв включает анализ антропогенных загрязнений.

Для корректного и точного анализа образца природного объекта необходим правильный отбор образца. Поскольку природные объекты имеют значительную неоднородность, то для получения представительной пробы необходим отбор серии точечных проб. Рассмотрим правила отбора проб на нескольких примерах.

При анализе почв используется так называемый *метод конверта*. Исследуемый участок разбивается на квадраты со стороной от 2 до 5 метров, из углов и центра участка (рис. 213) берутся точечные пробы и объединяются в генеральную пробу. Далее, если целью анализа является усредненные данные об исследуемом участке, то генеральные пробы со всех квадратов объединяются в совокупную генеральную пробу, если же необходимо выяснить распределение свойств почвы внутри участка, то генеральные пробы анализируются отдельно. Почвенный слой обычно является верхним слоем, толщиной до 20 см, поэтому отбор проб должен проводиться на корректной глубине. Для этого чаще всего используют специализированные пробоотборники.

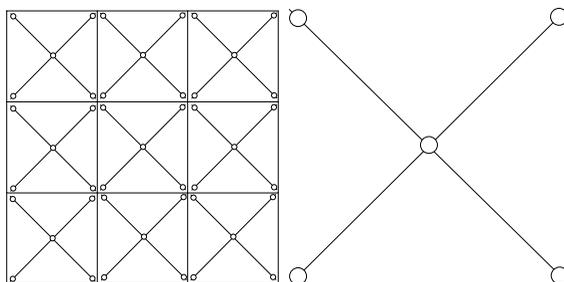


Рис. 213. Пробоотбор методом конверта

Объем генеральной пробы в большинстве случаев слишком велик для прямого анализа, поэтому пробу уменьшают. Из пробы предварительно

удаляют растительные фрагменты, камни и посторонние включения, после чего используют методы сокращения пробы. Чаще всего используется *метод квартования* – образец почвы насыпается в виде конуса или рассыпается в виде квадрата и делится на четыре равные части (откуда и происходит название метода – квартование) (рис. 214). Две противоположные части отбрасываются, оставшиеся объединяются, и для них процесс повторяется до тех пор, пока масса пробы не станет подходящей для анализа.



Рис. 214. Сокращение пробы методом квартования

Этот метод позволяет получить однородную и представительную пробу для лабораторного анализа.

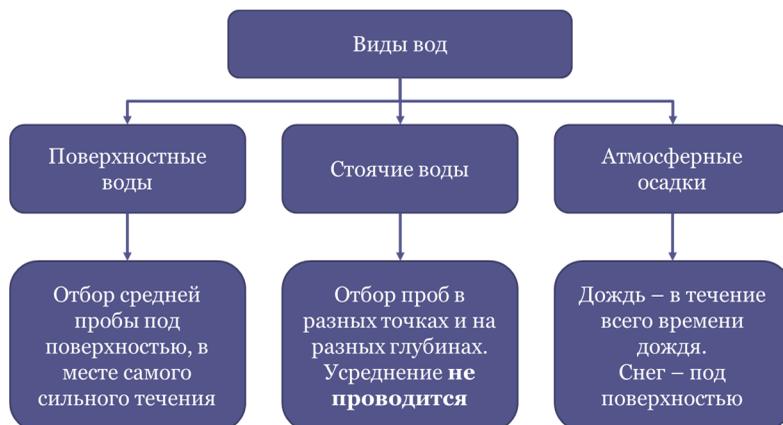


Рис. 215. Пробоотбор природных вод

Отбор проб воды существенно зависит от того, что за вода подвергается анализу (рис. 215). Если исследуются проточные воды – родники, реки, ручьи, – то отбор пробы проводится в местах с наиболее быстрым течением и под поверхностью воды. В этом случае проба будет наиболее представительной. Отбор пробы у берега, в местах со стоячей водой не будет давать корректной генеральной пробы. Если же пробоотбор производится из стоячих водоемов – прудов, водохранилищ, – то подход совершенно иной. В стоячей воде наблюдается существенная неоднородность

состава воды в разных местах и на разных глубинах из-за отсутствия перемешивания. Поэтому в стоячих водоемах производится отбор точечных проб в разных местах и на разных глубинах, и при этом **не производится усреднение проб**. В случае природных осадков генеральная проба дождя собирается в течение всего периода выпадения осадков. В случае снега вырезается керн из слоя осадков, отбрасывается приповерхностный слой, и проба усредняется плавлением.

Поскольку природные образцы являются в большинстве своем динамическими системами, то соотношение веществ и ионов в них поддерживается постоянным в первую очередь за счет установившихся равновесий. Отбор пробы нарушает сложившиеся в образце равновесия и приводит к постепенному изменению состава образца. Поэтому образцы подвергают специальной обработке – *консервации*. Для образцов почвы одним из способов консервации является высушивание, которое позволяет остановить большинство биохимических процессов в образце, но этот вид консервации сам по себе может приводить к изменению состава образца – ионы Fe^{2+} , содержащиеся в образце, окисляются кислородом воздуха, нитрит-ионы переходят в нитраты, по крайней мере частично. Поэтому для определения различных параметров химического состояния почвы используются разные виды проб и разные условия хранения. Чаще всего пробы хранят в инертной посуде, при низкой температуре или в темноте. Избежать влияния воздуха можно продувкой инертным газом, но эта процедура не всегда эффективна, поскольку пробы природных объектов часто содержат в своем составе воздух, и избавиться от него не всегда возможно. Поэтому часто для сохранения пробы используют химические методы консервации. Например, во избежание выпадения осадка при анализе на общее содержание железа к воде добавляют соляную кислоту, а при определении тяжелых металлов консервантом служит азотная кислота.

Но даже при правильном хранении и консервации образцы должны анализироваться в максимально короткий срок, желательнее не превышающий 48–72 часов после отбора пробы.

Задания

№ 1. К параметрам химического состояния почвы относятся:

- а) рН водной вытяжки из почвы
- б) массовая доля железа в почве
- в) видовой состав грибков в почве
- г) плотность почвы
- д) концентрация ионов аммония в воде, содержащейся в почве

№ 2. Квартование служит для:

- а) консервации образца
- б) сокращения объема образца
- в) определения минерального состава образца
- г) отбора пробы
- д) усреднения состава образца

№ 3. Метод конверта представляет собой:

- а) хранение контрольного образца в конверте
- б) определение глубины отбора пробы
- в) определение схемы отбора точечных проб
- г) метод дробления участка на области отбора проб
- д) метод усреднения состава образца

№ 4. На какие параметры образца почвы оказывает влияние высушивание?

- а) содержание Fe(III)
- б) содержание фосфора
- в) кислотность образца
- г) минеральный состав образца
- д) содержание гуминовых кислот

№ 5. Отбор пробы воды делается под поверхностью:

- а) для усреднения состава пробы
- б) чтобы избежать влияния атмосферного кислорода на образец
- в) чтобы получить представительный образец
- г) для увеличения срока хранения пробы
- д) чтобы избежать примесей нерастворимых частиц – ила, песка, глины

Оглавление

Основные понятия аналитической химии	3
Задачи аналитической химии	3
Аналитические реакции	5
Аналитический сигнал	6
Чувствительность реакции	8
Типы аналитических реакций.....	9
Задания	15
Групповой анализ. Схемы анализа.....	16
Дробный анализ	16
Систематический анализ.....	17
Задания	28
I Аналитическая группа катионов	30
Реакции катионов подгруппы калия: K^+ , Rb^+ , Cs^+ и NH_4^+	31
Реакции катионов подгруппы лития: Li^+ , Na^+	38
Схема анализа смеси катионов группы лития: Li^+ , Na^+	41
Задания	44
Действие реагентов на катионы I аналитической группы	45
Практическая работа	46
II Аналитическая группа катионов.....	51
Общие реакции катионов II аналитической группы	51
Частные реакции катионов II аналитической группы	57
Схема анализа смеси катионов II аналитической группы	62
Задачи	65
Действие реагентов на катионы II аналитической группы	67
Практическая работа	68
III Аналитическая группа катионов	70
Общие реакции катионов III аналитической группы	70
Частные реакции ионов III аналитической группы	76
Схема анализа смеси катионов III аналитической группы	79
Задания	82
Действие реагентов на катионы III аналитической группы.....	84
Практическая работа	86
IV Аналитическая группа катионов	88
Общие реакции катионов IV аналитической группы	89
Частные реакции катионов IV аналитической группы	95
Схема анализа смеси катионов IV аналитической группы.....	101
Задания	103
Действие реагентов на катионы IV аналитической группы	105
Практическая работа	107
V Аналитическая группа катионов.....	110

Оглавление

Общие реакции катионов V аналитической группы	110
Частные реакции катионов V аналитической группы.....	117
Схема анализа смеси катионов V аналитической группы	122
Задания	125
Действие реагентов на катионы V аналитической группы.....	127
Практическая работа	130
VI Аналитическая группа катионов	132
Общие реакции катионов VI аналитической группы	133
Частные реакции катионов VI аналитической группы	138
Схема анализа смеси катионов VI аналитической группы.....	142
Задания	145
Действие реагентов на катионы VI аналитической группы	147
Практическая работа	149
Анализ смеси катионов. Маскирование ионов.....	151
Анализ раствора.....	152
Анализ раствора с осадком.....	155
Маскирование ионов	157
Задания	159
I Аналитическая группа анионов.....	161
Общие реакции анионов I аналитической группы	161
Частные реакции анионов I аналитической группы.....	165
Обнаружение ионов F ⁻	168
Анализ смеси анионов I аналитической группы.....	179
Задания	183
Действие реагентов на анионы I аналитической группы	185
Практическая работа	187
II Аналитическая группа анионов	191
Общие реакции анионов II аналитической группы	191
Частные реакции анионов II аналитической группы	193
Анализ смеси анионов II аналитической группы	203
Задания	208
Действие реагентов на анионы II аналитической группы.....	209
Практическая работа	211
III Аналитическая группа анионов	214
Общие реакции анионов III аналитической группы.....	214
Частные реакции анионов III аналитической группы	216
Анализ смесей анионов III группы	223
Задания	227
Действие реагентов на анионы III аналитической группы	229
Практическая работа	231
Полный анализ образца.....	233

Предварительные испытания	234
Растворение образца.....	239
Задания	243
Количественный анализ	245
Гравиметрия.....	245
Титриметрия.....	252
Задания	259
Кислотно-основное титрование.....	260
Кривая титрования	260
Задания	268
Практическая работа	269
Другие виды титрования	271
Окислительно-восстановительное титрование	271
Осадительное титрование	275
Комплексонометрическое титрование.....	277
Задания	279
Практическая работа	280
Инструментальные методы анализа.....	281
Потенциометрические методы анализа	285
Задания	286
Спектральные методы анализа	288
Инвазивность анализа	293
Задания	295
Природные объекты. Параметры и пробоотбор.....	296
Задания	300
Оглавление	302



Сигеев Александр Сергеевич

Закончил химический факультет МГУ, кандидат химических наук. Специалист в области элементоорганической химии, металлокомплексного катализа и спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Работает в лаборатории ЯМР Института Элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН и на кафедре химии СУНЦ МГУ. Преподает химию школьникам 10-11 классов, много лет ведет исследовательские работы школьников. Автор более 80 публикаций (научных, научно-популярных и учебно-методических) и 5 курсов для старших школьников и аспирантов. С 2016 года – технический редактор журнала «Потенциал. Химия. Биология. Медицина».

Кафедра химии СУНЦ МГУ: <https://internat.msu.ru/chemistry/>



СИГЕЕВ Александр Сергеевич

КУРС АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Научное издание

Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-издательский центр «Луч»
и редакция журнала «Самообразование»
Свидетельство о регистрации средств массовой информации в Комитете
РФ по печати № 015159 от 06 августа 1996 г.

сайт <https://internat.msu.ru/>
для переписки: Mr.Logic@list.ru
сайт www.logicae.ru



Гарнитура Times New Roman

Подписано к печати 29 ноября 2021 года.

Формат 60x90/16, объем 19 п.л., тираж 300 экз.
Печать цифровая.

Отпечатано в соответствии с предоставленными материалами
в ПАО «Т8 Издательские Технологии»
109316, Москва, Волгоградский проспект, д. 42, корпус 5.
Тел: 8 (495) 322 38 30 www.t8print.ru