А.П.КРЕШКОВ
ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
1

А.П.КРЕШКОВ

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1

ПЕРИОДЫ	IA	IIA	IIIB	ЛАНТАНОИДЫ (58-71) И АКТИНОИДЫ (90-103)													
1	(H)																
2	3 Li	4 Be															
3	11 Na	12 Mg															
4	19 K	20 Ca	21 Sc														
5	37 Rb	38 Sr	39 Y														
6	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 (No)	103 (Lr)
	s		d	f													

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМОВ В

1	1. H	1s		19. K	K L	$3s^2 3p^6$	4s		37. Rb	K L M	$4s^2 4p^6$	5s		55. Cs	K L M	$4s^2 4p^6 4$			
1	2. He	$1s^2$		20. Ca	K L	$3s^2 3p^6$	$4s^2$		38. Sr	K L M	$4s^2 4p^6$	$5s^2$		56. Ba	K L M	$4s^2 4p^6 4$			
	3. Li	K	2s	21. Sc	K L	$3s^2 3p^6 3d$	$4s^2$		39. Y	K L M	$4s^2 4p^6 4d$	$5s^2$		57. La	K L M	$4s^2 4p^6 4$			
	4. Be	K	$2s^2$	22. Ti	K L	·· ·· $3d^2$	$4s^2$		40. Zr	K L M	·· ·· $4d^2$	$5s^2$		58. Ce	K L M	$4s^2 4p^6 4$			
	5. B	K	$2s^2 2p$	23. V	K L	·· ·· $3d^3$	$4s^2$		41. Nb	K L M	·· ·· $4d^4$	5s		59. Pr	K L M	·· ·· ·			
	6. C	K	$2s^2 2p^2$	24. Cr	K L	·· ·· $3d^5$	4s		42. Mo	K L M	·· ·· $4d^5$	5s		60. Nd	K L M	·· ·· ·			
	7. N	K	$2s^2 2p^3$	25. Mn	K L	·· ·· $3d^5$	$4s^2$		43. Tc	K L M	·· ·· $4d^5$	$5s^2$		61. Pm	K L M	·· ·· ·			
	8. O	K	$2s^2 2p^4$	26. Fe	K L	·· ·· $3d^6$	$4s^2$		44. Ru	K L M	·· ·· $4d^7$	5s		62. Sm	K L M	·· ·· ·			
	9. F	K	$2s^2 2p^5$	27. Co	K L	·· ·· $3d^7$	$4s^2$		45. Rh	K L M	·· ·· $4d^8$	5s		63. Eu	K L M	·· ·· ·			
2	10. Ne	K	$2s^2 2p^6$	28. Ni	K L	·· ·· $3d^8$	$4s^2$		46. Pd	K L M	·· ·· $4d^{10}$			64. Gd	K L M	·· ·· ·			
	11. Na	K L	3s	29. Cu	K L	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	4s		47. Ag	K L M	·· ·· $4d^{10}$	5s		65. Tb	K L M	·· ·· ·			
	12. Mg	K L	$3s^2$	30. Zn	K L M	$4s^2$			48. Cd	K L M	·· ·· $4d^{10}$	$5s^2$		66. Dy	K L M	·· ·· ·			
	13. Al	K L	$3s^2 3p$	31. Ga	K L M	$4s^2 4p$			49. In	K L M	·· ·· $4d^{10}$	$5s^2 5p$		67. Ho	K L M	·· ·· ·			
	14. Si	K L	$3s^2 3p^2$	32. Ge	K L M	$4s^2 4p^2$			50. Sn	K L M	·· ·· $4d^{10}$	$5s^2 5p^2$		68. Er	K L M	·· ·· ·			
	15. P	K L	$3s^2 3p^3$	33. As	K L M	$4s^2 4p^3$			51. Sb	K L M	·· ·· $4d^{10}$	$5s^2 5p^3$		69. Tm	K L M	·· ·· ·			
	16. S	K L	$3s^2 3p^4$	34. Se	K L M	$4s^2 4p^4$			52. Te	K L M	·· ·· $4d^{10}$	$5s^2 5p^4$		70. Yb	K L M	·· ·· ·			
3	17. Cl	K L	$3s^2 3p^5$	35. Br	K L M	$4s^2 4p^5$		5	53. I	K L M	·· ·· $4d^{10}$	$5s^2 5p^5$		71. Lu	K L M	$4s^2 4p^6 4$			
3	18. Ar	K L	$3s^2 3p^6$	4	36. Kr	K L M	$4s^2 4p^6$	5	54. Xe	K L M	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$								

IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	ПЕРИОДЫ
													1 H	2 He	1
									5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2
									13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3
22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4
40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5
72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6
104 Ku															7
d									p						

НОРМАЛЬНОМ СОСТОЯНИИ

$4d^{10}$	$5s^2$	$5p^6$		$6s$											
$4d^{10}$	$5s^2$	$5p^6$		$6s^2$											
$4d^{10}$	$5s^2$	$5p^6$	$5d$	$6s^2$											
$4d^{10}4f$	$5s^2$	$5p^6$	$5d$	$6s^2$											
,, $4f^3$	,,	,,	,,	$6s^2$											
,, $4f^4$	,,	,,	,,	$6s^2$											
,, $4f^5$	,,	,,	,,	$6s^2$											
,, $4f^6$	,,	,,	,,	$6s^2$											
,, $4f^7$	,,	,,	,,	$6s^2$											
,, $4f^7$	,,	,,	$5d$	$6s^2$											
,, $4f^9$	,,	,,	,,	$6s^2$											
,, $4f^{10}$	,,	,,	,,	$6s^2$											
,, $4f^{11}$	,,	,,	,,	$6s^2$											
,, $4f^{12}$	,,	,,	,,	$6s^2$											
,, $4f^{13}$	,,	,,	,,	$6s^2$											
,, $4f^{14}$	,,	,,	,,	$6s^2$											
$4d^{10}4f^{14}$	$5s^2$	$5p^6$	$5d$	$6s^2$											

72. Hf	K L M N	$5s^2$	$5p^6$	$5d^2$	$6s^2$										
73. Ta	K L M N	,,	,,	$5d^3$	$6s^2$										
74. W	K L M N	,,	,,	$5d^4$	$6s^2$										
75. Re	K L M N	,,	,,	$5d^5$	$6s^2$										
76. Os	K L M N	,,	,,	$5d^6$	$6s^2$										
77. Ir	K L M N	,,	,,	$5d^7$	$6s^2$										
78. Pt	K L M N	,,	,,	$5d^9$	$6s$										
79. Au	K L M N	,,	,,	$5d^{10}$	$6s$										
80. Hg	K L M N	,,	,,	$5d^{10}$	$6s^2$										
81. Tl	K L M N	,,	,,	$5d^{10}$	$6s^2$	$6p$									
82. Pb	K L M N	,,	,,	$5d^{10}$	$6s^2$	$6p^2$									
83. Bi	K L M N	,,	,,	$5d^{10}$	$6s^2$	$6p^3$									
84. Po	K L M N	,,	,,	$5d^{10}$	$6s^2$	$6p^4$									
85. At	K L M N	,,	,,	$5d^{10}$	$6s^2$	$6p^5$									
86. Rn	K L M N	$5s^2$	$5p^6$	$5d^{10}$	$6s^2$	$6p^6$									

6

87. Fr	K L M N	$5s^2$	$5p^6$	$5d^{10}$		$6s^2$	$6p^6$		$7s$						
88. Ra	K L M N	$5s^2$	$5p^6$	$5d^{10}$		$6s^2$	$6p^6$		$7s^2$						
89. Ac	K L M N	$5s^2$	$5p^6$	$5d^{10}$		$6s^2$	$6p^6$	$6d$	$7s^2$						
90. Th	K L M N	$5s^2$	$5p^6$	$5d^{10}$		$6s^2$	$6p^6$	$6d^2$	$7s^2$						
91. Pa	K L M N	$5s^2$	$5p^6$	$5d^{10}$	$5f^2$	$6s^2$	$6p^6$	$6d$	$7s^2$						
92. U	K L M N	,,	,,	,,	$5f^3$	,,	,,	$6d$	$7s^2$						
93. Np	K L M N	,,	,,	,,	$5f^4$	,,	,,	$6d$	$7s^2$						
94. Pu	K L M N	,,	,,	,,	$5f^6$	,,	,,		$7s^2$						
95. Am	K L M N	,,	,,	,,	$5f^7$	,,	,,		$7s^2$						
96. Cm	K L M N	,,	,,	,,	$5f^7$	,,	,,	$6d$	$7s^2$						
97. Bk	K L M N	,,	,,	,,	$5f^9$	,,	,,		$7s^2$						
98. Cf	K L M N	,,	,,	,,	$5f^{10}$	,,	,,		$7s^2$						
99. Es	K L M N	,,	,,	,,	$5f^{11}$	,,	,,		$7s^2$						
100. Fm	K L M N	,,	,,	,,	$5f^{12}$	,,	,,		$7s^2$						
101. Md	K L M N	,,	,,	,,	$5f^{13}$	,,	,,		$7s^2$						
102. No	K L M N	,,	,,	,,	$5f^{14}$	,,	,,		$7s^2$						
103. Lr	K L M N	,,	,,	,,	$5f^{14}$	,,	,,	$6d$	$7s^2$						
104. Ku	K L M N	$5s^2$	$5p^6$	$5d^{10}$	$5f^{14}$	$6s^2$	$6p^6$	$6d^2$	$7s^2$						

7

— Законченный электронный слой



А.П.КРЕШКОВ

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИЗДАНИЕ ЧЕТВЕРТОЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ

1

Издательство ·ХИМИЯ·

А.П.КРЕШКОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ДОПУЩЕНО МИНИСТЕРСТВОМ ВЫСШЕГО
И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР
В КАЧЕСТВЕ УЧЕБНИКА ДЛЯ СТУДЕНТОВ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ ВУЗОВ



Москва~1976

543
К 80

УДК 543.061(075.8)

Крешков А. П.
К 80 Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ, книга первая, изд. 4-е, перераб. М., «Химия», 1976.

472 с., 35 табл., 49 рис., список литературы 19 ссылок.

Книга является первой частью курса «Основы аналитической химии» и предназначена в качестве учебника для студентов химико-технологических специальностей высших учебных заведений.

В книге изложены общие теоретические основы аналитической химии, теория, методы и техника качественного анализа неорганических веществ.

Новое четвертое издание учебника переработано по сравнению с предыдущим (третье издание вышло в 1970 г.).

В книге приводятся практические примеры, способствующие развитию у студентов навыков научно-исследовательской работы.

$К\frac{20506\text{-}018}{050(01)\text{-}76}$ 18-76

543

© Издательство «Химия», 1976 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 11
Введение 13

§ 1. Анализ и синтез 13
§ 2. Предмет аналитической химии 14
§ 3. Развитие аналитической химии 16
§ 4. Качественный и количественный анализ 17

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Глава I. **Реакции, применяемые в аналитической химии** 19

§ 1. Понятие об аналитических реакциях 19
§ 2. Типы реакций, применяемых в аналитической химии 19
§ 3. Влияние среды на состояние ионов в растворах 21
§ 4. Обратимые и необратимые аналитические реакции 22
§ 5. Направление аналитических реакций; правила обменного разложения . . 24
§ 6. Применение закона действия масс в аналитической химии 28
§ 7. Границы применимости закона действия масс 30
§ 8. Сильные и слабые электролиты 31
§ 9. Активность 33
§ 10. Коэффициент активности и ионная сила 34
§ 11. Гомогенные и гетерогенные системы 37

Глава II. **Теоретические основы реакций, применяемых в аналитической химии** 38

А. Теоретические основы кислотно-основного взаимодействия 38

§ 1. Ионное произведение воды 38
§ 2. Ионы гидроксония 39
§ 3. Равновесие H^+- и OH^--ионов в водных растворах: понятие о pH 40
§ 4. Равновесие в водных растворах слабых электролитов 43
§ 5. Влияние сильных кислот или сильных оснований на степень электролитической диссоциации слабых электролитов 46
§ 6. Влияние воды на свойства и поведение растворенного вещества 47
§ 7. Буферные растворы 48
§ 8. Применение буферных растворов в химическом анализе 52
§ 9. Теоретические основы гидролиза 53
§ 10. Механизм гидролитического расщепления 54
§ 11. Подавление и усиление гидролиза солей 57
§ 12. Применение гидролиза в химическом анализе 59
§ 13. Поведение амфотерных гидроокисей в водных растворах 59
§ 14. Константы электролитической диссоциации амфотерных гидроокисей . . 60

Б. Теоретические основы реакций осаждения — растворения 63

§ 15. Осаждение как один из основных методов химического анализа 63
§ 16. Произведение растворимости 65
§ 17. Произведение активностей 67

§ 18. Вычисление растворимости электролитов в воде по произведению растворимости 68
§ 19. Влияние различных факторов на растворимость малорастворимых электролитов 69

В. Основы теории образования и разложения комплексных соединений, применяемых в аналитической химии 69

§ 20. Характеристика комплексных соединений, имеющих значение в химическом анализе 69
§ 21. Квантовомеханические представления о строении комплексов 72
§ 22. Равновесия в растворах комплексных соединений 74
§ 23. Константы нестойкости комплексов 75
§ 24. Внутрикомплексные соединения 77
§ 25. Методы разложения и образования комплексов, применяемых в аналитической химии 79
§ 26. Применение метода комплексообразования в химическом анализе . . . 80

Г. Теоретические основы окислительно-восстановительных реакций, применяемых в аналитической химии 83

§ 27. Окисление — восстановление как один из основных методов химического анализа 83
§ 28. Направление реакций окисления — восстановления 90
§ 29. Окислительно-восстановительные потенциалы 93
§ 30. Зависимость между значениями окислительно-восстановительных потенциалов и условиями, в которых протекают реакции окисления — восстановления 100
§ 31. Вычисление окислительно-восстановительных потенциалов 102
§ 32. Вычисление окислительно-восстановительных потенциалов с учетом коэффициентов активностей 103

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Глава III. **Введение в качественный анализ** 104

А. Методы качественного анализа 104

§ 1. Цели и задачи качественного анализа 104
§ 2. Анализ мокрым и сухим путем 108
§ 3. Химические и физические методы качественного анализа 109
§ 4. Макро-, полумикро- и микрометоды 111
§ 5. Капельный анализ 113
§ 6. Микрокристаллоскопический анализ 114
§ 7. Метод растирания порошков 114
§ 8. Методы анализа, основанные на нагревании и сплавлении веществ . . . 115
§ 9. Спектральный качественный анализ 116
§ 10. Хроматографический метод анализа 119
§ 11. Кинетические методы анализа 125

Б. Условия выполнения качественных реакций 126

§ 12. Специфичность и чувствительность реакций 126
§ 13. Максимальная чувствительность аналитических реактивов 129
§ 14. Способы повышения чувствительности реакций (метода) 129
§ 15. Маскировка и демаскировка ионов 132
§ 16. Определение pH среды 134
§ 17. Регулирование pH среды в процессе аналитических определений 135

В. Реактивы 136

§ 18. Понятие о химических реактивах 136
§ 19. Концентрация применяемых реактивов 138
§ 20. Техника пользования реактивами 138

Г. Посуда и приборы, применяемые в качественном анализе 139

§ 21. Химическая посуда 139
§ 22. Приборы 140

Д. Аналитические группы 141

§ 23. Дробный и систематический анализ 141

§ 24. Аналитическая классификация катионов 143
§ 25. Сводные таблицы действия реактивов на катионы и анионы 144

Е. Периодический закон Д. И. Менделеева и аналитическая классификация ионов 145

§ 26. Значение периодического закона в аналитической химии 145
§ 27. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева как классификация атомов по их строению 145
§ 28. Зависимость некоторых химико-аналитических свойств элементов от положения их в периодической системе Д. И. Менделеева 148
§ 29. Растворимость химических соединений в связи с положением элементов в периодической системе Д. И. Менделеева 151
§ 30. Открытие новых аналитических реакций 152
§ 31. Аналитические группы и периодическая система элементов Д. И. Менделеева 153

ОБНАРУЖЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КАТИОНОВ И АНАЛИЗ СМЕСЕЙ КАТИОНОВ

Глава IV. **Первая аналитическая группа катионов** 155

§ 1. Характеристика первой аналитической группы катионов 155
§ 2. Общие реакции катионов первой аналитической группы 155

Реакции катионов 1-й подгруппы 161

§ 3. Обнаружение NH_4^+-ионов 161
§ 4. Методы разложения и удаления солей аммония 162
§ 5. Обнаружение K^+-ионов 165
§ 6. Обнаружение Rb^+-ионов 168
§ 7. Обнаружение Cs^+-ионов 168
§ 8. Анализ смеси катионов первой подгруппы (NH_4^+, K^+, Rb^+ и Cs^+) . . 169

Реакции катионов 2-й подгруппы 169

§ 9. Обнаружение Li^+-ионов 169
§ 10. Обнаружение Na^+-ионов 171
§ 11. Обнаружение Mg^{2+}-ионов 172
§ 12. Обзор действия реактивов на катионы первой аналитической группы . . 175
§ 13. Анализ смеси катионов второй подгруппы (Li^+, Na^+, Mg^{2+}) 175
§ 14. Анализ смеси NH_4^+-, Na^+-, K^+-, Mg^{2+}-ионов 178
§ 15. Анализ смеси NH_4^+-, K^+-, Rb^+-, Cs^+-, Li^+-, Na^+-, Mg^{2-}-ионов 183

Глава V. **Вторая аналитическая группа катионов Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}** 184

§ 1. Характеристика второй аналитической группы катионов 184
§ 2. Общие реакции катионов второй аналитической группы 184
§ 3. Обнаружение Ca^{2+}-ионов 189
§ 4. Обнаружение Sr^{2+}-ионов 192
§ 5. Обнаружение Ba^{2+}-ионов 193
§ 6. Обзор действия реактивов на катионы второй аналитической группы . . 195
§ 7. Основы теории осаждения катионов второй аналитической группы групповым реактивом — карбонатом аммония 195
§ 8. Систематический ход анализа смеси катионов первой и второй аналитических групп (NH_4^+, K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}) 203
§ 9. Систематический ход анализа смеси катионов первой и второй аналитических групп в присутствии SO_4^{2-}-ионов 207
§ 10. Теоретические основы перевода сульфатов катионов второй аналитической группы в карбонаты 208
§ 11. Исследовательская работа. Идентификация неизвестных индивидуальных соединений, образованных ионами водорода и катионами I и II аналитических групп с ограниченным числом анионов (OH^-, Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$ и PO_4^{3-}) 210

Глава VI. **Третья аналитическая группа катионов** 215

§ 1. Характеристика третьей аналитической группы катионов 215
§ 2. Общие реакции катионов третьей аналитической группы 216
§ 3. Обнаружение Be^{2+}-ионов 223

§ 4. Обнаружение Al^{3+}-ионов 223
§ 5. Обнаружение ионов титана(IV) 225
§ 6. Обнаружение Cr^{3+}-ионов 226
§ 7. Обнаружение Mn^{2+}-ионов 227
§ 8. Обнаружение Fe^{3+}-ионов 231
§ 9. Обнаружение Fe^{2+}-ионов 232
§ 10. Обнаружение Co^{2+}-ионов 233
§ 11. Обнаружение Ni^{2+}-ионов 235
§ 12. Обнаружение Zn^{2+}-ионов 237
§ 13. Обнаружение ионов циркония(IV) 239
§ 14. Обнаружение UO_2^{2+}-ионов 240
§ 15. Обзор действия реактивов на катионы третьей аналитической группы . . 241
§ 16. Использование коллоидных систем в химическом анализе 241
§ 17. Основы теории осаждения катионов третьей аналитической группы групповым реактивом — сульфидом аммония 248
§ 18. Теоретические основы применения органических реактивов в качественном анализе неорганических веществ 253
§ 19. Методы разделения некоторых катионов третьей аналитической группы 259
§ 20. Систематический ход анализа смеси катионов третьей аналитической группы 260
§ 21. Систематический ход анализа смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп 268
§ 22. Систематический ход анализа смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп в присутствии PO_4^{3-}-ионов 269
§ 23. Исследовательская работа. Идентификация неизвестных индивидуальных соединений, образованных катионами третьей аналитической группы с ограниченным числом анионов (PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, S^{2-}, Cl^-, NO_3^-, OH^-) 274

Глава VII. **Четвертая аналитическая группа катионов** 277

§ 1. Характеристика четвертой аналитической группы катионов 277
§ 2. Общие реакции катионов четвертой аналитической группы 279

Реакции катионов первой подгруппы (подгруппы меди) 286

§ 3. Обнаружение Hg^{2+}-ионов 286
§ 4. Обнаружение Cu^{2+}-ионов 288
§ 5. Обнаружение Cd^{2+}-ионов 290
§ 6. Обнаружение Bi^{3+}-ионов 291

Реакции катионов второй подгруппы (подгруппы мышьяка) 293

§ 7. Обнаружение ионов мышьяка(III) 293
§ 8. Обнаружение ионов мышьяка(V) 293
§ 9. Общие реакции обнаружения As^{III} и As^{V} 295
§ 10. Обнаружение ионов сурьмы(III) 297
§ 11. Обнаружение ионов сурьмы(V) 297
§ 12. Общие реакции обнаружения Sb^{III} и Sb^{V} 298
§ 13. Обнаружение ионов олова(II) 298
§ 14. Обнаружение ионов олова(IV) 299
§ 15. Общие реакции обнаружения ионов олова(II) и олова(IV) 299
§ 16. Отделение ионов олова от других ионов четвертой аналитической группы 300
§ 17. Обнаружение ионов германия(IV) 300
§ 18. Отделение ионов германия от других ионов четвертой аналитической группы 301
§ 19. Обзор действия реактивов на катионы четвертой аналитической группы . 301
§ 20. Основы теории осаждения сульфидов катионов четвертой аналитической группы групповым реактивом — сероводородом 301
§ 21. Систематический ход анализа смеси катионов четвертой аналитической группы 311
§ 22. Исследовательская работа. Идентификация неизвестных индивидуальных соединений, образованных катионами I, II, III, IV аналитических групп с ограниченным числом анионов (Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, S^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CrO_4^{2-} и OH^-) 320

Глава VIII. **Пятая аналитическая группа катионов (группа серебра)** 323

§ 1. Характеристика пятой аналитической группы катионов 323
§ 2. Общие реакции катионов пятой аналитической группы 323
§ 3. Обнаружение Ag^+-ионов 324
§ 4. Обнаружение $[Hg_2]^{2+}$-ионов 326
§ 5. Обнаружение Pb^{2+}-ионов 327
§ 6. Обзор действия реактивов на катионы пятой аналитической группы . . . 328
§ 7. Систематический ход анализа смеси катионов пятой аналитической группы 330
§ 8. Исследовательская работа. Идентификация неизвестного индивидуального соединения, образованного катионами V аналитической группы с ограниченным числом анионов (Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, S^{2-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$ и OH^-) 331

Глава IX. **Анализ смеси ионов всех пяти аналитических групп** 333

§ 1. Сероводородный метод анализа 333
§ 2. Недостатки сероводородного метода анализа 337
§ 3. Ошибки, возникающие при анализе смеси ионов пяти аналитических групп 337
§ 4. Бессероводородные методы анализа 341

ОБНАРУЖЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ АНИОНОВ И АНАЛИЗ СМЕСЕЙ АНИОНОВ

Глава X. **Разделение анионов на группы. Методы анализа** 342

§ 1. Аналитическая классификация анионов 342
§ 2. Групповые реактивы на анионы 342
§ 3. Классификация методов анализа анионов 343

Глава XI. **Первая аналитическая группа анионов** 345

§ 1. Характеристика первой группы анионов 345
§ 2. Реакции анионов первой группы 345
§ 3. Обнаружение Cl^--ионов 350
§ 4. Обнаружение Br^--ионов 353
§ 5. Обнаружение I^--ионов 355
§ 6. Обнаружение CN^--ионов 357
§ 7. Обнаружение SCN^--ионов 359
§ 8. Обнаружение $[Fe(CN)_6]^{4-}$-ионов 360
§ 9. Обнаружение $[Fe(CN)_6]^{3-}$-ионов 361
§ 10. Обнаружение NO_3^--ионов 362
§ 11. Обнаружение NO_2^--ионов 364
§ 12. Обнаружение S^{2-}-ионов 368
§ 13. Обнаружение CH_3COO^--ионов 370
§ 14. Обнаружение BrO_3^--ионов 371
§ 15. Обнаружение ClO_3^--ионов 371
§ 16. Обнаружение ClO_4^--ионов 372
§ 17. Обзор действия реактивов на анионы первой группы 373

Методы анализа некоторых смесей анионов 373

§ 18. Анализы смеси Cl^--, Br^-- и I^--ионов 373
§ 19. Анализ смеси Cl^--, Br^--, I^-- и SCN^--ионов 377
§ 20. Анализ смеси Cl^--, ClO_3^-- и ClO_4^--ионов 378
§ 21. Анализ смеси NO_2^-- и NO_3^--ионов 378
§ 22. Анализ смеси анионов первой группы (Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-) 379

Глава XII. **Вторая аналитическая группа анионов** 385

§ 1. Характеристика второй группы анионов 385
§ 2. Общие реакции анионов второй группы 385
§ 3. Обнаружение SO_3^{2-}-ионов 387
§ 4. Обнаружение $S_2O_3^{2-}$-ионов 390

§ 5. Обнаружение $S_2O_3^{2-}$-ионов в присутствии SO_3^{2-}-ионов 392
§ 6. Обнаружение SO_4^{2-}-ионов 393
§ 7. Обнаружение CO_3^{2-}-ионов 394
§ 8. Обнаружение CO_3^{2-}-ионов в присутствии SO_3^{2-}- и $S_2O_3^{2-}$-ионов 395
§ 9. Обнаружение PO_4^{3-}-ионов 395
§ 10. Обнаружение CrO_4^{2-}-ионов 398
§ 11. Обнаружение AsO_3^{3-}-ионов 400
§ 12. Обнаружение AsO_4^{3-}-ионов 400
§ 13. Обнаружение BO_2^-- и BO_3^{3-}-ионов 401
§ 14. Обнаружение SiO_3^{2-}-ионов 402
§ 15. Обнаружение F^--ионов 404
§ 16. Обнаружение $C_2O_4^{2-}$-ионов 405
§ 17. Обнаружение VO_3^--ионов 406
§ 18. Обнаружение MoO_4^{2-}-ионов 408
§ 19. Обнаружение WO_4^{2-}-ионов 409
§ 20. Обзор действия реактивов на анионы второй группы 414
Методы анализа некоторых смесей анионов 414
§ 21. Анализ смеси AsO_3^{3-}-, AsO_4^{3-}-, PO_4^{3-}- и BO_3^{3-}-ионов 414
§ 22. Анализ смеси SO_3^{2-}-, SO_4^{2-}-, $S_2O_3^{2-}$- и CO_3^{2-}-ионов 415
§ 23. Анализ смеси VO_3^--, MoO_4^{2-}- и WO_4^{2-}-ионов 416
§ 24. Анализ смеси анионов второй группы (SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}) 417
§ 25. Анализ смеси анионов первой и второй групп 422
§ 26. Исследовательская работа. Идентификация кислот 427

Глава XIII. **Обнаружение металлов и неметаллов, идентификация солей и других индивидуальных соединений и анализ их смесей** 429

§ 1. Подготовка вещества к анализу 429
§ 2. Предварительные испытания 429
§ 3. Растворение анализируемого вещества в воде, кислотах и щелочах . . . 434
§ 4. Переведение в растворимое состояние веществ, нерастворимых в воде, кислотах и щелочах 437
§ 5. Анализ исследуемого вещества 438
§ 6. Обнаружение металлов и неметаллов 439
§ 7. Идентификация солей и других индивидуальных соединений 441
§ 8. Обнаружение микропримесей 445
§ 9. Анализ сплавов 448
§ 10. Анализ силикатов и алюмосиликатов 451
§ 11. Анализ смеси неорганических веществ 452
§ 12. Экспрессный метод анализа смесей катионов и анионов 454
§ 13. Экстракционный метод качественного анализа 456
§ 14. Идентификация нерастворимых веществ 457
§ 15. Исследовательская работа. Идентификация природных веществ или технических продуктов 458

Литература 460
Предметный указатель 461

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия относится к числу фундаментальных наук, изучаемых студентами химических и химико-технологических вузов и факультетов. Она играет огромную воспитательную роль в процессе подготовки молодых специалистов.

Современное развитие аналитической химии, обусловленное в значительной мере прогрессом различных отраслей производства и смежных научных дисциплин (в первую очередь, экспериментальной физики и физической химии), характеризуется широким внедрением в практику заводских и научно-исследовательских лабораторий различных инструментальных методов анализа, автоматических систем химико-аналитического контроля, основанных на использовании прецизионных физических и физико-химических приборов и аппаратов и электронных вычислительных машин.

Бурное развитие науки и техники предъявляет определенные и достаточно высокие требования к подготовке специалистов. В связи с этим в процессе подготовки к новому изданию (предыдущее издание выпущено в 1970 г.) учебник подвергся существенной переработке, основным критерием которой явилось более глубокое изложение теории рассматриваемых в книге вопросов и приближение содержания учебника к запросам производства.

Учебник издается в трех книгах: 1 — «Теоретические основы. Качественный анализ»; 2 — «Количественный анализ»; 3 — «Физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа».

В новом издании расширены представления о методах осаждения (в том числе осаждения возникающими реактивами), соосаждения, хроматографии, экстракции, концентрирования и т. п. Уделено внимание анализу веществ высокой чистоты. Переработан раздел гравиметрического (весового) анализа. Коренной переработке подверглись разделы, посвященные применению реакций и методов окисления — восстановления (книга 1, гл. II и книга 2, гл. III). Существенно переработана 3-я книга.

В учебник введены задания по исследовательской работе, выполнение которых будет способствовать развитию у студентов химического мышления.

При подготовке учебника к новому изданию уделено большое внимание методическим рекомендациям, облегчающим студентам успешное усвоение излагаемых вопросов программы и глубокое закрепление в памяти изученных разделов теории и практики аналитической химии.

Как показывает опыт, данным учебником пользуются не только студенты химико-технологических специальностей, но и студенты других вузов, поэтому автор, стараясь не выходить за рамки учебной программы, ввел в книгу новые параграфы и разделы за счет исключения второстепенного материала и сведений, приводимых в предшествующих курсах общей и неорганической химии.

Материал учебника изложен и расположен таким образом, чтобы при необходимости можно было без особого ущерба для изучения основного курса опустить отдельные части текста. Эти части, предназначенные для углубленной самостоятельной работы студентов, напечатаны петитом.

Практические работы, приведенные в учебнике, являются примерными. Тип и число этих задач и последовательность их выполнения можно варьировать в соответствии со специальностями и опытом кафедры аналитической химии данного вуза.

В составлении 4-го издания учебника приняли участие доцент А. Н. Яровенко и старший преподаватель Е. К. Крешкова, написавшие совместно с автором главу V второй книги; глава III второй книги также написана Е. К. Крешковой совместно с автором книги.

Пользуясь случаем, автор выражает глубокую благодарность за помощь при подготовке 4-го издания к печати своим сотрудникам доцентам, кандидатам химических наук К. А. Комаровой, В. В. Кузнецову, Л. Б. Кузнецовой, Е. А. Кучкареву, В. Д. Матвееву, С. Л. Рогатинской, Н. Д. Румянцевой, Е. Н. Саюшкиной, Н. Т. Смоловой, Л. П. Сенецкой, Л. А. Швырковой, А. Н. Яровенко, а также Е. К. Крешковой.

Особую благодарность автор выражает официальному рецензенту заслуженному деятелю науки и техники РСФСР, проф. И. М. Кореману за все ценные замечания и пожелания, сделанные при просмотре книги.

АВТОР

1975 г.

Книга с глубоким уважением посвящается светлой памяти дорогого учителя заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, профессора, доктора химических наук
ЯКОВА ИВАНОВИЧА МИХАЙЛЕНКО

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Анализ и синтез

Марксистско-ленинская философия рассматривает предметы и явления в их тесной взаимосвязи и в непрерывном движении. Под понятием движения диалектический материализм подразумевает не только механическое перемещение в пространстве, но всякое изменение вообще, происходящее в природе или в обществе.

Химическое движение рассматривается как превращение вещества, выражающееся в изменении его химического состава или строения. Таким образом, состав вещества и его химическая структура обусловливают определенный характер его химических форм движения.

Для установления химического состава того или иного вещества необходимо определить, какие химические элементы, группы атомов, ионы или молекулы его образуют. Например, химический состав окиси ртути можно определить путем прокаливания ее в пробирке из тугоплавкого стекла. При этом окись ртути разлагается, образуя металлическую ртуть и газообразный кислород:

$$2HgO \xrightarrow{t} 2Hg + O_2\uparrow$$

Отсюда можно сделать заключение, что в состав окиси ртути входят атомы ртути и кислорода.

Качественно выделяющуюся ртуть можно обнаружить по образованию на стенках пробирки серебристых капелек, а получающийся кислород — при помощи тлеющей лучинки, вспыхивающей в атмосфере кислорода.

Количественно образующуюся при термическом разложении навески HgO металлическую ртуть определяют взвешиванием; выделяющийся газообразный кислород — путем измерения его объема.

Метод исследования, основанный на разложении данного вещества на более простые составные части, называют анализом.

Очень часто о составе исследуемого вещества можно судить, не прибегая к его разложению. Так, по спектру паров металлов устанавливают состав сплава; процентное содержание H_2SO_4 в технической серной кислоте устанавливают по ее плотности; по электропроводности известковой воды определяют содержание в ней $Ca(OH)_2$; по интенсивности окраски раствора роданида железа, сравниваемой с окраской эталонного раствора, определяют содержание ионов железа(III) в исследуемом растворе и т. д.; содержания в исследуемом соединении перекисных групп $[O_2]^{2-}$ определяют по реакции с иодистоводородной кислотой, сопровождающейся выделением иода; наличие в органических соединениях двойных связей устанавливают, используя реакцию присоединения иода, сопровождающуюся его обесцвечиванием, и т. д.

Таким образом, при исследовании данного вещества применяют разнообразные методы определения его состава и структуры.

Противоположностью анализа в химии является *синтез* — получение сложного вещества из более простых. Например, получение воды из водорода и кислорода, аммиака — из азота и водорода и т. д. Синтез, так же как и анализ, играет большую роль при определении состава неизвестного соединения, например при исследовании веществ нередко сравнивают их свойства со свойствами идентичных веществ, полученных синтетическим путем.

Для изучения химических явлений, состава и свойств простых и сложных веществ пользуются как методами анализа, так и методами синтеза. Синтез дополняет анализ, и, опираясь на его результаты, можно полнее изучить исследуемое вещество. Анализ и синтез являются мощными средствами познания сущности происходящих в природе явлений. Марксистско-ленинская философия подчеркивает неразрывную связь анализа и синтеза. «*Без анализа нет синтеза*» (Энгельс, «Анти-Дюринг»).

Синтезом воды из водорода и кислорода удалось доказать, что вода — сложное вещество, состоящее из элементов водорода и кислорода. Однако потребовалось прибегнуть еще и к анализу воды, чтобы окончательно убедиться в том, что вода действительно является сложным веществом, отвечающим определенному химическому составу. Так, путем синтеза и анализа был определен химический состав воды.

§ 2. Предмет аналитической химии

Аналитической химией называют науку о методах анализа вещества.

Наряду с общей, неорганической, органической, коллоидной и физической химией аналитическая химия является частью химической науки.

Предметом аналитической химии как науки является теория и практика химического анализа.

Аналитическая химия решает общие проблемы теории химического анализа и разрабатывает частные положения анализа, относящиеся к существующим и вновь создаваемым методам.

Аналитическая химия теоретически обосновывает методы качественного и количественного анализа, с помощью которых можно судить о качественном составе вещества и устанавливать количественные соотношения элементов и химических соединений данного вещества.

Задачи аналитической химии. Задачи аналитической химии можно кратко сформулировать следующим образом.

1. Развитие теории химических и физико-химических методов анализа, научное обоснование, разработка и совершенствование приемов и методов исследования, в том числе автоматических.

2. Разработка методов разделения веществ и методов концентрирования микропримесей.

3. Совершенствование и разработка методов анализа природных веществ, окружающей среды и технических материалов и т. п.

4. Обеспечение химико-аналитического контроля в процессе проведения разнообразных научно-исследовательских работ в области химии и смежных областей науки, промышленности и техники.

5. Поддержание химико-технологических и физико-химических процессов производства на заданном оптимальном уровне на основе систематического химико-аналитического контроля всех звеньев промышленного производства.

6. Создание методов автоматического контроля технологических процессов, сочетающихся с системами управления на основе использования электронных вычислительных, регистрирующих, сигнализирующих, блокирующих и управляющих машин, приборов и аппаратов.

Аналитическая химия, в широком смысле понимания, является наукой не только о качественных и количественных методах определения элементного и молекулярного состава вещества, но и наукой о методах химико-аналитического контроля физико-химических и химико-технологических процессов.

Понятия «аналитическая химия» и «химический анализ». Аналитическая химия является наукой о методах анализа, а химический анализ — это уже известные методы распознавания химического состава исследуемого вещества, используемые на практике. Эти понятия часто смешивают и отождествляют, а между тем подобное отождествление приводит к принижению и неправильному пониманию роли аналитической химии: ее считают не наукой, а особым искусством выполнять анализ, и задачи химика-аналитика сводят к искусству технического воспроизведения данной методики анализа. Химический анализ, позволяющий установить состав анализируемого вещества, можно также рассматривать как измерение результата химической формы движения материи (химического превращения), мерой которого является изменение состава вещества, а аналитическую химию — как науку об измерении химической формы движения материи (Комарь Н. П., 1963 г.).

Значение аналитической химии. Аналитическая химия играет огромную роль в научном и техническом прогрессе, в значительной степени способствуя развитию многих естественных наук, например геохимии, геологии, минералогии, физики, биологии, агрохимии, а также металлургии, медицины и т. д.

Особое значение имеет аналитическая химия в развитии самой химической науки — одной из важнейших областей естествознания.

Аналитические определения необходимы при выполнении каждой научно-исследовательской работы по химии. Кроме того, к аналитическим методам исследования прибегают в процессе выполнения научно-исследовательских работ в области геохимии, геологии, минералогии, металлургии, медицины, биологии, агрохимии и др.

Особенно велико значение аналитической химии и химического анализа в производстве, где необходим постоянный контроль для предупреждения брака, причиной которого часто бывают нежелательные примеси в исходном сырье, промежуточных продуктах и готовой продукции. По результатам анализа судят о течении технологического процесса и о качестве получаемого материала.

Аналитическая химия имеет решающую роль в деле научного обоснования и разработки современных методов автоматического контроля [см. книга 3, Физико-химические (инструментальные) методы анализа], без которых невозможно поддержание химико-технологических и физико-химических процессов производства на заданном оптимальном уровне и обеспечение системы автоматического управления производством.

На основании данных химического анализа геологами ведутся поиски полезных ископаемых. На основе многочисленных определений изотопного состава рудных свинцов и метеоритов установлен возраст земной коры ($5 \cdot 10^9$ лет) и солнечной системы ($>4 \cdot 10^9 - 4{,}5 \cdot 10^9$ лет). По результатам анализа судят о той роли для питания растений и животных, которую играют входящие в состав почв и удобрений так

называемые микроэлементы. По данным анализа крови врачи судят о состоянии здоровья человека.

Без современных методов анализа был бы невозможен синтез новых химических соединений. С другой стороны, новые методы производства требуют более совершенных методов анализа. Роль аналитической химии особенно существенно возрастает в настоящее время, когда у нас решается грандиозная задача создания гигантской химической промышленности.

§ 3. Развитие аналитической химии

Отдельные приемы и методы химического анализа были известны еще в глубокой древности; уже тогда умели анализировать лекарственные препараты, металлы, руды и минералы. Однако аналитическая химия как наука начала складываться значительно позже. Ее развитие теснейшим образом связано с развитием производства.

Первоначально химические методы анализа сводились к качественному анализу рудных и нерудных ископаемых и некоторых веществ, получаемых искусственным путем. Лишь впоследствии начали развиваться методы количественного анализа. Сначала количественный анализ служил целям пробирного искусства, состоявшего в определении содержания и степени чистоты (пробы) золота и серебра. По мере совершенствования количественный анализ стал применяться для определения состава солей, кислот, оснований и органических веществ.

В связи с ростом производства анализ начали использовать для химического контроля технологических процессов химической, металлургической и горнодобывающей промышленности. Развитие производства оказывало все большее влияние на развитие аналитической химии. Бурное развитие за последнее время производства редких и рассеянных элементов и их сплавов, сверхчистых веществ, а также развитие химии и химической технологии мономерных и полимерных материалов способствовали прогрессу аналитической химии.

В свою очередь развитие аналитической химии как науки в значительной степени способствует прогрессу промышленности и техники. В данное время нельзя назвать такие области естествознания, промышленности или техники, где аналитическая химия не была бы тесно связана с практикой и не обеспечивала бы в тесном взаимодействии с производством решение главнейших теоретических проблем и важнейших народнохозяйственных задач.

В настоящее время в связи с развитием разнообразных смежных областей науки и возросшим потенциалом промышленности и техники методы химического анализа значительно усовершенствовались. Сильно возросла точность аналитических определений. Современными средствами анализа можно очень точно анализировать ничтожно малые количества исследуемого вещества (от 10^{-6} до 10^{-12} г) и малые объемы растворов (от 10^{-3} до 10^{-6} мл). В связи с использованием в технике сверхчистых материалов значительно повысилась чувствительность методов анализа, позволяющих определять миллиардные доли процента (ppb) примесей. Наряду с повышением точности и чувствительности методов химического анализа ускорились темпы производства самих анализов. Характерной особенностью современной аналитической химии является применение инструментальных методов анализа и использование непрерывных автоматических способов контроля, высвобождающих труд многих лаборантов и экономящих многие миллионы рублей. Экс-

прессные (быстрые) методы анализа позволяют установить состав и структуру анализируемых продуктов буквально в течение нескольких минут, а иногда и долей минут.

Повышение точности, чувствительности и экспрессности методов анализа служит надежной гарантией, обеспечивающей новые открытия в области науки и техники.

Большие успехи в практике химического анализа и теории аналитической химии достигнуты в СССР, где аналитическая химия получила всестороннее развитие, обусловленное бурным ростом всех отраслей науки, промышленности и техники. В нашей стране создана широкая сеть научно-исследовательских институтов и лабораторий, оборудованных по последнему слову техники; выросли многочисленные высококвалифицированные кадры химиков-аналитиков; решен ряд крупных теоретических проблем аналитической химии и разработаны многие новые химические, физические и физико-химические методы анализа, в разрешении которых принимало участие много выдающихся советских ученых-химиков.

В настоящее время аналитические лаборатории оборудованы новейшей инструментальной техникой, позволяющей быстро и точно, а в ряде случаев автоматически и на расстоянии определять не только главные компоненты анализируемых веществ, но и ничтожные следы примесей. В практику внедрены точнейшие методы разделения, выделения, идентификации и определения разнообразнейших соединений и химических элементов. Широкое применение в химическом анализе получили высокочувствительные органические реактивы, которые впервые применили русские ученые М. А. Ильинский (1856—1941) и Л. А. Чугаев (1873—1922), а также органические растворители, используемые в аналитической практике для анализа разнообразных веществ в неводных растворах. Разработаны новые методы микро- и ультрамикроанализа неорганических веществ, имеющие особо важное значение в производстве полупроводников и веществ сверхвысокой чистоты (И. П. Алимарин, И. М. Коренман и др.).

В Советском Союзе организовано производство аналитических реактивов, установлены нормы степени их чистоты, изучены методы испытания и определения следов примесей, решены многие конкретные вопросы контроля разнообразнейших отраслей производства. Широко применяются во многих лабораториях высокочувствительные методы определения редких и рассеянных элементов в минералах, горных породах, промышленных отходах и концентратах.

§ 4. Качественный и количественный анализ

Анализ вещества может проводиться с целью установления качественного или количественного его состава. В соответствии с этим различают *качественный* и *количественный анализ.*

Качественный анализ позволяет установить, из каких химических элементов состоит анализируемое вещество и какие ионы, группы атомов или молекулы входят в его состав. При исследовании состава неизвестного вещества качественный анализ всегда предшествует количественному, так как выбор метода количественного определения составных частей анализируемого вещества зависит от данных, полученных при его качественном анализе.

Качественный химический анализ большей частью основывается на превращении анализируемого вещества в какое-нибудь новое соединение,

обладающее характерными свойствами: цветом, определенным физическим состоянием, кристаллической или аморфной структурой, специфическим запахом и т. п. Химическое превращение, происходящее при этом, называют *качественной аналитической реакцией*, а вещества, вызывающие это превращение, называют *реактивами* (реагентами).

Например, для обнаружения в растворе Fe^{3+}-ионов анализируемый раствор сначала подкисляют хлористоводородной кислотой, а затем прибавляют раствор гексацианоферрата(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$. В присутствии Fe^{3+}-ионов выпадает синий осадок гексацианоферрата(II) железа $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (берлинская лазурь):

$$4Fe^{3+} + 3\,[Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{Fe_4[Fe(CN)_6]_3}$$

Другим примером качественного химического анализа может служить обнаружение солей аммония путем нагревания анализируемого вещества с водным раствором едкого натра. Ионы аммония в присутствии OH^--ионов образуют аммиак, который узнают по запаху или по посинению влажной красной лакмусовой бумаги:

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow \mathbf{NH_3\uparrow} + H_2O$$

В приведенных примерах растворы гексацианоферрата(II) калия и едкого натра являются соответственно реактивами на Fe^{3+}- и NH_4^+-ионы.

При анализе смеси нескольких веществ, близких по химическим свойствам, их предварительно разделяют и только затем проводят характерные реакции на отдельные вещества (или ионы), поэтому качественный анализ охватывает не только отдельные реакции обнаружения ионов, но и методы их разделения.

Количественный анализ позволяет установить количественные соотношения составных частей данного соединения или смеси веществ. В отличие от качественного анализа количественный анализ дает возможность определить содержание отдельных компонентов анализируемого вещества или общее содержание определяемого вещества в исследуемом продукте.

Методы качественного и количественного анализа, позволяющие определять в анализируемом веществе содержание отдельных элементов, называют *элементным анализом*; функциональных групп — *функциональным анализом*; индивидуальных химических соединений, характеризующихся определенным молекулярным весом, — *молекулярным анализом.*

Совокупность разнообразных химических, физических и физико-химических методов разделения и определения отдельных структурных (фазовых) составляющих гетерогенных систем, различающихся по свойствам и физическому строению и ограниченных друг от друга поверхностями раздела, называют *фазовым анализом.*

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Глава I

РЕАКЦИИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

§ 1. Понятие об аналитических реакциях

Химические превращения, сопровождаемые изменением химического состава и строения веществ и используемые в аналитической химии для целей качественного или количественного анализа, называют *аналитическими реакциями.*

Аналитические реакции должны удовлетворять предъявляемым к ним требованиям и проводиться при строго определенных условиях: оптимальной концентрации ионов водорода или гидроксила и реагента, на холоду или при нагревании, в отсутствие мешающих примесей — посторонних ионов, окислителей и восстановителей, комплексующих агентов, в присутствии благоприятствующих течению реакции в нужном направлении соединений и т. д.

Аналитические реакции применяются для решения следующих задач:

1) качественное обнаружение искомых элементов и их соединений;
2) количественное определение содержания разнообразных веществ;
3) осаждение малорастворимых соединений;
4) переведение нерастворимых в воде соединений в растворимое состояние;
5) переведение низших форм окисления различных элементов в высшие;
6) восстановление высших форм окисления в низшие;
7) отделение элементов или их соединений, разделение смесей;
8) маскировка элементов, мешающих данному определению;
9) демаскировка элементов, находящихся в замаскированном виде, например в форме комплексных соединений;
10) комбинированное воздействие на анализируемый объект с целью разложения («вскрытия») анализируемой пробы различными методами: прокаливания; сплавления с карбонатом натрия, едким натром, тетраборатом натрия, перекисью натрия, пиросульфатом калия; окисления в токе кислорода; восстановления в токе водорода; обработки кислотами и щелочами, окислителями и восстановителями, комплексующими агентами, а также методами пиролиза, пирогидролиза и т. п.

§ 2. Типы реакций, применяемых в аналитической химии

Реакции, применяемые в аналитической химии для обнаружения тех или иных элементов, отделения их друг от друга и количественного определения, протекают преимущественно между ионами. Свойства

ионов определяются положением элементов, образующих эти ионы, в периодической системе Д. И. Менделеева, электронной структурой, зарядом, радиусом, массой, типом химической связи с другими ионами, ионизационным потенциалом, состоянием ионов, средой и атакующими их агентами и основными термодинамическими характеристиками процессов ионизации, диссоциации, сольватации и др.

По характеру реакции, применяемые в аналитической химии, можно подразделить на следующие группы.

1. Кислотно-основные реакции, сопровождающиеся образованием нейтральных молекул — воды, газов, слабых электролитов и комплексных ионов.

2. Реакции буферного действия, сопровождающиеся нейтрализацией ионов водорода (или ионов гидроксила) сильных кислот (или сильных оснований) и одновременной диссоциацией образующихся слабых кислот (или слабых оснований) буферных растворов; в результате первоначальная степень кислотности или основности буферной среды не нарушается.

3. Реакции гидролитического расщепления солей (гидролиз) и других соединений, сопровождающиеся нарушением равновесия электролитической диссоциации воды и образованием слабых кислот или слабых оснований.

4. Протоно-донорные и протоно-акцепторные реакции амфотерных соединений, сопровождающиеся растворением осадков в кислотах (а) и щелочах (б):

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightleftarrows Al^{3+} + 3H_2O \qquad (а)$$

$$Al(OH)_3 \text{ (или } H_3AlO_3) + 3OH^- \rightleftarrows [Al(OH)_6]^{3-} \text{ или } AlO_3^{3-} \cdot 3H_2O \qquad (б)$$

5. Реакции осаждения, сопровождающиеся образованием осадков различного цвета, например, CaC_2O_4 — белый, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ — синий, CuS — черный, CdS — канареечно-желтый, HgI_2 — красный, MnS — телесно-розовый, PbI_2 — золотистый, Ag_3AsO_3 — желтый, Ag_3AsO_4 — шоколадный и т. д.

6. Реакции растворения осадков в кислотах, щелочах, аммиаке и т. п., сопровождающиеся образованием газов, слабых электролитов и комплексных ионов.

7. Реакции комплексообразования, сопровождающиеся присоединением к атомам комплексообразователя различных лигандов — ионов и молекул.

8. Реакции окисления — восстановления, сопровождающиеся переходом электронов.

9. Реакции ионного обмена, протекающие на катионитах или на анионитах.

10. Каталитические реакции, используемые в кинетических методах анализа.

11. Электрохимические реакции, сопровождающиеся окислением — восстановлением, происходящим на электродах, погруженных в анализируемый раствор.

12. Комбинированные реакции, связанные с процессами кислотно-основного взаимодействия, окисления — восстановления, комплексообразования, осаждения — растворения и т. д. Например:

1) окисление — восстановление — комплексообразование

$$2Co^{2+} + 12CN^- + Cl_2 \longrightarrow 2[Co(CN)_6]^{3-} + 2Cl^-$$

2) окисление — восстановление — осаждение

$$2AsO_4^{3-} + 5H_2S + 6H^+ \longrightarrow \downarrow As_2S_3 + 8H_2O + 2S$$

3) растворение — окисление — восстановление

$$As_2S_3 + 14H_2O_2 + 12NH_3 \longrightarrow 2AsO_4^{3-} + 3SO_4^{2-} + 12NH_4^+ + 8H_2O$$

4) окисление — восстановление — кислотно-основное взаимодействие — комплексообразование — растворение

$$3HgS + 2HNO_3 + 12HCl \longrightarrow 3H_2[HgCl_4] + 3S + 2NO + 4H_2O$$

§ 3. Влияние среды на состояние ионов в растворах

Среда оказывает глубокое влияние на состояние вещества в растворе. В зависимости от свойств среды в растворах могут образовываться различные ионы одних и тех же элементов.

Ниже приведены примеры влияния среды на состояние некоторых ионов:

Кислая среда	Слабокислая среда	Нейтральная среда	Слабощелочная среда	Щелочная среда
HSO_4^-, H_2SO_4	SO_4^{2-}, HSO_4^-	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}
$H_2CO_3(H_2O + CO_2)_{ж}$	HCO_3^-, H_2CO_3	HCO_3^-	CO_3^{2-}, HCO_3^-	CO_3^{2-}
$H_2PO_4^-$, H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$	PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
$[Zn(H_2O)_4]^{2+}$, или Zn^{2+}	$[Zn(H_2O)_4]^{2+}$, $[Zn(H_2O)_3OH]^+$, Zn^{2+}, $ZnOH^+$	$ZnOH^+$, $Zn(H_2O)_2(OH)_2$, или $Zn(OH)_2$	$Zn(OH)_2$, $[Zn(H_2O)(OH)_3]^-$, или $HZnO_2^- \cdot 2H_2O$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$, или $ZnO_2^{2-} \cdot 2H_2O$
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$, или Al^{3+}	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$, $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$, или Al^{3+}, $AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$	$Al(OH)_2^+$, $Al(H_2O)_3(OH)_3$, или $Al(OH)_3$	$Al(OH)_3$, $Al(H_2O)_3(OH)_3$, $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$, или $AlO_2^- \cdot 4H_2O$	$[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$, $[Al(H_2O)(OH)_5]^{2-}$, $[Al(OH)_6]^{3-}$, или $AlO_2^- \cdot 4H_2O$, $HAlO_3^{2-} \cdot 3H_2O$, $AlO_3^{3-} \cdot 3H_2O$

Ряд элементов в высшей степени окисления не существует в водных растворах в виде простых ионов (N^{5+}, S^{6+}, Mn^{7+}, W^{6+} и т. п.), а образует сложные ионы NO_3^-, SO_4^{2-}, MnO_4^-, WO_4^{2-} и т. д. Ионы этого типа реагируют как самостоятельные частицы, не распадающиеся на $N^{5+} + 3O^{2-}$, $S^{6+} + 4O^{2-}$, $Mn^{7+} + 4O^{2-}$ и пр.

Сольваты. Большинство реакций, используемых в химическом анализе, протекает в растворах. Ионы и молекулы растворенных веществ соединяются с молекулами растворителя, образуя продукты присоединения, которые называют *сольватами.* Процессы, сопровождающиеся образованием сольватов, называют *сольватацией*, а частный случай сольватации — взаимодействие частиц растворенного вещества с молекулами воды — *гидратацией.* На этих понятиях основано физико-химическое учение Д. И. Менделеева о растворах.

Д. И. Менделеев первый обратил внимание на существование химического взаимодействия между растворенным веществом и растворителем, сопровождающегося сольватацией (гидратацией). Понятие гидратации (сольватации) связывают с изменениями, вызываемыми появлением ионов электролита в растворе (К. П. Мищенко), при этом ионы электролита в растворе изменяют, с одной стороны, свое состояние, а с другой — свойства растворителя и его структуру. Согласно Г. А. Крестову, «под ионной гидратацией следует понимать совокупность изменений, связанных с образованием ионного раствора определенного состава из ионов в газообразном состоянии и жидкого растворителя (воды)».

Таким образом, изменения при гидратации ионов связаны с разнообразными видами взаимодействия в ионных растворах, проявляющихся в изменении состояния ионов в растворе, их подвижности, образовании определенных гидратов из ионов электролитов и молекул воды, изменении свойств и структуры воды и др.

Различают гидратацию первичную (ближнюю), связанную с взаимодействием ионов с молекулами воды, составляющими его непосредственное окружение в растворе, и вторичную (дальнюю), обусловливаемую взаимодействием образовавшихся гидратированных частиц, которые прочно связывают определенное число молекул растворителя с другими молекулами растворителя (воды).

Так как ионы в растворах реагируют с молекулами растворителя, то правильней следовало бы писать формулы ионов с молекулами растворителя, оказывающего существенное влияние на свойства растворенного вещества. Например:

В водной среде

вместо H^+—$H^+(H_2O)$ или H_3O^+; вместо Zn^{2+}—$Zn(H_2O)_4^{2+}$; вместо Al^{3+}—$Al(H_2O)_6^{3+}$; вместо

$$Cr^{3+}—Cr(H_2O)_6^{3+}$$

В среде аммиака

вместо H^+—$H^+(NH_3)$ или NH_4^+; вместо Cu^{2+}—$Cu(NH_3)_4^{2+}$; вместо Ni^{2+}—$Ni(NH_3)_6^{2+}$

В среде безводной уксусной кислоты

вместо H^+—$H^+(CH_3COOH)$ или $CH_3COOH_2^+$; вместо Na^+—$Na(CH_3COOH)_2^+$

В среде безводной серной кислоты

вместо K^+—$[K(H_2SO_4)_3]^+$; вместо Mg^{2+}—$[Mg(H_2SO_4)_3]^{2+}$

В среде хлористоводородной кислоты

вместо Sn^{IV}—$[SnCl_6]^{2-}$; вместо Sb^V—$[SbCl_6]^-$ и т. д.

Однако обычно пользуются более упрощенными формулами.

В данном учебнике принято обозначать положительные и отрицательные заряды реально существующих ионов знаками плюс (+) и минус (—); степень окисления — римскими цифрами.

§ 4. Обратимые и необратимые аналитические реакции

Прямая и обратная реакции. В 1783 г. французский ученый Лавуазье, используя реакцию взаимодействия водяного пара с раскаленным докрасна металлическим железом, впервые доказал, что в состав воды входят водород и кислород. Взаимодействие водяного пара с металлическим железом может быть представлено следующим уравнением:

$$4H_2O + 3Fe \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow \qquad (а)$$

При пропускании газообразного водорода над Fe_3O_4 (при той же температуре) образуются пары воды и металлическое железо согласно уравнению:

$$4H_2 + Fe_3O_4 \longrightarrow 4H_2O + 3Fe \qquad (б)$$

Уравнение (б) выражает собой реакцию, обратную той, которая представлена уравнением (а).

Подобные реакции называют *обратимыми* и выражают следующим образом:

$$4H_2O + 3Fe \rightleftarrows 4H_2 + Fe_3O_4$$

Вместо знака равенства между ними ставят две обращенные в противоположные стороны стрелки.

Это значит, что обе реакции протекают при одной и той же температуре как слева направо, так и в обратном направлении, справа налево.

Первую реакцию называют *прямой*, а вторую — *обратной* по отношению к первой.

Таким образом, четыре вещества, принимающие участие в реакциях, вызывают в данной системе две противоположно направленные, одновременно протекающие реакции.

Обратимые и необратимые химические процессы. Одновременное протекание реакций в двух взаимно противоположных направлениях наблюдается во многих химических процессах: осаждения — растворения, нейтрализации — гидролиза, диссоциации — ассоциации, окисления — восстановления и т. д.

Единство, взаимозависимое возникновение и противопоставление друг другу двух противоположных тенденций, составляет диалектическую сущность и причинную их обусловленность. С возникновением, например, процесса нейтрализации $NH_3 \cdot H_2O$ (NH_4OH) кислотой:

$$NH_3 \cdot H_2O + HCl \rightleftarrows NH_4Cl + HOH$$

или

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$
$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

зарождается и все время противостоит ему обратный процесс гидролиза:

$$NH_4Cl + HOH \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + HCl$$

или

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_2O$$

С другой стороны, явление гидролиза ацетата натрия порождает антипод — процесс нейтрализации, например:

$$CH_3COONa + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$

или

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$
гидролиз
$$CH_3COOH + NaOH \rightleftarrows CH_3COONa + HOH$$

или

$$CH_3COOH + OH^- \rightleftarrows CH_3COO^- + H_2O$$
нейтрализация

Поэтому указанные реакции пишут со знаком обратимости «$\rightleftarrows$»:

$$NH_3 \cdot H_2O \text{ (или } NH_4OH) + H^+ \rightleftarrows NH_4^+ + HOH$$
$$CH_3COO^- + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$



А. Л. Лавуазье (1743—1794).

В ряде случаев обменные реакции идут настолько полно в одном направлении, что их считают практически необратимыми. При написании таких реакций иногда пользуются одной стрелкой, указывающей направление реакции. Например:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow BaSO_4$$

§ 5. Направление аналитических реакций; правила обменного разложения

Протекание аналитических реакций в растворах подчиняется правилам Бертолле. Предложенные более 150 лет тому назад правила Бертолле обычно формулировались следующим образом.

Если смешать две соли AB и DE, то начавшаяся реакция обменного разложения скоро останавливается, в растворе оказываются четыре соли AB, DE, AE и BD, составляющие равновесную систему:

$$AB + DE \rightleftarrows AE + BD$$

Этот случай наблюдается, если исходные и образующиеся соли растворимы в воде. Если же хотя бы одно из веществ нерастворимо и, выделяясь в виде газа или в виде осадка, выходит из сферы реакции, то реакция идет *до конца* в сторону образования этого вещества, т. е. пока не будет исчерпан весь материал для его образования.

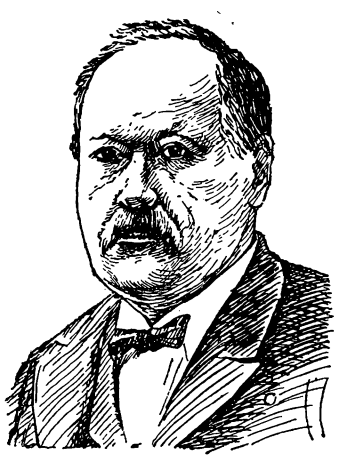
На самом деле вещества, образующиеся в процессе реакции, не выходят из сферы реакции, как предполагал Бертолле, так как все реакции в той или иной мере обратимы:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows \downarrow BaSO_4 + 2HCl$$

На основе теории электролитической диссоциации, предложенной С. А. Аррениусом, Я. И. Михайленко дал более точную формулировку правилам обменного разложения.

1. Если из пришедших в соприкосновение ионов не могут образоваться неэлектролиты, то реакция не идет — в растворе находятся только одни ионы.

2. Если из пришедших в соприкосновение ионов образуются неэлектролиты, слабые электролиты, или малорастворимые вещества, то:



С. А. Аррениус (1859—1927).

а) Реакция идет в сторону образования очень слабого электролита практически до конца, например:

$$\underline{KOH + HCl} \longrightarrow K^+ + Cl^- + \mathbf{H_2O}$$

или в ионной форме

$$H^+ + OH^- \longrightarrow \mathbf{H_2O}$$

Здесь направляет реакцию слабый электролит — **вода.**

б) Реакция идет в сторону образования растворимого в воде слабого электролита не до конца, если «направляющие» вещества имеются как среди конечных, так и среди исходных соединений:

$$\underline{\mathbf{CH_3COOH} + NaOH} \rightleftarrows \mathbf{HOH} + Na^+ + CH_3COO^-$$

или в ионной форме

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows \mathbf{HOH};\quad CH_3COO^- + HOH \rightleftarrows \mathbf{CH_3COOH} + OH^-$$

Здесь направляющими реакцию веществами являются слабый электролит — **вода** (в правую сторону) и слабый электролит — **уксусная кислота** (в левую сторону).

в) Если из пришедших в соприкосновение ионов могут образоваться малорастворимые соединения, то реакция идет в сторону образования этих малорастворимых соединений практически до конца, например:

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow\mathbf{BaCrO_4}$$

Здесь направляет реакцию малорастворимый в воде **хромат бария** $BaCrO_4$, выделяющийся в осадок.

г) Если из пришедших в соприкосновение ионов образуется малорастворимый в воде газ, то реакция идет в сторону образования этого газа практически до конца, например:

$$Na_2S + 2HCl \longrightarrow 2Na^+ + \mathbf{H_2S}\uparrow + 2Cl^-$$

или в ионной форме

$$2H^+ + S^{2-} \longrightarrow \mathbf{H_2S}\uparrow$$

Здесь направляет реакцию малорастворимый в воде газ — **сероводород.**

д) Если из пришедших в соприкосновение частиц образуются слабо диссоциирующие комплексные ионы, то реакция идет в сторону образования этих (комплексных) ионов практически до конца, например:

$$2KCN + Hg(CN)_2 \rightleftarrows 2K^+ + \mathbf{[Hg(CN)_4]^{2-}}$$

Здесь направляют реакцию слабо диссоциирующие молекулы $Hg(CN)_2$ (в левую сторону) и комплексы $[Hg(CN)_4]^{2-}$ (в правую сторону), при избытке KCN реакция идет до конца.

Таким образом, теория электролитической диссоциации дала возможность понять смысл положений Бертолле, обобщила их и прибавила к ним еще новое: практически реакция идет до конца, если из ионов может образоваться очень слабый, растворимый в воде электролит (нейтральная молекула или комплексный ион). Высказанные Бертолле более 100 лет назад положения получили новое развитие.



Я. И. Михайленко (1864—1943).

В настоящее время правила Бертолле — Михайленко формулируют следующим образом.

Обменная реакция идет в сторону образования малорастворимого вещества (осадка или газа), *нейтральных молекул слабых электролитов и комплексных или сложных ионов.*

Примеры обменных аналитических реакций. а) Реакции, идущие с образованием малорастворимых веществ. Например:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow \downarrow\mathbf{BaSO_4} + 2NaCl$$

или в ионной форме

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{BaSO_4}$$

б) Реакции, идущие с образованием газов. К числу газообразных веществ, образующихся в процессе аналитических реакций, относятся H_2, H_2S, H_2Te, H_2Se, NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3, GeH_4, SnH_4, SiH_4, SiF_4, NO, CO, CO_2 и некоторые другие.

В случае получения в процессе какой-либо аналитической реакции одного из указанных газов реакция направляется в сторону образования этого газа. Например:

$$FeS + H_2SO_4 \longrightarrow \mathbf{H_2S\uparrow} + FeSO_4$$

или в ионной форме

$$2H^+ + S^{2-} \longrightarrow \mathbf{H_2S\uparrow}$$

в) Реакции, идущие с образованием слабых электролитов. К числу слабых электролитов, образующихся в процессе аналитических реакций, относятся: вода, слабые кислоты и основания и некоторые соли, например $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, $Fe(SCN)_3$ и некоторые другие.

Если в процессе аналитической реакции образуется какой-либо из слабых электролитов, реакция направляется в сторону образования этого электролита. Например:

$$H_2SO_4 + 2CH_3COONa \longrightarrow \mathbf{2CH_3COOH} + Na_2SO_4$$

или в ионной форме

$$2CH_3COO^- + 2H^+ \longrightarrow \mathbf{2CH_3COOH}$$

г) Реакции, идущие с образованием комплексных ионов типа $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, $[AgS_2O_3]^-$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[HgCl_4]^{2-}$, $[HgBr_4]^{2-}$, $[HgI_4]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ и многие другие.

Указанные комплексные ионы можно рассматривать как составные части комплексных соединений: $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $K_4[Fe(CN)_6]$ и т. п. В формулах подобных комплексных соединений в квадратные скобки заключают внутреннюю сферу, представляющую собой комплексообразователь и непосредственно связанные с ним ионы и нейтральные молекулы:

$$Hg(NO_3)_2 + 2KI \longrightarrow \downarrow \mathbf{HgI_2} + 2KNO_3$$

$$2KI + HgI_2 \longrightarrow \mathbf{K_2[HgI_4]}$$

или в ионной форме

$$Hg^{2+} + 4I^- \longrightarrow \mathbf{[HgI_4]^{2-}}$$

д) Реакции, идущие в сторону образования сложных ионов, типа CO_3^{2-}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, HSO_4^-, CrO_4^{2-}, $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$, SiO_3^{2-}, PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, AsO_4^{3-}, $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, NO_2^-, NO_3^-, OH^- и др. В настоящее время по ряду соображений сложные ионы типа

NO_3^-, OH^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} и т. п. рассматриваются иногда как комплексные ионы (А. А. Гринберг). Например:

$$H_2O + SO_3 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}; \quad CaO + HOH \longrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

В большинстве случаев при смешивании растворов реагирующих веществ протекают обратимые обменные реакции. Например,

$$MgCl_2 + 2NH_4OH \rightleftarrows \downarrow Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl$$

$Mg(OH)_2$ — осадок, растворимый в растворе NH_4Cl. Поэтому гидроокись магния неколичественно (не полностью) осаждается гидроокисью аммония.

В процессе, казалось бы, самых разнообразных реакций очень часто образуются одни и те же химические продукты. Например:

$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow \mathbf{NH_4OH} + NaCl \qquad (а)$$

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow \mathbf{2NH_4OH} + CaCl_2 \qquad (б)$$

$$(NH_4)_2SO_4 + HOH \rightleftarrows \mathbf{NH_4OH} + NH_4HSO_4 \qquad (в)$$

$$(NH_4)_2SO_4 + 2Na_2CO_3 + 2HOH \longrightarrow \mathbf{2NH_4OH} + Na_2SO_4 + 2NaHCO_3 \qquad (г)$$

Это объясняется тем, что реакции протекают не между отдельными электролитами, а между образующимися при их диссоциации ионами. В рассмотренных случаях — между NH_4^+- и OH^--ионами:

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow \mathbf{NH_4OH}(NH_3 \cdot H_2O) \longrightarrow NH_3\uparrow + \mathbf{H_2O}$$

Примечание. Следует иметь в виду, что в водных растворах аммиака не существует недиссоциированных молекул гидроокиси аммония, т. е. молекул состава NH_4OH. Это объясняется тем, что атом азота [L-слой ($n = 2$)] характеризуется наличием лишь четырех валентных орбиталей, принимающих участие в образовании ковалентных связей. В состав недиссоциированных молекул гидроокиси аммония должен был бы входить азот, окруженный десятью электронами (пять ковалентных связей), что противоречит данным теории строения атомов и положению азота в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. При растворении аммиака в воде образуется его гидрат $H_3N\cdots HOH$ или $NH_3 \cdot H_2O$, который выделен в виде кристаллов, существующих при низкой температуре *.

Образование ионов аммония в водном растворе можно представить уравнением:

$$NH_3 + HOH \rightleftarrows [NH_4]^+ + OH^-$$

Однако указанное равновесие сильно сдвинуто влево. Поэтому в водных растворах NH_3 имеется относительно небольшая концентрация гидроксильных ионов. Вот почему водные растворы аммиака отличаются слабой щелочной реакцией, т. е. ведут себя как растворы слабых оснований.

В дальнейшем ради простоты и для удобства написания уравнений некоторых реакций вместо формулы гидрата аммиака мы будем иногда писать формулу гидроокиси аммония NH_4OH. Однако еще раз подчеркиваем, что такого рода формула условна.

Для полной характеристики направления аналитических реакций дополним этот раздел примерами реакций, протекающих под влиянием изменения зарядов реагирующих веществ. Например, некоторые сульфиды металлов (NiS, CoS, HgS и др.) не растворяются в воде и хлористоводородной кислоте, но стоит только обработать сульфид окислителем, способным окислить сульфидную серу в свободную или сульфатную серу, как под влиянием изменения заряда сульфидной серы сульфид растворяется:

$$3NiS + 8HNO_3 \longrightarrow 3Ni(NO_3)_2 + 3S + 2NO + 4H_2O$$

* Астахова Е. К., Астахов К. В., ЖФХ, 1962, т. 36, с. 2570.

§ 6. Применение закона действия масс в аналитической химии

Скорость химической реакции зависит от различных факторов (природы реагирующих веществ, температуры, давления, катализаторов и т. п.). Впервые на зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ указал Н. Н. Бекетов.

Эта закономерность, получившая впоследствии название закона действия масс, была сформулирована норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге (1867) следующим образом: *скорость химической реакции прямо пропорциональна действующим массам, т. е. концентрациям реагирующих веществ.*

Скорость реакции не остается постоянной, а изменяется во времени по мере взаимодействия исходных веществ.

Истинную скорость (v) реакции в данный момент рассматривают как производную от концентрации по времени: $v = dC/dt$.

Энергия активации. Реакция протекает за счет активных молекул, обладающих избыточной энергией, что проявляется в повышенной скорости их движения, усиленных колебаниях атомов в молекуле или в повышенных электронных уровнях энергии (возбужденное состояние). Переход исходной молекулы в активную называют *активацией.* Энергия, необходимая для активации, называется энергией активации. Она равна разности между средней энергией активированных частиц и средней энергией исходных молекул при температуре реакции.

Скорость химической реакции возрастает с увеличением температуры, это объясняется тем, что число активных молекул с повышением температуры увеличивается.

Логарифм константы скорости реакции ($\lg K$) находится в линейной зависимости от обратного значения абсолютной температуры ($1/T$).

При химическом взаимодействии система должна перейти от исходного состояния до активного состояния через энергетический барьер.

Энергия активации реакций, протекающих между ионами, которые взаимодействуют практически при каждом столкновении, сопровождающемся перераспределением электронной плотности и возникновением новых химических связей (например, $Hg^{2+} + S^{2-} \rightarrow HgS$), очень мала или практически равна нулю. Поэтому большинство химических реакций ионов, сопровождающихся образованием соединений типа сульфида ртути, протекают без нагревания. Подробное изложение теории энергии активации не входит в нашу задачу; поэтому мы отсылаем интересующихся этим вопросом читателей к курсам физической химии, в которых этот вопрос рассматривается с различных точек зрения.

Химическое равновесие. Для обратимой аналитической реакции определяемого вещества A с реагентом B, сопровождающейся образованием продуктов D и E:



Н. Н. Бекетов (1827—1911).

$$A + B \rightleftarrows D + E$$

скорость прямой реакции v_1 взаимодействия вещества A с веществом B при постоянной температуре прямо пропорциональна концентрациям этих веществ

$$v_1 = K_1 [A][B]$$

где K_1 — коэффициент пропорциональности (константа скорости), зависящий от природы реагирующих веществ, температуры и давления;

[A] и [B] — молярные концентрации веществ A и B.

Для обратного процесса скорость v_2 взаимодействия вещества D с веществом E равна:

$$v_2 = K_2 [D][E]$$

где K_2 — коэффициент пропорциональности (константа скорости) для данного процесса;
[D] и [E] — молярные концентрации веществ D и E.

По мере взаимодействия исходных веществ A и B их начальные концентрации уменьшаются; следовательно, постепенно уменьшается начальная скорость прямой реакции v_1. По мере накопления продуктов реакции D и E концентрации их увеличиваются; следовательно, скорость обратной реакции v_2 постепенно увеличивается. Наконец, наступает такой момент, когда скорость прямой реакции v_1 становится равной скорости обратной реакции v_2.

При установившемся равенстве скоростей прямой и обратной реакций наступает *химическое равновесие.* Состояние химического равновесия характеризуется тем, что концентрация исходных и конечных продуктов реакции при данных температуре и давлении остается постоянной. Иными словами, при установлении равновесия в единицу времени образуется такое количество веществ D и E, какое в это же время распадается с образованием веществ A и B.

Таким образом, химическое равновесие является динамическим (подвижным): в момент равновесия химическое взаимодействие не прекращается, а продолжает идти с одинаковой скоростью в обоих направлениях — слева направо и справа налево.

Константа равновесия реакции. В момент химического равновесия скорости прямой и обратной реакций равны ($v_1 = v_2$), поэтому

$$K_1 [A] [B] = K_2 [D] [E]$$

откуда

$$K_1/K_2 = [D] [E]/[A] [B] = K$$

Таким образом, отношение произведения концентраций конечных продуктов реакции к произведению концентраций исходных продуктов реакции достигает определенного значения, когда устанавливается химическое равновесие. Эту величину, постоянную для данной реакции при данной температуре, называют *константой равновесия реакции* (K)*.

Константа равновесия реакции представляет собой отношение констант скоростей прямой и обратной реакций $K = K_1/K_2$ *и изменяется с изменением температуры и давления.*

Константа равновесия реакции K определяет относительные количества компонентов, составляющих равновесную систему. Она показывает, что на состояние равновесия влияет каждое из участвующих в реакции веществ. Если изменить концентрацию одного из них, то равновесие нарушится. Чтобы величина K оставалась постоянной, должна измениться концентрация и другого компонента данной равновесной системы.

Всякое нарушение равновесия, при неизменных температуре и давлении, путем увеличения или уменьшения концентрации одного или нескольких реагирующих веществ немедленно приводит к новому состоянию равновесия.

Пользуясь константами равновесия реакций, можно теоретически предсказывать и математически рассчитывать направление разнообразных химических реакций, стремящихся к определенному состоянию химического равновесия.

---

*Концентрации [A], [B], [D] и [E] в выражении для константы равновесия являются равновесными.

Например, если константа равновесия реакции, выражаемой уравнением

$$A + B \rightleftarrows D + E$$

равна 10^{-6}, т. е. согласно закону действия масс $[D][E]/[A][B] = 10^{-6}$, то это означает, что произведение равновесных концентраций продуктов реакции в 1 000 000 раз меньше произведения концентраций исходных продуктов реакции. Следовательно, равновесие сдвинуто в левую сторону, т. е. указанная выше реакция протекает справа налево.

Если K равно 10^6, то это означает, что произведение концентраций конечных продуктов реакции в 1 000 000 раз больше произведения концентраций исходных продуктов реакции. Следовательно, равновесие в этом случае будет сдвинуто в правую сторону, т. е. указанная выше реакция протекает слева направо.

Для реакции:

$$aA + bB \rightleftarrows dD + eE$$

уравнение, выражающее константу равновесия, представляют следующим образом:

$$[D]^d [E]^e/[A]^a [B]^b = K \qquad (1)$$

т. е. коэффициенты мольных соотношений стехиометрического уравнения становятся показателями степени значений концентраций.

В общем виде закон действия масс в применении к обратимым реакциям можно сформулировать следующим образом.

При установившемся химическом равновесии в обратимой реакции отношение произведения равновесных концентраций конечных продуктов этой реакции к произведению равновесных концентраций исходных продуктов реакции есть величина постоянная.

Если коэффициенты a, b, d, e не равны единице, то численные значения концентраций [A], [B], [D] и [E] должны быть возведены в соответствующие степени.

Закон действия масс и следствие из него широко используются в тех случаях, когда известны константы химического равновесия, для расчетов:

1) равновесных концентраций ионов слабого электролита, на которые он диссоциирует, если известна его исходная концентрация;

2) равновесных концентраций исходных или конечных продуктов химико-аналитических или химико-технологических процессов;

3) равновесных концентраций ионов водорода и гидроксила и степени электролитической диссоциации электролита в водных растворах слабых кислот или оснований, гидролизующихся солей, буферных растворах и т. п.;

4) равновесных концентраций катионов и анионов и растворимости малорастворимых в воде электролитов.

На основании закона действия масс могут быть теоретически рассчитаны неизвестные константы равновесия, если известны (или определены экспериментальным путем) равновесные концентрации слабых электролитов.

§ 7. Границы применимости закона действия масс

Уравнение (1), выражающее константу равновесия реакции, применимо только для идеальных растворов.

В большинстве случаев реальные растворы не точно соответствуют законам для идеальных растворов, так же как это наблюдается и в от-

ношении идеальных и реальных газов. Поэтому при использовании закона действия масс получаются лишь приближенные результаты, но для практических целей в ряде случаев такая точность достаточна.

При концентрациях реагирующих веществ, меньших и незначительно превышающих одномолярные, результаты расчетов, получающиеся в случае применения закона действия масс, для слабых электролитов отклоняются на несколько процентов от действительных. Для сильных электролитов наблюдаются значительные отклонения даже при более низких концентрациях.

Закон действия масс в его классической форме применим только к неэлектролитам и слабым электролитам в разбавленных водных растворах. Все сильные электролиты (щелочи, сильные кислоты, соли) и слабые электролиты в концентрированных водных растворах не подчиняются закону действия масс.

§ 8. Сильные и слабые электролиты

Различают *сильные* и *слабые электролиты.* Сильные электролиты в растворах практически диссоциированы полностью. К этой группе электролитов относится большинство солей, щелочей и сильных кислот. К слабым электролитам принадлежат слабые кислоты и слабые основания и некоторые соли: хлорид ртути(II), цианид ртути(II), роданид железа(III), иодид кадмия. Растворы сильных электролитов при больших концентрациях обладают значительной электропроводностью, причем она с разбавлением растворов возрастает незначительно. Растворы слабых электролитов при больших концентрациях отличаются незначительной электропроводностью, сильно увеличивающейся при разбавлении растворов.

При растворении вещества в каком-либо растворителе образуются простые (несольватированные) ионы, нейтральные молекулы растворенного вещества, сольватированные (в водных растворах гидратированные) ионы (например, $H^+ \cdot H_2O$, $[Na(H_2O)_n]^+$ и т. д.), ионные пары (или ионные двойники), представляющие собой электростатически ассоциированные группы противоположно заряженных ионов (например, $H_3O^+ \cdot Cl^-$, $Ca^{2+}_{сол} \cdot SO^{2-}_{4сол}$), образование которых наблюдается в подавляющем числе неводных растворов электролитов, комплексные ионы (например, $[AlF_6]^{3-}$), сольватированные молекулы и др.

В водных растворах сильных электролитов существуют только простые или сольватированные катионы и анионы. В их растворах нет молекул растворенного вещества. Поэтому неверно предполагать наличие молекул NaCl или наличие длительных связей между Na^+ и Cl^- или $Na^+_{сол}$ и $Cl^-_{сол}$ в водном растворе хлорида натрия.

В водных растворах слабых электролитов растворенное вещество может существовать в виде простых и сольватированных (гидратированных) ионов и недиссоциированных молекул.

В неводных растворах некоторые сильные электролиты (например, HCl) диссоциированы не полностью даже при умеренно высоких концентрациях. В большинстве органических растворителей наблюдается образование ионных пар противоположно заряженных ионов (подробнее см. книга 2).

В ряде случаев невозможно провести резкую границу между сильными и слабыми электролитами.

Межионные силы. Под действием межионных сил вокруг каждого свободно движущегося иона группируются, располагаясь симметрично,

другие ионы, заряженные обратным знаком, образуя так называемую ионную атмосферу, или ионное облако, замедляющее движение иона в растворе.

Например, в растворе KCl вокруг движущихся ионов калия группируются ионы хлора, а вблизи движущихся ионов хлора создается атмосфера из ионов калия.

Ионы, подвижность которых ослаблена силами межионного притяжения, проявляют в растворах пониженную химическую активность. Это вызывает несоответствие поведения сильных электролитов классической форме закона действия масс.

Посторонние ионы, присутствующие в растворе данного электролита, также оказывают сильное влияние на подвижность его ионов. Чем выше концентрация, тем значительнее межионное взаимодействие и тем сильнее посторонние ионы влияют на подвижность ионов.

У слабых кислот и оснований связь водорода или гидроксила в их молекулах является в значительной степени не ионной, а ковалентной; поэтому *при растворении слабых электролитов в растворителях, обладающих даже большой диэлектрической проницаемостью, большая часть их молекул не распадается на ионы.*

Растворы сильных электролитов отличаются от растворов слабых электролитов тем, что в них нет недиссоциированных молекул. Это подтверждается современными физическими и физико-химическими исследованиями. Например, исследование кристаллов сильных электролитов типа KCl рентгенографическим путем подтверждает тот факт, что кристаллические решетки солей построены из ионов.

При растворении в растворителе с большой диэлектрической проницаемостью вокруг ионов образуются сольватные (в воде гидратные) оболочки, препятствующие их соединению в молекулы. *Поскольку сильные электролиты даже в кристаллическом состоянии не образуют молекул, они тем более не образуют их в растворах.*

Однако экспериментальным путем найдено, что электропроводность водных растворов сильных электролитов не эквивалентна той электропроводности, которую можно было бы ожидать при 100%-ной диссоциации молекул растворенных электролитов на ионы.

С помощью теории электролитической диссоциации, предложенной Аррениусом, оказалось невозможным объяснить этот и ряд других фактов. Для их объяснения были выдвинуты новые научные положения.

В настоящее время несоответствие свойств сильных электролитов классической форме закона действия масс может быть объяснено при помощи теории сильных электролитов, предложенной Дебаем и Хюккелем. Основная идея этой теории заключается в том, что в растворах между ионами сильных электролитов возникают силы взаимного притяжения. Эти *межионные силы* вызывают отклонение поведения сильных электролитов от законов идеальных растворов. Наличие этих взаимодействий вызывает взаимное торможение катионов и анионов.

Влияние разбавления на межионное притяжение. Межионное притяжение вызывает отклонения в поведении реальных растворов аналогично тому, как межмолекулярное притяжение в реальных газах влечет за собой несоответствие их поведения законам для идеальных газов. Чем больше концентрация раствора, тем плотнее ионная атмосфера и тем меньше подвижность ионов, а следовательно, и электропроводность электролитов.

Подобно тому как свойства реального газа при низких давлениях приближаются к свойствам газа идеального, так и свойства растворов

сильных электролитов при большом разбавлении приближаются к свойствам идеальных растворов.

Иными словами, в разбавленных растворах расстояния между ионами настолько велики, что испытываемое ионами взаимное притяжение или отталкивание чрезвычайно мало и практически сводится к нулю.

Таким образом, наблюдаемое увеличение электропроводности сильных электролитов при разбавлении их растворов объясняется ослаблением межионных сил притяжения и отталкивания, обусловливающим увеличение скорости движения ионов.

Чем менее диссоциирован электролит и чем более разбавлен раствор, тем меньше межионное электрическое влияние и тем меньше наблюдается несоответствий закону действия масс, и, наоборот, чем больше концентрация раствора, тем больше межионное электрическое влияние и тем больше наблюдается несоответствий закону действия масс.

По указанным выше причинам *к водным растворам сильных электролитов, а также к концентрированным водным растворам слабых электролитов нельзя применять закон действия масс в его классической форме.*

§ 9. Активность

Для более точных расчетов на основе закона действия масс вместо равновесных концентраций пользуются *активностями.*

Эта величина введена для учета взаимного притяжения ионов, взаимодействия растворенного вещества с растворителем и других явлений, изменяющих подвижность ионов и не учитываемых теорией электролитической диссоциации.

Активность для бесконечно разбавленных растворов равна концентрации:

$$a = C$$

Для реальных растворов вследствие сильного проявления межионных сил активность меньше концентрации.

Активность можно рассматривать как величину, характеризующую степень связанности частиц электролита. Таким образом, активность является эффективной (действующей) концентрацией, проявляющей себя в химических процессах в качестве реально действующей массы в отличие от общей концентрации вещества в растворе.

Коэффициент активности. Численно активность равна концентрации, умноженной на коэффициент f, называемый *коэффициентом активности*:

$$a = Cf$$

Коэффициент активности является величиной, отражающей все имеющиеся в данной системе явления, вызывающие изменения подвижности ионов, и представляет собой отношение активности к концентрации: $f = a/C$. При бесконечном разбавлении концентрация и активность становятся равными, а коэффициент активности равняется единице.

Для реальных систем коэффициент активности обычно меньше единицы. Активности и коэффициенты активности, отнесенные к бесконечно разбавленным растворам, отмечают индексом (*) и обозначают соответственно a^*, f^*, γ^*.

Уравнение, применяемое к реальным растворам. Если подставить значения активности вместо значений концентрации данного вещества в уравнение, характеризующее равновесие реакции, то активность будет выражать влияние этого вещества на состояние равновесия.

Подстановка активности вместо концентрации в уравнения, вытекающие из закона действия масс, делает эти уравнения применимыми к реальным растворам.

Так, для реакции $A + B \rightleftarrows D + E$ получим:

$$(a_D a_E)/(a_A a_B) = K \qquad (2)$$

или, если подставить значения $a = Cf$:

$$(C_D f_D C_E f_E)/(C_A f_A C_B f_B) = K \qquad (2a)$$

В случае применения уравнений, вытекающих из закона действия масс, к растворам сильных электролитов и к концентрированным растворам слабых электролитов или к растворам слабых электролитов в присутствии других электролитов необходимо вместо равновесных концентраций подставлять активности. Например, константа электролитической диссоциации электролита типа Kt_2An_3 выражается уравнением:

$$K_{Kt_2An_3} = \left(a^2_{Kt^{3+}} a^3_{An^{2-}}\right)/a_{Kt_2An_3}$$

Константы электролитической диссоциации, определяемые с помощью активностей, называют *истинными* или *термодинамическими константами электролитической диссоциации.*

Значения коэффициентов активностей. Зависимость коэффициента активности от различных факторов сложна и ее определение встречает некоторые трудности, поэтому в ряде случаев (в особенности в случае растворов слабых электролитов), где не требуется большая точность, в аналитической химии ограничиваются применением закона действия масс в его классической форме.

Значения коэффициентов активности некоторых ионов приведены в табл. 1.

Таблица 1. **Приближенные значения средних коэффициентов активности f при разной ионной силе μ раствора**

Заряд иона	Ионная сила, μ								
	0	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
1	1	0,97	0,95	0,93	0,90	0,87	0,81	0,76	0,70
2	1	0,87	0,82	0,74	0,66	0,57	0,44	0,33	0,24
3	1	0,73	0,64	0,51	0,39	0,28	0,15	0,08	0,04
4	1	0,56	0,45	0,30	0,19	0,10	0,04	0,01	0,003
Для H^+	1	0,98	0,97	0,95	0,92	0,90	0,88	0,84	0,83
Для OH^-	1	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,85	0,81	0,80

Примечание. При расчетах, не требующих большой точности, для ионов H^+ и OH^- можно применять значения средних коэффициентов активности, найденных для однозарядных ионов.

§ 10. Коэффициент активности и ионная сила

Коэффициент активности ионов зависит не только от концентрации данного электролита в растворе, но и от концентрации посторонних ионов, присутствующих в этом растворе. Мерой электрического взаимо-

действия между всеми ионами в растворе является так называемая *ионная сила*, значение которой зависит от концентрации и зарядов всех ионов, присутствующих в растворе.

Ионная сила μ раствора, содержащего ионы Kt, An и т. п., может быть определена по формуле:

$$\mu = 0{,}5\left([\mathrm{Kt}]\, Z_{\mathrm{Kt}}^2 + [\mathrm{An}]\, Z_{\mathrm{An}}^2 + \ldots\right) \tag{3}$$

где [Kt], [An] — концентрации ионов Kt, An, моль/л; Z_{Kt}, Z_{An} — заряды ионов.

Или, иначе говоря, *ионная сила раствора равна полусумме произведений концентраций ионов на квадраты их зарядов:*

$$0{,}5 \sum C_i Z_i^2$$

Например, для раствора, содержащего в 1 л 0,01 моль $BaCl_2$ и 0,1 моль $NaNO_3$, ионная сила равна:

$$\mu = 0{,}5\left([\mathrm{Ba}^{2+}] \cdot 2^2 + [\mathrm{Cl}^-] \cdot 1^2 + [\mathrm{Na}^+] \cdot 1^2 + [\mathrm{NO}_3^-] \cdot 1^2\right)$$

так как $[Cl^-] = 2[Ba^{2+}] = 2 \cdot 0{,}01$ моль/л, то

$$\mu = 0{,}5\,(0{,}01 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0{,}01 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 1^2) = 0{,}13$$

С увеличением ионной силы раствора коэффициент активности уменьшается. Однако, достигнув определенного минимального значения, коэффициент активности при дальнейшем увеличении ионной силы возрастает.

Зависимость коэффициента активности иона от ионной силы очень разбавленного водного раствора электролита выражается следующей формулой Дебая и Хюккеля:

$$\lg f = -0{,}5 Z^2 \sqrt{\mu} \tag{4}$$

где Z — заряд иона.

Зависимость ионной силы от концентрации раствора. Для сильно разбавленных растворов бинарного электролита (типа Kt^+An^-), состоящего из однозарядных ионов (NaCl, KCl, $NaNO_3$, KNO_3 и т. п.), ионная сила равна:

$$\mu = 0{,}5\left([\mathrm{Kt}^+] \cdot 1^2 + [\mathrm{An}^-] \cdot 1^2\right) = 0{,}5\left([\mathrm{Kt}^+] + [\mathrm{An}^-]\right)$$

$$[\mathrm{Kt}^+] = [\mathrm{An}^-] = C_{\text{мол}}$$

($C_{\text{мол}}$ — молярная концентрация, иногда ее обозначают C)

$$\mu = 0{,}5 \cdot 2C_{\text{мол}} = C \tag{5}$$

т. е. *ионная сила разбавленных растворов бинарного электролита (типа Kt^+An^-) равна молярной концентрации электролита.*

Для электролитов указанного типа

$$\lg f = -0{,}5\sqrt{C_{\text{мол}}} \approx -0{,}5\sqrt{C} \tag{6}$$

Аналогичным образом можно показать, что для сильно разбавленных растворов электролитов типа $KtAn_2$ ($BaCl_2$) и Kt_2An (Na_2CO_3)

$$\mu = 3C \tag{7}$$

$$\lg f = -0{,}5 Z^2 \sqrt{3C} \tag{8}$$

Для электролитов типа $Kt^{2+}An^{2-}$ ($ZnSO_4$):

$$\mu = 4C \tag{9}$$

$$\lg f = -0{,}5 Z^2 \sqrt{4C} \tag{10}$$

Для электролитов типа $Kt^{3+}An_3^-$ ($AlCl_3$) и $Kt_3^+An^{3-}$ (Na_3PO_4)

$$\mu = 6C \tag{11}$$

$$\lg f = -0{,}5 Z^2 \sqrt{6C} \tag{12}$$

В общем виде для электролита $Kt_a^{l+}An_b^{m-}$ ионную силу раствора можно вычислить по формуле:

$$\mu = (aCl^2 + bCm^2)/2 \qquad (12a)$$

где C — молярная концентрация раствора электролита.

Например, для 0,01 M раствора $Al_2(SO_4)_3$

$$\mu = (2C3^2 + 3C2^2)/2 = 15C$$

или

$$\mu = 15 \cdot 0{,}01 = 0{,}15$$

Пример 1. Вычислить ионную силу раствора, содержащего в 1000 г воды 0,01 моль $CaCl_2$ и 0,1 моль Na_2SO_4. (Принять, что моляльная концентрация приблизительно равна молярной.)

Решение. На основании формулы (3) вычисляем μ:

$$\mu = 0{,}5\left([Ca^{2+}] \cdot 2^2 + [Cl^-] \cdot 1^2 + [Na^+] \cdot 1^2 + [SO_4^{2-}] \cdot 2^2\right) =$$
$$= 0{,}5\,(0{,}01 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0{,}01 \cdot 1^2 + 2 \cdot 0{,}1 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 2^2) = 0{,}33$$

Пользуясь формулой (7), получаем тот же результат

$$\mu = 3C_{CaCl_2} + 3C_{Na_2SO_4} = 3 \cdot 0{,}01 + 3 \cdot 0{,}1 = 0{,}33$$

Пример 2. Вычислить активность ионов в растворе, содержащем в 1 л 0,001 моль $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3$.

Решение. На основании формулы (3) вычисляем ионную силу раствора:

$$\mu = 0{,}5\left([NH_4^+] \cdot 1^2 + [Fe^{3+}] \cdot 3^2 + [SO_4^{2-}] \cdot 2^2\right) =$$
$$= 0{,}5\,[0{,}001\,(2 \cdot 1^2 + 2 \cdot 3^2 + 4 \cdot 2^2)] = 0{,}5\,(0{,}001 \cdot 36) = 0{,}018 \approx 0{,}02$$

Приближенные значения средних коэффициентов активности f при $\mu = 0{,}02$ (см. табл. 1) соответственно равны:

$$f_{NH_4^+} = 0{,}87; \quad f_{Fe^{3+}} = 0{,}28; \quad f_{SO_4^{2-}} = 0{,}57$$

Следовательно:

$$a_{NH_4^+} = 0{,}001 \cdot 2 \cdot 0{,}87 \approx 1{,}7 \cdot 10^{-3}$$

$$a_{Fe^{3+}} = 0{,}001 \cdot 2 \cdot 0{,}28 \approx 5{,}6 \cdot 10^{-4}$$

$$a_{SO_4^{2-}} = 0{,}001 \cdot 4 \cdot 0{,}57 \approx 2{,}3 \cdot 10^{-3}$$

Пример 3. Вычислить коэффициенты активности и активности в 0,001 M растворе $Fe_2(SO_4)_3$.

Решение. На основании формулы (3) вычисляем ионную силу раствора:

$$\mu = 0{,}5\left([Fe^{3+}] \cdot 3^2 + [SO_4^{2-}] \cdot 2^2\right) =$$
$$= 0{,}5\,[0{,}001\,(2 \cdot 3^2 + 3 \cdot 2^2)] = 0{,}5\,(0{,}001 \cdot 30) = 0{,}015$$

На основании формулы (4) вычисляем коэффициенты активности:

$$\lg f_{Fe^{3+}} = -0{,}5 \cdot 3^2 \sqrt{0{,}015} = -0{,}5880 = \bar{1}{,}4510$$
$$f_{Fe^{3+}} \approx 0{,}28$$

$$\lg f_{SO_4^{2-}} = -0{,}5 \cdot 2^2 \sqrt{0{,}015} = -0{,}2608 = \bar{1}{,}7560$$
$$f_{SO_4^{2-}} \approx 0{,}57$$

Следовательно:

$$a_{Fe^{3+}} = 0{,}001 \cdot 2 \cdot 0{,}28 = 5{,}6 \cdot 10^{-4}$$

$$a_{SO_4^{2-}} = 0{,}001 \cdot 3 \cdot 0{,}57 = 1{,}7 \cdot 10^{-3}$$

§ 11. Гомогенные и гетерогенные системы

Различают гомогенные и гетерогенные системы. *Гомогенными* называют такие системы, которые не имеют поверхностей раздела между частями системы с различными свойствами, т. е. состоят из одной фазы.

Растворы солей, кислот, оснований и других веществ, смеси растворимых друг в друге жидкостей, смешанные кристаллы являются гомогенными системами.

Гетерогенными называют системы, состоящие из двух или нескольких фаз. Каждая фаза отделена от другой поверхностями раздела. Например, система, состоящая из жидкости и осадка, образована двумя фазами: твердой (осадок) и жидкой (насыщенный раствор).

Гетерогенными системами являются жидкости, соприкасающиеся с твердыми телами; газы, соприкасающиеся с жидкостями или с твердыми телами; смеси нерастворимых друг в друге жидкостей; смеси твердых тел различного состава, за исключением смешанных кристаллов.

Глава II

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕАКЦИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

А. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

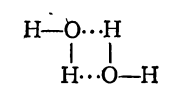
§ 1. Ионное произведение воды

Вода является важнейшим растворителем, широко применяемым в практике аналитической химии.

Химически чистая жидкая вода является простейшей гомогенной системой, с которой обычно начинается изучение этих систем. Угол связи в молекуле воды HOH равен $\sim 105°$; межъядерное расстояние O←→H составляет 0,97 Å; H←→H — 1,63 Å; дипольный момент равен $1{,}87 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед. Сильный дипольный характер молекул H_2O обусловливает особую склонность воды образовывать продукты присоединения. Диэлектрическая проницаемость воды (ε) 80,4. Для сравнения приводим значения ε для некоторых других жидкостей: формамид 109,5; синильная кислота 106,8; безводная серная кислота 101; жидкий фтористый водород 83,6; муравьиная кислота 58,5; этиловый спирт 24,30; уксусная кислота 6,15; диоксан 2,2. Это указывает на то, что ε воды довольно высока по сравнению со многими жидкостями.

При комнатной температуре и даже при 0 °С вода обладает заметным давлением пара, которое нужно учитывать при вычислении объемов собранных над водой газов. В жидком состоянии молекулы воды ассоциированы $(H_2O)_n$. Ассоциация возрастает с увеличением давления и понижением температуры. В органических растворителях вода находится полностью в виде димерных молекул $(H_2O)_2$. Обычно степень ассоциации воды n достигает 2—4; при температурах, близких к 0 °С, n равна 8.

Наиболее устойчивыми являются молекулы $(H_2O)_2$, имеющие следующее строение:



Молекулы H_2O подвергаются электролитической диссоциации:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Как видно из уравнения электролитической диссоциации, вода может проявлять и кислотные, и основные свойства.

Применив закон действия масс, получим

$$[H^+][OH^-]/[H_2O] = K_{H_2O} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \qquad (1)$$

где K_{H_2O} — константа электролитической диссоциации воды.

Равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды равна:

$$[H_2O] = C_{H_2O} - [H^+] = C_{H_2O} - [OH^-]$$

где C_{H_2O} — суммарная концентрация диссоциированных и недиссоциированных молекул воды.

Ввиду очень малой степени электролитической диссоциации воды значениями $[H^+]$ и $[OH^-]$ можно пренебречь. Тогда выражение примет вид:

$$[H_2O] = C_{H_2O}$$

Здесь C_{H_2O} — величина постоянная.

Вычислив, сколько молей воды * в 1 л (при 4 °С 1000 г) ее:

$$1000/18{,}015 = 55{,}5 \text{ моль}$$

выразим общую концентрацию воды C_{H_2O} в молях на 1 л:

$$C_{H_2O} = 55{,}5 \text{ моль/л}$$

Подставив это значение в выражение закона действия масс, получим:

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O}[H_2O] = K_{H_2O} \cdot 55{,}5 = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}5 \approx 1 \cdot 10^{-14}$$

Произведение $[H^+][OH^-]$ называют *ионным произведением воды* и обозначают K_W. Эта величина больше константы электролитической диссоциации воды в 55,5 раза.

$$[H^+][OH^-] = K_W \approx 10^{-14} \quad (2)$$

Ионное произведение воды остается постоянным в водных растворах кислот, щелочей, солей или других соединений.

Образование воды согласно уравнению

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O + 57\,390 \text{ Дж/моль } (13\,700 \text{ кал})$$

сопровождается выделением большого количества тепла, независимо от природы реагирующих друг с другом кислот и оснований.

В соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры в системе развиваются процессы, сопровождающиеся поглощением тепла. Следовательно, с повышением температуры указанное равновесие смещается справа налево. Другими словами, диссоциация воды на ионы водорода и гидроксила с повышением температуры увеличивается. Поэтому ионное произведение воды при повышении температуры возрастает.

При температуре кипения воды (100 °С) ионное произведение увеличивается приблизительно в 100 раз по сравнению с его значением при 18 °С и становится равным $10^{-12{,}13} = 74 \cdot 10^{-14} \approx 10^{-12}$.

Вода является слабым электролитом (удельная электропроводность равняется $0{,}04 \cdot 10^{-6}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$). Например, при комнатной температуре в 10^7 л воды в диссоциированном состоянии находится только 1 моль воды, т. е. $6{,}023 \cdot 10^{23}$ молекул (число Авогадро). Так как 1 л воды содержит 55,5 моль H_2O, то в 10^7 л воды содержится всего $55{,}5 \cdot 10^7 \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23}$ молекул ее. Следовательно, на каждые

$$(55{,}5 \cdot 10^7 \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23})/(6{,}023 \cdot 10^{23}) = 55{,}5 \cdot 10^7$$

молекул H_2O электролитически диссоциирует только одна молекула.

Изменение величины константы электролитической диссоциации и ионного произведения воды в зависимости от температуры имеет очень важное значение в теории и практике аналитической химии.

§ 2. Ионы гидроксония

Как уже говорилось ранее (см. гл. I, § 3), растворение вещества сопровождается образованием сольватов.

Ион водорода H^+ в силу присущих ему свойств связывается в растворах с молекулами растворителей и образует положительные комплексные ионы. В водных растворах он образует ион $H_2O \cdot H^+$, т. е. H_3O^+ — ион гидроксония; в среде жидкого аммиака — ион $NH_3 \cdot H^+$,

* 18,015 — молекулярный вес воды.

т. е. NH_4^+ — ион аммония; в среде пиридина — $C_5H_5N \cdot H^+$ — ион пиридиния, в среде безводной уксусной кислоты — $CH_3COOH_2^+$ — ион ацетония и т. д. Поэтому диссоциация воды протекает согласно уравнениям:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad H^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+$$

или

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Высказываются также соображения о существовании ионов гидроксония в форме $H_9O_4^+$:

$$H^+ + 4H_2O \rightleftarrows H_9O_4^+$$

Однако ради простоты мы говорим о ионах водорода вместо ионов гидроксония.

§ 3. Равновесие H^+- и OH^--ионов в водных растворах; понятие о pH

Кислотные и щелочные свойства электролитов характеризуются концентрацией ионов водорода или гидроксила. Так как ионное произведение воды $[H^+][OH^-] = K_W$ при данной температуре неизменно, а $[H^+]$ и $[OH^-]$ — величины переменные, то по значению $[H^+]$ или $[OH^-]$ можно судить о кислотности или щелочности раствора.

Ионное произведение воды K_W при комнатной температуре приблизительно равно $1 \cdot 10^{-14}$, а в нейтральном водном растворе $[H^+] = [OH^-]$; следовательно,

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_W} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Таким образом, концентрация ионов водорода или гидроксила, равная 10^{-7} моль/л, соответствует нейтральной среде. Увеличение или уменьшение $[H^+]$ или $[OH^-]$ сказывается на характере среды. Например, реакция среды кислая, если величина $[OH^-]$ уменьшается (по сравнению с 10^{-7} моль/л); при соответственном повышении величины $[OH^-]$ реакция среды щелочная.

Следовательно, всякий раствор мы будем называть нейтральным, если в нем при комнатной температуре

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Для кислых растворов справедливо условие:

$$[H^+] > [OH^-]; \quad [H^+] > 10^{-7} \text{ моль/л}; \quad [OH^-] < 10^{-7} \text{ моль/л}$$

а для щелочных растворов:

$$[H^+] < [OH^-]; \quad [H^+] < 10^{-7} \text{ моль/л}; \quad [OH^-] > 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Например, если концентрация ионов водорода в растворе равна 10^{-3} моль/л, то реакция раствора кислая. Концентрация ионов гидроксила в таком растворе меньше концентрации ионов водорода, что можно вычислить по ионному произведению воды:

$$[OH^-] = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11} \text{ моль/л}$$

Следует иметь в виду, что в водных растворах различных веществ независимо от их природы и характера всегда сосуществуют два взаимно отрицающие друг друга начала: носители кислых свойств — ионы водорода и носители основных свойств — ионы гидроксила. Например,

H^+-ионы существуют не только в водных растворах кислот, но и в водных растворах оснований; OH^--ионы имеются не только в водных растворах оснований, но и в водных растворах кислот. В процессе самых разнообразных реакций (нейтрализации — гидролиза, окисления — восстановления, осаждения — растворения и др.) $[H^+]$ и $[OH^-]$ в водных растворах могут меняться в широких пределах вследствие либо нейтрализации H^+- или OH^--ионов, либо их образования. Так, реакция $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$ сопровождается понижением концентрации OH^--ионов, а реакция $Cu^{2+} + H_2S \rightarrow \downarrow CuS + 2H^+$ — повышением концентрации H^+-ионов.

Однако всегда и неизменно при 20—25 °С произведение концентраций ионов водорода и ионов гидроксила составляет величину, равную ионному произведению воды, т. е. 10^{-14}.

Концентрация ионов водорода нередко обусловливает направление и оптимальные условия протекания химических реакций, поэтому контроль за состоянием среды в процессе химико-аналитических превращений имеет огромное значение в аналитической химии.

Показатель концентрации ионов водорода. Описанный способ выражения кислотности и щелочности очень показателен, однако представляет некоторые неудобства при выражении малых значений $[H^+]$.

В настоящее время вместо значения $[H^+]$ применяют отрицательный десятичный логарифм этой величины, который называют *показателем концентрации ионов водорода* или *водородным показателем* и обозначают pH:

$$pH = -\lg [H^+] = \lg (1/[H^+]) \quad (3)$$

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad (4)$$

Для чистой воды $pH = -\lg 10^{-7} = 7$.

Соответственно

$$pOH = -\lg [OH^-] = \lg (1/[OH^-]) = -\lg 10^{-7} = 7 \quad (5)$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH} \quad (6)$$

При уменьшении $[H^+]$ значение pH увеличивается; при увеличении $[OH^-]$ значение pOH уменьшается:

в нейтральном водном растворе $pH = pOH = 7$;

в кислом водном растворе $pH < pOH$; $pH < 7$;

в щелочном водном растворе $pH > pOH$; $pH > 7$.

Если испытуемый раствор имеет $pH = 4$, то $pOH = 10$, так как

$$pH + pOH = 14$$

Рис. 1 дает наглядное представление о состоянии среды и значении pH.

Ниже приведены примеры вычисления pH и $[H^+]$.

Пример 1. Вычислить pH раствора, если $[H^+] = 0{,}05 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Решение. $pH = -\lg [H^+] = -\lg 5 + 2\lg 10 = 2 - 0{,}7 = 1{,}3$.

Пример 2. Вычислить pH, если $[H^+] = 5{,}2 \cdot 10^{-5}$.

Решение. $pH = -\lg [H^+] = -\lg 5{,}2 + 5\lg 10 = 5 - 0{,}72 = 4{,}28$.

Пример 3. Вычислить $[H^+]$, если $pH = 2{,}3$.

Решение. Исходя из выражения

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

получим:

$$[H^+] = 10^{-2,3} = 10^{-3} \cdot 10^{+0,7} = 10^{-3}x$$

$$\lg x = 0{,}7; \quad x = 5{,}0$$

Так как любое число x равно числу 10, возведенному в степень, равную логарифму данного числа, т. е. $10^{\lg x}$, то $[H^+] = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Произведение $a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$. Рассмотренные ранее представления об ионном произведении воды применимы для случая диссоциации химически чистой воды.

В водных растворах, в которых равновесные концентрации ионов водорода или гидроксила могут иметь большие значения (например,

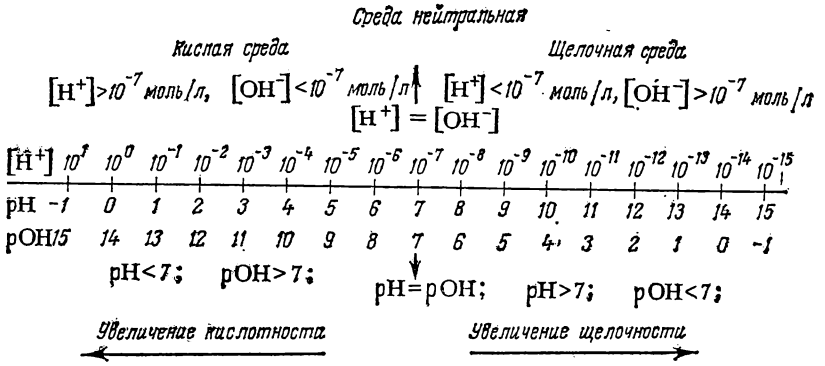


Рис. 1. Зависимость среды раствора от значений $[H^+]$ и pH.

в водных растворах кислот и оснований), ионное произведение воды должно выражаться формулой:

$$a_{H^+} a_{OH^-} = K'_W \tag{7}$$

где a_{H^+} и a_{OH^-} — соответственно активности ионов водорода и ионов гидроксила;

K'_W — истинная константа; ее значение не зависит от ионной силы раствора.

Так как $a_{H^+} = [H^+] f_{H^+}$, а $a_{OH^-} = [OH^-] f_{OH^-}$, то можно написать:

$$[H^+][OH^-] = K'_W / (f_{H^+} f_{OH^-}) = K'_W / f_1^2$$

Следовательно,

$$K_W = K'_W / (f_{H^+} f_{OH^-}) = K'_W / f_1^2 \tag{8}$$

где f_{H^+} и f_{OH^-} — коэффициенты активности;

f_1 — среднее значение коэффициента активности.

Таким образом, величина $K'_W = a_{H^+} a_{OH^-}$ отличается от величины $K_W = [H^+][OH^-]$.

Уравнение (8) показывает, что в водных растворах электролитов значение K_W может изменяться в зависимости от ионной силы раствора.

В химически чистой воде, в которой равновесные концентрации ионов водорода и гидроксила чрезвычайно малы и составляют всего лишь 10^{-7} моль/л, $f_{H^+} = f_{OH^-} = 1$, следовательно,

$$a_{H^+} = [H^+] = a_{OH^-} = [OH^-]$$

$$a_{H^+} a_{OH^-} = [H^+][OH^-] = K_W = K'_W = 10^{-14}$$

§ 4. Равновесие в водных растворах слабых электролитов

Константа электролитической диссоциации. Частным случаем константы равновесия реакции служит *константа электролитической диссоциации*, являющаяся характерной величиной для данного электролита, растворенного в определенном растворителе.

Например, константа электролитической диссоциации:

а) для одноосновной кислоты

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

$$K_{CH_3COOH} = [H^+][CH_3COO^-]/[CH_3COOH] = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$$

б) для двухосновной кислоты

$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$ первая ступень электролитической диссоциации

$$K_1 = [H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3] = 4{,}13 \cdot 10^{-7}$$

$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$ вторая ступень электролитической диссоциации

$$K_2 = [H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 4{,}70 \cdot 10^{-11}$$

Первая константа электролитической диссоциации для двухосновной кислоты больше второй константы. Это показывает, что двухосновная кислота электролитически диссоциирует по первой ступени сильнее, чем по второй. Применительно к угольной кислоте можно сказать, что H_2CO_3 является более сильной кислотой, чем HCO_3^-.

Константа электролитической диссоциации данного электролита сильно зависит от природы растворителя, в котором он растворен. Например, добавление к водному раствору уксусной кислоты другого растворителя (например, диоксана), имеющего меньшую диэлектрическую проницаемость (ε диоксана — 2,2), чем вода (ε воды — 80,4), вызывает уменьшение константы диссоциации уксусной кислоты. В водно-диоксановой смеси, содержащей 82% диоксана, K_{CH_3COOH} уменьшается до $3 \cdot 10^{-11}$, т. е. примерно в 1 000 000 раз по сравнению с ее значением для водного раствора CH_3COOH.

Константы диссоциации характеризуют силу кислот и оснований. Чем больше константа диссоциации, тем больше диссоциация рассматриваемого электролита. Из сравнения значений K можно заключить, например, что азотистая кислота ($K_{HNO_2} = 5{,}1 \cdot 10^{-4}$) сильнее уксусной ($K_{CH_3COOH} = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$) и т. д. (см. табл. 2 и 4).

Зная константу электролитической диссоциации, легко вычислить концентрацию ионов H^+ и OH^- кислоты и основания, степень электролитической диссоциации электролита, степень гидролиза солей, изменения концентраций H^+ и OH^- в процессе нейтрализации слабых кислот и слабых оснований и т. п.

Расчеты, основанные на применении констант равновесий ионных реакций, дают возможность оценить состояние равновесной системы. С помощью теории ионных равновесий могут быть решены многие вопросы, связанные с выяснением возможности течения данной реакции и преимущественного направления исследуемого процесса (Н. П. Комарь, 1955 г.).

Понятие о показателях констант диссоциации кислот и оснований (pK_A и pK_B). В литературе очень часто константы диссоциации кислот и оснований выражают значениями их обратных (т. е. отрицательных) логарифмов, которые обозначают pK_A для кислот и pK_B для оснований. Например, $K_{CH_3COOH} = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$, pK_A уксусной кислоты, или pK_{CH_3COOH} равен $-\lg K_{CH_3COOH} = 5 - \lg 1{,}82 = 5 - 0{,}26 = 4{,}74$.

Соответственно pK_A азотистой кислоты представляет собой отрицательный логарифм $K_{HNO_2} = 5{,}1 \cdot 10^{-4}$: $pK_A = pK_{HNO_2} = -\lg K_{HNO_2} = -\lg 5{,}1 \cdot 10^{-4} = 4 - \lg 5{,}1 = 4 - 0{,}71 = 3{,}29$.

Таблица 2. **Приближенные формулы для вычисления концентраций ионов водорода и гидроксила в водных растворах кислот, оснований, буферных растворах слабых кислот в присутствии солей этих кислот и слабых оснований в присутствии этих оснований, а также в растворах гидролизующихся бинарных солей**

Электролит	$[H^+]$	$[OH^-]$
Вода	$[H^+] = \sqrt{K_W}$	$[OH^-] = \sqrt{K_W}$
Сильная кислота	$[H^+] \approx C_{HAn}$	$[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]} = \frac{K_W}{C_{HAn}}$
Сильное основание	$[H^+] = \frac{K_W}{[OH^-]} = \frac{K_W}{C_{KtOH}}$	$[OH^-] \approx C_{KtOH}$
Слабая кислота	$[H^+] = \sqrt{K_{HAn} C_{HAn}}$	$[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]} = \frac{K_W}{\sqrt{K_{HAn} C_{HAn}}}$
Слабое основание	$[H^+] = \frac{K_W}{[OH^-]} = \frac{K_W}{\sqrt{K_{KtOH} C_{KtOH}}}$	$[OH^-] = \sqrt{K_{KtOH} C_{KtOH}}$
Слабая кислота в присутствии ее соли	$[H^+] = K_{HAn} \frac{C_{HAn}}{C_{KtAn}} = K_{HAn} \frac{C_{HAn}}{[An^-]}$	$[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]} = \frac{K_W C_{KtAn}}{K_{HAn} C_{HAn}}$
Слабое основание в присутствии его соли	$[H^+] = \frac{K_W}{[OH^-]} = \frac{K_W C_{KtAn}}{K_{KtOH} C_{KtOH}}$	$[OH^-] = K_{KtOH} \frac{C_{KtOH}}{C_{KtAn}} = K_{KtOH} \frac{C_{KtOH}}{[Kt^+]}$
Соль, образованная катионом слабого основания и анионом сильной кислоты	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W C_{KtAn}}{K_{KtAn}}} = \sqrt{K_{гидр} C_{KtAn}}$	$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W K_{KtOH}}{C_{KtAn}}}$
Соль, образованная катионом сильного основания и анионом слабой кислоты	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W K_{HAn}}{C_{KtAn}}}$	$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W C_{KtAn}}{K_{HAn}}} = \sqrt{K_{гидр} C_{KtAn}}$
Соль, образованная катионом слабого основания и анионом слабой кислоты	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W K_{HAn}}{C_{KtAn}}} = K_{HAn} \sqrt{K_{гидр}}$	$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W K_{KtAn}}{K_{HAn}}} = K_{KtOH} \sqrt{K_{гидр}}$

Величины pK_A и pK_B называют *показателями констант диссоциации* кислот и оснований соответственно. Пользование показателями констант диссоциации вместо самих констант диссоциации, выражаемых числами, возведенными в степень со знаком минус, представляет большие удобства. Сравнивая значения pK_A и pK_B одноосновных или многоосновных кислот, можно легко судить о силе электролитов. Например, H_3PO_4 является более сильной кислотой, чем $H_2PO_4^-$, которая в свою очередь сильнее HPO_4^{2-}, так как $pK'_A < pK''_A < pK'''_A$; pK'_A, т. е. $pK_{H_3PO_4} = 1{,}96$; pK''_A, т. е. $pK_{H_2PO_4^-} = 6{,}7$; pK'''_A, т. е. $pK_{HPO_4^{2-}} = 12{,}44$.

Другими словами, чем меньше pK_A или pK_B, тем сильнее кислота или основание.

Степень электролитической диссоциации. Число, показывающее, какая часть от общего количества вещества, находящегося в растворе, распадается на ионы, называется *степенью электролитической диссоциации*:

$$\alpha = C_{\text{дис}}/C_{\text{общ}} \qquad (9)$$

Степень электролитической диссоциации α является числом безразмерным, для сильных электролитов равным единице, а для слабых — меньше единицы. Когда $C_{\text{дис}} = C_{\text{общ}}$, то $\alpha = 1$. Это значит, что электролит диссоциирован полностью (на 100%). Для того чтобы выразить степень электролитической диссоциации электролита в процентах, необходимо значение α умножить на 100.

Вычисление степени электролитической диссоциации. Рассмотрим равновесие какого-либо слабого электролита HAn.

Электролит HAn диссоциирует на ионы H^+ и An^-:

$$HAn \rightleftarrows H^+ + An^-$$

На основании закона действия масс можно написать:

$$([H^+][An^-])/[HAn] = K_{HAn} \qquad (10)$$

Так как диссоциирует только часть (α) молекул взятого электролита, то концентрация диссоциированной части электролита равна:

$$[H^+] = \alpha C_{\text{общ}}, \quad [An^-] = \alpha C_{\text{общ}}$$

где $C_{\text{общ}}$ — общая концентрация электролита HAn, т. е. концентрация недиссоциированных и диссоциированных молекул;
α — правильная дробь.

В случае бинарного электролита типа HAn каждая молекула HAn образует по одному катиону H^+ и одному аниону An^-, поэтому концентрация недиссоциированной части электролита может быть представлена так:

$$[HAn] = C_{\text{общ}} - [H^+] = C_{\text{общ}} - [An^-] = C_{\text{общ}} - \alpha C_{\text{общ}}$$

Подставив эти значения в уравнение (10), получим:

$$\alpha C_{\text{общ}} \alpha C_{\text{общ}}/(C_{\text{общ}} - \alpha C_{\text{общ}}) = K_{HAn}; \quad \alpha^2 C_{\text{общ}}/(1-\alpha) = K_{HAn} \qquad (11)$$

Уравнение (11) представляет собой выражение *закона разбавления*, который устанавливает зависимость между степенью диссоциации слабого электролита и его концентрацией.

Из этого закона следует, что степень электролитической диссоциации слабых электролитов возрастает по мере разбавления раствора.

Если константа электролитической диссоциации известна, то, решая уравнение (11), можно вычислить α в растворе данного электролита:

$$\alpha = \left(-K_{HAn} \pm \sqrt{K_{HAn}^2 + 4K_{HAn}C_{общ}}\right)/2C_{общ} \qquad (12)$$

Уравнение (11) сильно упрощается для не сильно разбавленных слабых электролитов, у которых степень электролитической диссоциации α очень мала. Чем слабее электролит, тем меньше разность $1-\alpha$ отличается от единицы. Для такого случая на основании уравнения (11) можно написать

$$\alpha^2 C_{общ} \approx K_{HAn};\quad \alpha^2 \approx K_{HAn}(1/C_{общ})$$

$$\alpha \approx \sqrt{K_{HAn}(1/C_{общ})} \qquad (13)$$

или

$$\alpha \approx \sqrt{K_{HAn}D} \qquad (14)$$

где $D = 1/C_{общ}$, т. е. представляет собой величину, обратную концентрации, *называемую разбавлением.*

Если m молей данного электролита растворено в V литрах раствора, то можно написать:

$$\alpha = \sqrt{K_{HAn}(V/m)} \qquad (15)$$

Из выведенного уравнения следует:

1) чем больше разбавлен раствор, тем больше степень электролитической диссоциации растворенного электролита;

2) степень электролитической диссоциации двух сравниваемых электролитов при одинаковой концентрации раствора больше у того электролита, который характеризуется большей константой диссоциации.

Выведенные формулы пригодны только для бинарных электролитов.

§ 5. Влияние сильных кислот или сильных оснований на степень электролитической диссоциации слабых электролитов

Опыт показывает, что на степень электролитической диссоциации слабых кислот или слабых оснований заметное влияние оказывает не только разбавление, но и прибавление к ним сильных кислот или сильных оснований.

Предположим, что дан раствор слабой кислоты HAn. Константа электролитической диссоциации этого электролита K_{HAn} равна:

$$[H^+][An^-]/[HAn] = K_{HAn}$$

Прибавим к этому раствору хлористоводородную кислоту. Концентрация ионов водорода при этом увеличится и станет равной сумме концентраций $[H^+_{HAn}]$ и $[H^+_{HCl}]$. Следовательно, числитель в приведенном выше уравнении увеличится. Но так как величина K_{HAn} для данного электролита постоянна, то соответственно должен увеличиться знаменатель [HAn]. Таким образом должно произойти соединение ионов H^+ и An^- по уравнению:

$$H^+ + An^- \longrightarrow HAn$$

В результате этой реакции заметно уменьшится концентрация ионов An^-. Реакция будет протекать до тех пор, пока новое соотношение между произведением $[H^+][An^-]$ и [HAn] не станет отвечать константе электролитической диссоциации слабой кислоты K_{HAn}.

Таким образом, *прибавление сильной кислоты к раствору слабой кислоты приводит к понижению степени электролитической диссоциации слабого электролита.*

Аналогичным образом можно показать и влияние сильного основания, понижающего диссоциацию слабого электролита, на степень электролитической диссоциации слабого основания.

§ 6. Влияние воды на свойства и поведение растворенного вещества

Вода является одним из важнейших растворителей, применяемых в практике аналитической химии, поэтому изучение влияния воды на свойства и поведение растворенного вещества представляет большой практический и теоретический интерес. Ниже рассматриваются некоторые аспекты влияния воды на растворенные вещества, а также на протекающие в водной среде реакции.

1. Электролиты с ионной кристаллической решеткой в водном растворе находятся только в виде ионов, сольватированных молекулами воды.

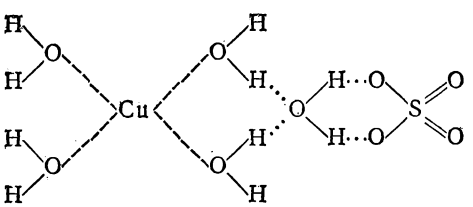
2. В реакциях, сопровождающихся образованием малорастворимых в воде соединений, в водных растворах выпадают осадки (например, $BaSO_4$, $PbCrO_4$, $FePO_4$ и др.).

3. В реакциях окисления — восстановления вода играет роль среды и катализатора. Многие реакции окисления — восстановления в отсутствие воды протекают медленно или не идут совсем.

4. Многие вещества, не проявляющие кислотно-основных свойств в других (неводных) растворах, ведут себя в водной среде как кислоты или основания.

5. Электролиты под влиянием воды, молекулы которой являются типичными резко выраженными диполями, способными притягиваться преимущественно к положительным ионам металлов, образуют кристаллогидраты, например, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и др.

В кристаллогидратах с четным числом молекул H_2O молекулы воды входят в комплекс, связываясь через атомы кислорода с ионами металлов посредством координационной связи, например $[Co(H_2O)_6]Cl_2$; в противном случае кислород нечетной молекулы воды соединяется водородными связями с атомами водорода молекул воды внутренней координационной сферы (первичная гидратация), а ее водородные ионы в свою очередь присоединяются водородными связями к кислотному остатку:



Поэтому формулу медного купороса точнее следует изображать так $[Cu(H_2O)_4]H_2OSO_4$.

Комплексы, в состав которых входит вода, называют аквакомплексами.

6. Ионы воды взаимодействуют с гидридами (а), окислами щелочных и щелочноземельных металлов (б), ангидридами (в), галогенангидридами (г), тиоангидридами (д), солями, образованными катионами

слабых оснований (е) или анионами слабых кислот (ж) и катионами слабых оснований и анионами слабых кислот (з):

$$NaH + HOH + nH_2O \longrightarrow [Na(H_2O)_n]^+ + \mathbf{H_2\uparrow + OH^-} \quad (а)$$

$$CaO + HOH + mH_2O \longrightarrow [Ca(H_2O)_m]^{2+} + \mathbf{2OH^-} \quad (б)$$

$$P_2O_5 + 3HOH \longrightarrow \mathbf{2H^+ + 2H_2PO_4^-} \quad (в)$$

$$SiCl_4 + 3HOH \longrightarrow \mathbf{\downarrow H_2SiO_3 + 4H^+ + 4Cl^-} \quad (г)$$

$$P_2S_5 + 8HOH \longrightarrow \mathbf{2H^+ + 2H_2PO_4^- + 5H_2S\uparrow} \quad (д)$$

$$AlCl_3 + 3HOH \rightleftarrows \mathbf{\downarrow Al(OH)_3 + 3H^+ + 3Cl^-} \quad (е)$$

$$CH_3COOK + HOH + mH_2O \rightleftarrows CH_3COOH + [K(H_2O)_m]^+ + \mathbf{OH^-} \quad (ж)$$

$$Bi(CN)_3 + 3HOH + mH_2O \longrightarrow [Bi(H_2O)_m](OH)_3 + \mathbf{3HCN} \quad (з)$$

Все указанные выше реакции, сопровождающиеся нарушением равновесия электролитической диссоциации воды и изменением pH раствора, подробно рассмотрены в § 9 и 10.

7. Число молекул воды, связанных с ионами, колеблется в определенных пределах. Катионы, как правило, гидратируются в большей степени, чем анионы. Гидратация сильно влияет на свойства ионов (например, на подвижность ионов).

Гидратация (сольватация) рассматривается как процесс взаимодействия ионов с образованием гидратных комплексов с определенным числом молекул воды (первичная гидратация); процесс первичной гидратации сопровождается вторичной гидратацией. Число молекул H_2O, составляющих *первичную сольватную оболочку*, называют *координационным числом сольватации.*

Особенности поведения растворенного вещества в воде объясняются строением молекул воды, связанных друг с другом водородными связями, большим дипольным моментом, высокой диэлектрической проницаемостью и т. п.

Благодаря тому, что химическая связь между заряженными частицами электролита в водной среде приблизительно в 80 раз слабее, чем в вакууме, все ионные соединения в водных растворах диссоциируют практически нацело. Диссоциированные частицы под влиянием воды гидратируются (сольватируются), и некоторые из них подвергаются гидролизу (сольволизу).

§ 7. Буферные растворы

В 0,001 н. растворе хлористоводородной кислоты $[H^+] = 10^{-3}$ моль/л. При разбавлении данного раствора в 10 раз концентрация ионов водорода во вновь полученном растворе тоже уменьшится в 10 раз и станет равной $10^{-3} : 10 = 10^{-4}$ моль/л. При добавлении к исходному раствору HCl более концентрированного раствора HCl, например равного объема 0,2 н. раствора HCl, концентрация ионов водорода во вновь полученном растворе увеличивается:

$$[H^+] = (2 \cdot 10^{-1} + 10^{-3})/2 \approx 10^{-1} \text{ моль/л}$$

При добавлении к 0,01 н. раствору HCl эквивалентного количества NaOH раствор станет нейтральным, а значение $[H^+]$ уменьшится и будет равно 10^{-7} моль/л.

Следовательно, если к разбавленным растворам сильных кислот или оснований добавлять воду, кислоты или щелочи, то происходят резкие изменения $[H^+]$ и $[OH^-]$.

В смесях водных растворов слабых кислот и их солей, а также в смесях слабых оснований и их солей концентрации ионов водорода и гидроксила зависят не от абсолютных количеств, а от соотношений кислоты или основания и их солей. Это значит, что значение $[H^+]$ в таких смесях не зависит от разбавления смеси. В самом деле, если подобную смесь разбавить в 10 раз, то в 10 раз уменьшится концентрация компонентов смеси, а соотношение кислоты или основания и их солей не изменится и значение $[H^+]$ останется постоянным. Свойство некоторых растворов сохранять неизменной концентрацию ионов водорода при разбавлении, а также, что будет показано ниже, при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или щелочей, известно под названием *буферного действия.*

Растворы, содержащие одновременно какую-либо слабую кислоту и ее соль или какое-либо слабое основание и его соль и оказывающие буферное действие, называют буферными растворами. Буферные растворы можно рассматривать как смеси электролитов, имеющих одноименные ионы. Присутствие в растворе слабой кислоты или слабого основания и их солей уменьшает влияние разбавления или действия других кислот и оснований на pH раствора.

Такими буферными растворами являются следующие смеси: $CH_3COOH + CH_3COONa$, $NH_3 + NH_4Cl$, $Na_2CO_3 + NaHCO_3$ и др.

Буферные растворы, представляющие собой смеси слабых кислот и их солей, как правило, имеют кислую реакцию ($pH < 7$). Например, буферная смесь 0,1 *М* раствора CH_3COOH + 0,1 *М* раствора CH_3COONa имеет $pH \approx 4{,}7$.

Буферные растворы, представляющие собой смеси слабых оснований и их солей, как правило, имеют щелочную реакцию ($pH > 7$). Например, буферная смесь 0,1 *М* раствора NH_3 + 0,1 *М* раствора NH_4Cl имеет $pH \approx 9{,}2$.

Другими буферными растворами, применяемыми в аналитической химии, являются смеси:

1) гидрофталат калия — хлористоводородная кислота ($pH = 2 \div 4$);
2) гидрофталат калия — едкий натр ($pH = 4 \div 6$);
3) гидрофосфат натрия — дигидрофосфат натрия ($pH = 5{,}8 \div 8$);
4) триэтаноламин — хлористоводородная кислота ($pH = 7 \div 8{,}6$);
5) борная кислота — тетраборат натрия ($pH = 7{,}5 \div 9{,}0$);
6) гидрокарбонат натрия — карбонат натрия ($pH = 9{,}2 \div 11{,}4$).

Таким образом, буферные растворы могут представлять собой не только смеси слабых кислот или оснований с их солями, но и смеси других электролитов, проявляющих кислотно-основные свойства (см. табл. 3).

Интересно отметить, что растворы некоторых индивидуальных солей, образованных катионами сильных оснований и анионами слабых кислот или катионами слабых оснований и анионами сильных кислот и характеризующиеся щелочной или кислой реакцией, также обладают буферным действием. Например, буферное действие проявляет раствор тетрабората натрия (буры) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, характеризующийся щелочной реакцией ($pH \approx 9{,}2$), и раствор гидротартрата калия $KHC_4H_4O_6$, характеризующийся кислой реакцией ($pH \approx 3{,}6$).

Буферное действие растворов индивидуальных солей объясняется возникновением в процессе гидролиза кислот и оснований. Например, в растворе тетрабората натрия:

$$Na_2B_4O_7 + 2HOH \rightleftarrows 2NaOH + H_2B_4O_7; \quad H_2B_4O_7 + 5H_2O \rightleftarrows 4H_3BO_3$$

в растворе битартрата калия:

$$KHC_4H_4O_6 + HOH \rightleftarrows KOH + H_2C_4H_4O_6$$

Сущность буферного действия. Действие буферных растворов основано на том, что отдельные компоненты буферных смесей связывают ионы водорода или гидроксила вводимых в них кислот или оснований с образованием слабых электролитов. Например, если к буферному раствору, содержащему слабую кислоту HAn и соль этой кислоты KtAn, прибавить сильное основание, то произойдет реакция образования слабого электролита — воды:

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

Вместо израсходованных ионов водорода, вследствие диссоциации слабой кислоты HAn, появляются новые ионы водорода. В результате концентрация H^+-ионов в буферном растворе остается на прежнем уровне.

Если к указанной буферной смеси прибавить сильную кислоту, то произойдет реакция

$$H^+ + An^- \longrightarrow HAn$$

т. е. An^--ионы, образующиеся при электролитической диссоциации соли KtAn, соединяясь с ионами водорода прибавленной кислоты, образуют молекулы слабой кислоты. Поэтому концентрация ионов водорода от прибавления сильной кислоты к буферной смеси тоже практически не изменится. Подобным же образом можно объяснить действие других буферных смесей (табл. 3).

Буферная емкость. Способность буферных растворов поддерживать постоянство значения pH небезгранична и зависит от качественного состава буферного раствора и концентрации его компонентов. При добавлении к буферному раствору значительных количеств сильной кислоты или сильного основания наблюдается заметное изменение pH. Причем для различных буферных смесей, отличающихся друг от друга по составу, буферное действие неодинаково. Следовательно, буферные смеси можно различать по силе оказываемого ими сопротивления по отношению к действию кислот и оснований, вводимых в буферный раствор в одинаковых количествах и определенной концентрации. Предельное количество кислоты или основания определенной концентрации (моль/л или г-экв/л), которое можно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы значение pH его изменилось только на единицу, называют *буферной емкостью.*

Если $[H^+]$ одного буферного раствора изменяется при добавлении сильной кислоты меньше, чем $[H^+]$ другого буферного раствора при добавлении того же количества кислоты, то первая смесь обладает большей буферной емкостью. Для одного и того же буферного раствора буферная емкость тем больше, чем выше концентрация его компонентов.

Пример 1. Определите, какая будет среда раствора, если к CH_3COONa прибавить хлористоводородную кислоту.

Решение. При смешении CH_3COONa с HCl могут быть три случая:

1) смешаны эквивалентные количества CH_3COONa и HCl

$$CH_3COONa + HCl \longrightarrow CH_3COOH + NaCl$$

2) кислоты взято больше требуемого эквивалентного количества:

$$CH_3COONa + (1 + n)HCl \longrightarrow CH_3COOH + NaCl + \underset{\text{избыток}}{n HCl}$$

3) кислоты взято меньше эквивалентного количества:

$$(1 + n)CH_3COONa + HCl \longrightarrow CH_3COOH + NaCl + \underset{\text{избыток}}{n CH_3COONa}$$

Таблица 3. **Сущность буферного действия**

Буферная смесь	Добавляемое вещество	Процессы, происходящие в буферной смеси
$CH_3COOH + CH_3COONa$ (pH = 4,7)	H_2O	Соотношение концентраций кислоты и соли ($C_{CH_3COOH}/C_{CH_3COONa}$) или $C_{CH_3COOH}/C_{CH_3COO^-}$ не изменяется, следовательно, $[H^+]$ остается постоянной
	HCl	$H^+ + Cl^- + CH_3COO^- \rightarrow CH_3COOH + Cl^-$, т. е. происходит нейтрализация добавленной кислоты ацетатом натрия, поэтому pH буферного раствора остается постоянным
	KOH	$CH_3COOH + K^+ + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + K^+ + H_2O$, т. е. происходит нейтрализация добавленной щелочи уксусной кислотой, поэтому pH буферного раствора не изменяется
$NH_3 + NH_4Cl$ (pH = 9,2)	H_2O	Соотношение концентраций основания и соли C_{NH_3}/C_{NH_4Cl} или $C_{NH_3}/C_{NH_4^+}$ при разбавлении буферного раствора не изменяется, pH раствора остается постоянным
	HCl	Происходит нейтрализация добавленной кислоты аммиаком, pH буферного раствора не изменяется
	KOH	Происходит взаимодействие добавленной щелочи с аммонием, сопровождающееся образованием свободного аммиака, поэтому pH буферного раствора остается постоянным
$Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$ $H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$ $pK_A^I = 1{,}96$ сильная кислота	H_2O	Соотношение концентраций двух солей, одна из которых (Na_2HPO_4) проявляет себя как слабое основание, а другая (NaH_2PO_4) — как слабая кислота, при разбавлении буферного раствора не изменяется, pH раствора остается постоянным
$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$ $pK_A^{II} = 6{,}70$ слабая кислота $H_2PO_4^- + HOH \rightleftarrows H_3PO_4 + OH^-$ $pK_B^{II} = 11{,}04$ очень слабое основание	HCl	Происходит нейтрализация добавленной кислоты гидрофосфатом, сопровождающаяся образованием дигидрофосфата, который вследствие нарушения равновесия диссоциирует с образованием гидрофосфата, поэтому соотношение концентраций двух солей выравнивается и pH буферного раствора остается постоянным
$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$ $pK_A^{III} = 12{,}44$ очень слабая кислота $HPO_4^{2-} + HOH \rightleftarrows H_2PO_4^- + OH^-$ $pK_B^{III} = 7{,}3$ слабое основание	KOH	Происходит взаимодействие добавленной щелочи с дигидрофосфатом, сопровождающееся образованием гидрофосфата, который реагируя с ионами водорода воды, вновь образует ионы дигидрофосфата, поэтому соотношение концентраций двух солей выравнивается и pH буферного раствора остается постоянным

В первом случае $[H^+]$ обусловливается концентрацией образовавшейся уксусной кислоты, т. е. среда полученного раствора будет слабокислой.

Во втором случае $[H^+]$ обусловливается концентрацией избыточной HCl, т. е. среда будет кислой.

В третьем случае $[H^+]$ обусловливается соотношением концентрации полученной уксусной кислоты и избытка CH_3COONa, т. е. среда может оказаться слабокислой, нейтральной и слабощелочной. Если

$$C_{CH_3COOH}/C_{CH_3COONa} = 1$$

тогда $[H^+] = K_{CH_3COOH} = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$, т. е. среда слабокислая.

Если указанное отношение больше 1 — среда кислая; равно $\sim 10^{-2}$ — нейтральная; меньше 10^{-2} — щелочная.

§ 8. Применение буферных растворов в химическом анализе

Буферные растворы широко применяют в химическом анализе в тех случаях, когда по условиям опыта химическая реакция должна протекать при соблюдении точного значения pH, не меняющегося при разбавлении раствора или при добавлении к нему других реагентов. Например, при проведении реакций окисления — восстановления, при осаждении сульфидов, гидроокисей, карбонатов, хроматов, фосфатов и др.

Приведем некоторые случаи использования их в целях анализа.

Ацетатный буферный раствор ($CH_3COOH + CH_3COONa$; $pH \approx 5$) применяют при осаждении осадков, не осаждаемых в кислых или щелочных растворах. Вредное влияние кислот подавляет ацетат натрия, который вступает в реакцию с сильной кислотой. Например:

$$HCl + CH_3COONa \longrightarrow \mathbf{CH_3COOH} + NaCl$$

или в ионной форме

$$H^+ + CH_3COO^- \longrightarrow \mathbf{CH_3COOH}$$

Влияние оснований подавляет уксусная кислота, которая вступает в реакцию с сильным основанием:

$$CH_3COOH + OH^- \rightleftarrows CH_3COO^- + H_2O$$

Например, Ba^{2+}-ионы образуют с хромат-ионами в уксуснокислой среде в присутствии Sr^{2+}- и Ca^{2+}-ионов осадок $BaCrO_4$, при этом Sr^{2+} и Ca^{2+} остаются в растворе. Для достижения полноты осаждения $BaCrO_4$ добавляют к исследуемому раствору ацетатную буферную смесь, оказывающую буферное действие в отношении сильных кислот и сильных оснований.

Разделение ионов, осаждаемых в виде гидроокисей и оксиацетатов (Ti^{IV}, Zr^{IV}, Th^{IV}, Fe^{III}, Cr^{III}, Al^{III}), от ионов, не осаждаемых в виде указанных соединений, также ведут в ацетатно-буферной среде.

Ацетатно-буферную смесь применяют и для селективного окисления — восстановления I^- в присутствии Br^- и Cl^-.

Аммиачно-аммонийный буферный раствор ($NH_3 + NH_4Cl$; $pH \approx 9$) применяют при осаждении карбонатов бария, стронция, кальция и отделении их от ионов магния при осаждении сульфидов никеля, кобальта, цинка, марганца, железа, а также при выделении гидроокисей алюминия, хрома, бериллия, титана, циркония, железа и т. п.

Формиатный буферный раствор ($HCOOH + HCOONa$; $pH \approx 2$) применяют при отделении ионов цинка, осаждаемых в виде ZnS в присутствии ионов кобальта, никеля, марганца, железа, алюминия и хрома.

Фосфатный буферный раствор ($Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$; $pH \approx 8$) используют при проведении многих реакций окисления — восстановления.

Для успешного применения буферных смесей в целях анализа необходимо помнить о том, что не всякая смесь пригодна для данного анализа. Буферную смесь выбирают в зависимости от ее назначения.

Она должна удовлетворять определенному качественному составу, а ее компоненты должны присутствовать в растворе в определенных количествах, так как действие буферных смесей зависит от соотношения концентраций их компонентов.

§ 9. Теоретические основы гидролиза

Помимо кислот и оснований, растворы которых отличаются соответственно кислой или щелочной реакцией, растворы многих солей также имеют кислую или щелочную реакцию. Кислая реакция характерна для растворов солей, образованных катионами слабых оснований и анионами сильных кислот (например, NH_4Cl); щелочная — образованных катионами сильных оснований и анионами слабых кислот (например, KCN). Причем это свойство солей проявляется не только в водных, но и в неводных растворах (сольволиз).

Рассмотрим это явление применительно к водным растворам.

Взаимодействие солей с ионами воды. Растворим в воде соль, например ацетат бария. При этом происходит следующая реакция:

$$Ba(CH_3COO)_2 + 2HOH \rightleftarrows Ba^{2+} + \mathbf{2CH_3COOH} + 2OH^-$$

или

$$Ba(CH_3COO)_2 + 2HOH \overset{nH_2O}{\rightleftarrows} [Ba(H_2O)_n]^{2+} + \mathbf{2CH_3COOH} + 2OH^-$$

Реакцию направляет образование слабого электролита CH_3COOH. Вследствие этого нарушается равновесие электролитической диссоциации воды; в водном растворе ацетата бария появляются избыточные свободные ионы гидроксила, обусловливающие щелочную реакцию раствора ацетата бария.

Аналогичным образом можно показать, что водные растворы других солей, образованных катионами сильных оснований и анионами слабых кислот (KCN, K_2CO_3, CH_3COOK, CH_3COONa и т. п.), также имеют щелочную реакцию, а соли типа NH_4Cl, $ZnCl_2$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe(NO_3)_3$ и т. п., образованные катионами слабых оснований и анионами сильных кислот, имеют кислую реакцию, например:

$$ZnCl_2 + 2HOH \rightleftarrows \mathbf{Zn(OH)_2} + 2H^+ + 2Cl^-$$

или

$$ZnCl_2 + 2HOH \overset{2H_2O}{\rightleftarrows} \mathbf{Zn(H_2O)_2(OH)_2} + 2Cl^- + 2H^+$$

обусловливаемую образованием свободных ионов водорода.

В этом случае реакцию направляет образование слабого основания $Zn(OH)_2$.

Реакции взаимодействия ионов солей с ионами воды (H^+ и OH^-) называют *гидролизом*. Реакции гидролиза не идут до конца. По мере течения реакции гидролиза в растворе накапливаются ионы гидроксила или ионы водорода, которые замедляют реакции, протекающие слева направо. Наконец наступает подвижное равновесие, т. е. гидролиз представляет собой обратимый процесс. Обратной реакцией гидролиза является реакция *нейтрализации*:

$$\underset{\text{гидролиз}}{CH_3COO^- + HOH} \rightleftarrows \underset{\text{нейтрализация}}{CH_3COOH + OH^-}$$

Следует иметь в виду, что явление гидролиза наблюдается и у некоторых других соединений, реагирующих с ионами воды подобно солям. Например:

$$BCl_3 + 6HOH \rightleftarrows \underset{[H_3BO_3]}{B(OH)_3} + 3H_3O^+ + 3Cl^-$$
раствор сильнокислый

$$B_2S_3 + 6HOH \longrightarrow 2B(OH)_3 + 3H_2S$$
раствор слабокислый

$$B(OC_2H_5)_3 + 3HOH \longrightarrow B(OH)_3 + 3C_2H_5OH$$
раствор нейтральный

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightleftarrows 2Na^+ + 4H_3BO_3 + 2OH^-$$
раствор сильнощелочной

$$AlCl_3 + 6HOH \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3H_3O^+ + 3Cl^-$$
раствор сильнокислый

$$Al_2S_3 + 6HOH \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$
раствор слабокислый

$$Al(OC_2H_5)_3 + 3HOH \longrightarrow Al(OH)_3 + 3C_2H_5OH$$
раствор нейтральный

$$NaAlO_2 + HOH \rightleftarrows Na^+ + HAlO_2 + OH^-$$
раствор сильнощелочной

Таким образом, *гидролизом в широком смысле слова называют реакции взаимодействия различных веществ (солей, гидридов, оксисоединений, галоген- и тиоангидридов) с ионами воды, сопровождающиеся нарушением равновесия электролитической диссоциации воды и изменением* pH *раствора.*

Поясним это на некоторых примерах.

1) Соль NaCl хотя и взаимодействует с водой с образованием гидратов: $NaCl + mH_2O \rightleftarrows [Na(H_2O)_n]^+ + [Cl(H_2O)_{m-n}]^-$, но это не гидролиз, так как pH раствора не изменяется.

2) Едкий натр, взаимодействуя с водой, диссоциирует по типу оснований $NaOH + mH_2O \rightleftarrows [Na(H_2O)_m]^+ + OH^-$, образуя раствор с высоким значением pH, но это взаимодействие нельзя назвать гидролизом, так как в реакции принимают участие не ионы воды (H^+ и OH^-), а молекулы H_2O.

3) Некоторые соли, реагируя с водой, образуют кристаллогидраты $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $NaClO_4 \cdot H_2O$, $NaIO_4 \cdot 3H_2O$, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ и т. п., но pH раствора при этом не изменяется. Поэтому эти реакции не представляют собой реакций гидролиза.

4) Соль NH_4Cl, хлорокись фосфора $POCl_3$, тиоангидрид бора B_2S_3, гидрид кальция CaH_2 и т. п., легко реагируя с ионами воды, изменяют pH раствора. Поэтому эти реакции представляют собой типичные случаи гидролиза.

§ 10. Механизм гидролитического расщепления

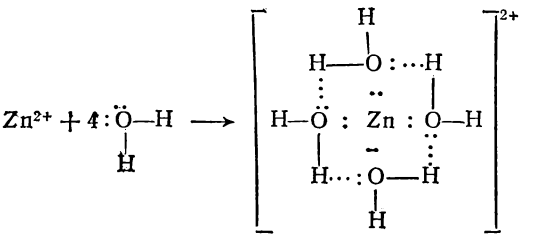
Как видно из приведенных выше примеров, тип и степень гидролиза зависят от различных факторов и прежде всего от химической природы катионов и анионов, образующих соли, и их поляризующего действия, зависящего от заряда и радиуса ионов.

Чем больше заряд иона, меньше радиус и устойчивее электронная оболочка, тем сильнее поляризующее действие ионов и тем в большей степени протекает гидролиз.

При гидратации катионов происходит взаимодействие их с молекулами воды преимущественно по донорно-акцепторному механизму:

$$Kt^{2+} + nH_2O \longrightarrow [Kt(H_2O)_n]^{2+}$$

Например:



При этом ионы цинка, у которых свободны по одной 4*s*- и по три 4*p*-орбитали, проявляют акцепторные свойства по отношению молекул воды, атомы кислорода которых имеют неподеленные пары электронов (или, например, по отношению молекул аммиака, атомы азота которых также имеют неподеленные пары электронов). Таким образом, ковалентная связь при образовании указанного комплексного иона возникает за счет двухэлектронного облака атома кислорода (*донора*) воды и свободных орбиталей ионов цинка (*акцептора*).

Чем в большей степени выражено поляризующее действие катионов, тем сильнее протекает гидролиз. Например: одно- и двухзарядные слабополяризующие катионы *s*-элементов (Na^+, Ba^{2+}) не реагируют с ионами воды. Двух- и трехзарядные катионы *p*- и *d*-элементов (Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} и др.) реагируют по схеме:

$$Al^{3+} + HOH \rightleftarrows AlOH^{2+} + H^+$$

$$AlOH^{2+} + HOH \rightleftarrows Al(OH)_2^+ + H^+$$

$$Al(OH)_2^+ + HOH \rightleftarrows Al(OH)_3 + H^+$$

или точнее

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+ \text{ и т. д.}$$

Что же касается высокозарядных положительных ионов, отличающихся сильным поляризующим действием (Si^{IV}, P^V, S^{VI} и пр.), то они реагируют с ионами воды с образованием нерастворимых в воде соединений (H_4SiO_4, H_2SiO_3 и др.) и комплексных ионов типа PO_4^{3-}, SO_4^{2-} и т. д.:

$$PCl_5 + 4H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 5H^+ + 5Cl^-$$

$$5H^+ + 5H_2O \longrightarrow 5H_3O^+$$

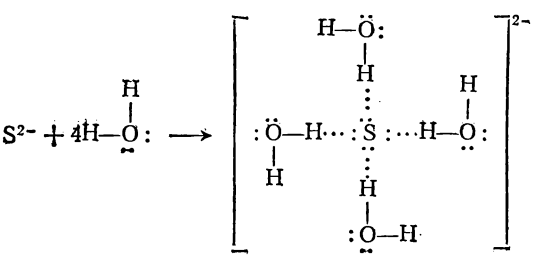
$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + H_2PO_4^-$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HPO_4^{2-}$$

При гидратации анионов происходит взаимодействие их с молекулами воды преимущественно за счет водородной связи:

$$An^{2-} + nH_2O \rightleftarrows [An(H_2O)_n]^{2-}$$

Например:



Поляризующее взаимодействие между анионом и ионами воды, связанными за счет водородной связи, сопровождается превращением водородной связи в ковалентную:

$$[S(H_2O)_4]^{2-} \longrightarrow H_2S + 2OH^- + 2H_2O$$

Однозарядные анионы сильных кислот (Cl^-, Br^-, NO_3^- и др.), являющиеся слабыми донорами электронных пар, не реагируют с ионами водорода и поэтому не отрывают протонов от молекул воды. Анионы двух- и трехосновных кислот, являющиеся донорами средней силы, реагируют с ионами водорода воды с образованием гидро-ионов или молекул слабых кислот. Например:

$$CO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$
$$HCO_3^- + HOH \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

Чем больше отрицательный заряд и меньше радиус анионов (S^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-} и т. д.), тем легче они отрывают ионы водорода от молекул воды. При этом образуются слабые кислоты и свободные ионы гидроксила, обусловливающие щелочную реакцию раствора.

Сильные доноры электронных пар (H^-, O^{2-}, N^{3-}, P^{3-} и т. п.) мгновенно разлагают воду с образованием соответствующих водородсодержащих соединений и свободных гидроксилов, обусловливающих сильно щелочную реакцию водных растворов:

$$H{-}O{-}H + :H^- \longrightarrow \underbrace{H:H}_{H_2} + OH^-$$
$$N^{3-} + 3H{-}O{-}H \longrightarrow NH_3 + 3OH^-$$

Таким образом, *гидролизуются по катиону* соли, образованные сильно поляризующими катионами и анионами, являющимися слабыми донорами электронных пар:

$$BeCl_2 + HOH \rightleftarrows BeOH^+ + H^+ + 2Cl^-$$
$$BeOH^+ + HOH \rightleftarrows Be(OH)_2 + H^+$$

Гидролизуются по аниону соли, образованные сильно поляризующими анионами и катионами, являющимися слабыми акцепторами электронных пар:

$$BaS + HOH \rightleftarrows BaSH^+ + OH^-$$
$$BaSH^+ + HOH \rightleftarrows Ba^{2+} + H_2S + OH^-$$

Гидролизуются по катиону и по аниону соли, образованные сильно поляризующими катионами (сильными акцепторами электронных пар) и анионами (сильными донорами электронных пар):

$$2BeCO_3 + 2HOH \longrightarrow Be_2(OH)_2CO_3 + H_2CO_3$$

Отметим также очень важное обстоятельство, связанное с процессами гидролитического расщепления силикатов и германатов щелочных металлов, которые обычно представляли как реакции, сопровождавшиеся образованием мета- или ортокремневой (или соответственно германиевой) кислот.

Как показали наши исследования, указанные процессы протекают с образованием дикремневой и дигерманиевой кислот:

$$2Na_2SiO_3 + 3HOH \rightleftarrows H_2Si_2O_5 + 4OH^- + 4Na^+$$
$$2Na_2GeO_3 + 3HOH \rightleftarrows H_2Ge_2O_5 + 4OH^- + 4Na^+$$

(а не H_2SiO_3 и H_2GeO_3, как считали раньше).

Именно обратимым разложением молекул воды с образованием свободных ионов гидроксония и гидроксила объясняются процессы гидролитического расщепления рассмотренных выше разнообразных типов ионизирующих соединений.

§ 11. Подавление и усиление гидролиза солей

В некоторых случаях явление гидролиза мешает проведению анализа, поэтому необходимо знать способы усиления и подавления гидролиза. Усилить или подавить гидролиз можно тремя способами:

1) прибавлением к раствору соли другого гидролизующегося электролита, кислоты или щелочи;

2) изменением концентрации раствора соли;

3) повышением или понижением температуры раствора соли.

Для усиления гидролиза соли, образованной катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, необходимо добавить основание для связывания получающихся в процессе гидролиза ионов водорода:

$$Kt^+ + HOH \rightleftarrows KtOH + H^+$$

При добавлении основания произойдет нейтрализация кислоты и динамическое равновесие сдвинется вправо, т. е. гидролиз усилится. Если же к раствору гидролизующейся соли типа NH_4Cl прибавить кислоты, то гидролиз затормозится.

Чтобы усилить гидролиз соли, образованной анионом слабой кислоты и катионом сильного основания (например, CH_3COONa), необходимо связать свободные ионы гидроксила, получающиеся в процессе гидролиза:

$$An^- + HOH \rightleftarrows HAn + OH^-$$

Прибавление кислоты приводит к нейтрализации основания и динамическое равновесие сдвигается вправо, т. е. гидролиз усиливается. Если к раствору гидролизующейся соли рассматриваемого типа прибавить основание, то гидролиз замедлится.

Связать ионы водорода или гидроксила можно добавлением не только щелочей или кислот, но и других электролитов. Этими методами часто пользуются, когда нужно усилить или подавить гидролиз. Ионы водорода можно связать в сложные анионы (HCO_3^-, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ и др.) или в нейтральные молекулы слабых кислот (H_2CO_3, H_3BO_3, CH_3COOH и др.), действуя на растворы гидролизующихся солей солями сильных оснований и слабых кислот, например Na_2CO_3:

$$CO_3^{2-} + H^+ \longrightarrow HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2$$

Ионы гидроксила можно связывать в комплексные ионы $[Co(OH)]^+$, $[Al(OH)]^{2+}$, $[Al(OH)_2]^+$ и другие или в нейтральные молекулы слабых оснований, действуя на растворы гидролизующихся солей солями слабых оснований и сильных кислот.

Степень и константа гидролиза. Процесс гидролитического расщепления солей количественно характеризуется двумя величинами: степенью гидролиза ($\alpha_{гидр}$) и константой гидролиза ($K_{гидр}$) (см. табл. 4).

Степень гидролиза выражает собой отношение концентрации гидролизованной части соли (моль/л) к общей ее концентрации в данном

растворе:

$$\alpha_{гидр} = C_{гидр}/C_{общ} \qquad (16)$$

Степень гидролиза при разбавлении растворов гидролизующихся солей и при их нагревании увеличивается.

Константа гидролиза определяет состояние динамического равновесия, устанавливающегося в растворе данной гидролизующейся соли.

Зависимость гидролиза от концентрации и температуры раствора. С разбавлением растворов солей степень гидролиза, как правило, увеличивается (табл. 4). Нагревание также способствует усилению гидролиза, так как K_W увеличивается с температурой.

Таблица 4. **Формулы для вычисления $K_{гидр.}$, $x_{гидр.}$ и $\alpha_{гидр.}$ в растворах гидролизующихся бинарных солей**

Электролит	$K_{гидр}$	$x_{гидр}$ (концентрация гидролизованной части соли)	$\alpha_{гидр}$
Соль, образованная катионом слабого основания и анионом сильной кислоты (типа NH_4Cl)	$\dfrac{K_W}{K_{KtOH}}$	$\sqrt{K_{гидр} \cdot C_{KtAn}} = \sqrt{\dfrac{K_W \cdot C_{KtAn}}{K_{KtOH}}}$	$\sqrt{K_{гидр} \cdot \dfrac{1}{C_{KtAn}}} = \sqrt{\dfrac{K_W}{K_{KtOH} \cdot C_{KtAn}}}$
Соль, образованная катионом сильного основания и анионом слабой кислоты (типа CH_3COONa)	$\dfrac{K_W}{K_{HAn}}$	$\sqrt{K_{гидр} \cdot C_{KtAn}} = \sqrt{\dfrac{K_W \cdot C_{KtAn}}{K_{HAn}}}$	$\dfrac{\sqrt{K_{гидр} \cdot C_{KtAn}}}{C_{KtAn}} = \sqrt{\dfrac{K_W}{K_{HAn} \cdot C_{KtAn}}}$
Соль, образованная катионом слабого основания и анионом слабой кислоты (типа CH_3COONH_4)	$\dfrac{K_W}{K_{KtOH} \cdot K_{HAn}}$	$C_{KtAn} \cdot \sqrt{K_{гидр}} = C_{KtAn} \times \sqrt{\dfrac{K_W}{K_{KtOH} \cdot K_{HAn}}}$	$\sqrt{K_{гидр}} = \sqrt{\dfrac{K_W}{K_{KtOH} \cdot K_{HAn}}}$

Примечание. Пользуясь формулами табл. 4, можно рассчитать, что степень гидролиза 0,1 н. растворов солей, образованных катионами сильных оснований и анионами слабых кислот (с pK_{HAn} от 14 до 5), постепенно уменьшается от 91,6 до $1 \cdot 10^{-2}$% в следующем порядке.

pK_{HAn}	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5
$\alpha_{гидр}$, %	91,6	61,8	27,0	9,4	3,1	1	$3{,}2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$

Ступенчатый гидролиз солей, образованных многоосновными кислотами или основаниями, идет преимущественно по первой ступени. Чем слабее основание и кислота или чем меньше растворимость продуктов гидролиза, тем полнее протекает гидролиз.

Например, гидролиз $Fe(CH_3COO)_3$ на холоду протекает с образованием $Fe(OH)(CH_3COO)_2$. При кипячении раствора $Fe(CH_3COO)_3$ выпадает осадок $Fe(OH)_2(CH_3COO)$. При кипячении раствора Na_3CrO_3 хромит гидролизуется с образованием $Cr(OH)_3$.

Подобно гидролизу, наблюдающемуся в водных растворах, соли также подвергаются сольволизу в неводных растворах. Сольволизом в неводных растворах называют взаимодействие ионов растворенного вещества с ионами растворителя. Например,

в среде безводного этилового спирта NH_4^+ и CH_3COO^- реагируют согласно уравнениям:

$$2C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5O^-$$
$$NH_4^+ + C_2H_5O^- \rightleftarrows NH_3 + C_2H_5OH$$
$$CH_3COO^- + C_2H_5OH_2^+ \rightleftarrows CH_3COOH + C_2H_5OH$$

Константа сольволиза аниона-основания ($K_{B/S}$) равна:

$$K_{B/S} = K_S/K_A \qquad (17)$$

где K_S — ионное произведение (константа автопротолиза) данного растворителя;
K_A — константа диссоциации кислоты в данном растворителе.

Соответственно, константа сольволиза катиона кислоты ($K_{A/S}$) равна:

$$K_{A/S} = K_S/K_B \qquad (18)$$

где K_B — константа диссоциации основания в данном растворителе.

§ 12. Применение гидролиза в химическом анализе

Явление гидролиза широко используется в химическом анализе для различных целей.

Такие важнейшие реагенты, как карбонат аммония, сульфид аммония, ацетат натрия, карбонат натрия, соли слабых органических оснований и т. п., легко гидролизуются, при этом образуются свободные ионы гидроксила, обусловливающие определенные значения pH их водных растворов. Это явление используют для осаждения гидроокисей и основных солей различных катионов водными растворами указанных гидролизующихся солей.

При действии нитритов катионы платины, родия, иридия образуют устойчивые комплексные нитриты, неразлагаемые при pH = 10, при котором соответствующие комплексные нитриты никеля и кобальта разлагаются с образованием гидроокисей. Это позволяет отделять указанные группы элементов друг от друга. В то же время некоторые катионы (марганец, железо, хром и др.), нитриты которых легко гидролизуются, в условиях, при которых образуются комплексные нитриты указанных выше элементов, выпадают в осадок в виде гидроокисей, что используется в анализе для их отделения от других элементов.

Еще одним примером использования гидролиза в целях анализа может служить реакция обнаружения солей аммония, гидролизующихся с образованием свободного аммиака. Реакция гидролитического расщепления солей аммония усиливается при нагревании в присутствии щелочей. Гидролиз также применяется для обнаружения некоторых ионов, соли которых образуют при гидролизе нерастворимые соединения. Например, хлориды бериллия, висмута и сурьмы легко гидролизуются и выпадают в осадок при разбавлении водой их кислых растворов:

$$BeCl_2 + HOH \rightleftarrows Be(OH)Cl + HCl$$
$$2Be(OH)Cl \longrightarrow \downarrow Be_2OCl_2 + H_2O$$

Разделение ионов хрома и алюминия основано на гидролитическом расщеплении хромита при кипячении. При этом Na_3AlO_3 остается в растворе, а $Cr(OH)_3$ выпадает в осадок. Для усиления или ослабления кислотности или щелочности раствора также используется явление гидролиза (см. гл. III, § 17) и т. д.

§ 13. Поведение амфотерных гидроокисей в водных растворах

Как было показано ранее, некоторые гидрооксисоединения, например $Zn(OH)_2$, в водных растворах проявляют типично амфотерные

свойства, т. е. реагируют и как кислоты и как основания. Такая особенность некоторых электролитов связана с тем, что в водном растворе сосуществуют вместе два взаимно отрицающие друг друга начала: носители кислых свойств — ионы водорода и носители основных свойств — ионы гидроксила. Их произведение концентраций в чистой воде и в водных растворах любых электролитов составляет при 20—25 °С около 10^{-14}.

В случае растворения в воде типичной кислоты $[H^+]$ резко возрастает; $[OH^-]$ резко снижается. Однако и в этом случае $[H^+][OH^-]$ остается постоянным и равняется 10^{-14}, т. е. ионы гидроксила в водном растворе кислоты не исчезают совсем. Например, в 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 1 и 10 н. растворах сильной кислоты (HCl) $[OH^-]$ соответственно равна: 10^{-11}, 10^{-12}, 10^{-13}, 10^{-14}, 10^{-15} моль/л.

Аналогичным образом в 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 1 и 10 н. растворах сильного основания (NaOH)$[H^+]$ соответственно равна: 10^{-11}, 10^{-12}, 10^{-13}, 10^{-14}, 10^{-15} моль/л.

Другими словами, любая кислота и любое основание потенциально является носителем и кислых, и основных свойств, т. е. является амфотерным соединением. Но, когда говорят о типично амфотерных электролитах, то тогда имеют в виду электролиты с ясно выраженными амфотерными свойствами. К числу таких амфотерных соединений относятся: $Zn(OH)_2$, $Be(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Ga(OH)_3$, $In(OH)_3$, $Sb(OH)_3$, $As(OH)_3$, $Sn(OH)_4$, $Pb(OH)_4$, $Si(OH)_4$ и некоторые другие.

Теоретические основы амфотерности подробно излагаются в курсе общей и неорганической химии. Рассмотрим лишь некоторые химико-аналитические аспекты этого вопроса.

Влияние растворителя на кислотно-основные свойства растворенного вещества. Следует отметить, что о кислых или основных свойствах соединений можно лишь говорить в связи с растворителем, в котором данное вещество растворено.

В настоящее время доказано, что растворитель оказывает существенное влияние на свойства растворенного вещества. Поведение того или иного вещества в растворе зависит не только от свойств самого растворенного вещества, но и свойств данного растворителя. Некоторые вещества, которые ведут себя как кислоты в воде, проявляют себя в другом растворителе как основания; соединения, проявляющие себя как основания в воде, ведут себя как кислоты в других средах, и, наконец, нередко в неводных растворах кислые, основные или амфотерные свойства проявляют вещества, казалось бы, ничего общего не имеющие с нашими обычными представлениями о кислотах и основаниях (подробно см. книга 2).

§ 14. Константы электролитической диссоциации амфотерных гидроокисей

Простейшая схема диссоциации амфотерной гидроокиси, например $Be(OH)_2$, может быть представлена следующим образом:

$$\begin{array}{ccccc} & & Be(OH)_2 \text{ — осадок} & & \\ & & \Updownarrow & & \\ 2H^+ + BeO_2^{2-} & \rightleftarrows & Be(OH)_2 & \rightleftarrows & Be^{2+} + 2OH^- \\ \text{диссоциация по типу кислоты} & & \text{раствор} & & \text{диссоциация по типу основания} \end{array}$$

Оба типа диссоциации выражают посредством соответствующих констант диссоциации:

а) для $Be(OH)_2$ как основания

$$K_{Be(OH)_2} = [Be^{2+}][OH^-]^2/[Be(OH)_2] = 10^{-18}$$

б) для $Be(OH)_2$ как кислоты

$$K_{H_2BeO_2} = [H^+]^2[BeO_2^{2-}]/[H_2BeO_2] = 10^{-30}$$

Как видно из приведенных значений констант, $Be(OH)_2$ подвергается диссоциации по типу кислоты и по типу основания в неодинаковой степени. Основной тип диссоциации у $Be(OH)_2$ проявляется более отчетливо, чем кислотный.

Согласно этой схеме, в растворе $Be(OH)_2$ сосуществуют катионы Be^{2+} и анионы BeO_2^{2-}. При добавлении кислоты происходит нейтрализация OH^- и равновесие сдвигается в сторону образования Be^{2+}, при прибавлении щелочи происходит нейтрализация H^+ и равновесие сдвигается в сторону образования BeO_2^{2-}. Таким образом, соотношение между концентрациями BeO_2^{2-} и Be^{2+} обусловливается концентрациями H^+ или OH^- в данном растворе, что схематически можно представить в виде следующих уравнений:

$$Be^{2+} + 4OH^- \rightleftarrows BeO_2^{2-} + 2H_2O \qquad (а)$$

или

$$BeO_2^{2-} + 4H^+ \rightleftarrows Be^{2+} + 2H_2O \qquad (б)$$

Применив закон действия масс, получим:

$$[BeO_2^{2-}]/[Be^{2+}][OH^-]^4 = K_1 \quad \text{и} \quad [Be^{2+}]/[BeO_2^{2-}][H^+]^4 = K_2$$

откуда

$$[BeO_2^{2-}] = K_1[Be^{2+}][OH^-]^4$$
$$[Be^{2+}] = K_2[BeO_2^{2-}][H^+]^4$$

Это означает, что при увеличении $[OH^-]$ резко (прямо пропорционально четвертой степени концентрации ионов гидроксила) возрастает $[BeO_2^{2-}]$; с другой стороны, при увеличении $[H^+]$ резко (прямо пропорционально четвертой степени концентрации ионов водорода) возрастает $[Be^{2+}]$.

Однако, как было отмечено выше, приведенная схема диссоциации амфотерной гидроокиси $Be(OH)_2$ является простейшей формой выражения состояния динамических равновесий в системе

$$\underset{\text{осадок}}{Be(OH)_2} \rightleftarrows \underset{\text{раствор}}{Be(OH)_2}$$

В действительности состояние динамических равновесий в растворах амфотерных гидроокисей значительно сложнее.

Согласно исследованиям Л. П. Адамовича с сотрудниками, процессы, идущие при диссоциации $Be(OH)_2$ по основному типу, могут быть изображены в виде следующих уравнений:

	Область pH	K	
$Be(OH)_2 \rightleftarrows BeOH^+ + OH^-$	6,2—5,4	$1{,}5 \cdot 10^{-14}$	(а)
$Be(OH)_2 + BeOH^+ \rightleftarrows Be_2(OH)_2^{2+} + OH^-$	5,4—5,1	$2 \cdot 10^{-9}$	(б)
$2Be(OH)_2 + BeOH^+ \rightleftarrows Be_3(OH)_3^{3+} + 2OH^-$		$4 \cdot 10^{-18}$	
$Be_2(OH)_2^{2+} \rightleftarrows 2Be^{2+} + 2OH^-$	5,1—3,8	$4{,}9 \cdot 10^{-22}$	(в)
$Be_3(OH)_3^{3+} \rightleftarrows 3Be^{2+} + 3OH^-$		$9{,}4 \cdot 10^{-34}$	

Вначале от $Be(OH)_2$ отщепляется моногидроксо-ион $BeOH^+$, который при снижении $[OH^-]$ вступает во взаимодействие с $Be(OH)_2$ и образует димер $Be_2(OH)_2^{2+}$ или тример $Be_3(OH)_3^{3+}$. По мере прибавления кислоты происходит последующая диссоциация димера и тримера.

Таким образом, амфотерные гидроокиси характеризуются несколькими константами диссоциации.

Сравнивая константы диссоциации амфотерной гидроокиси, можно судить о том, какие свойства при данном значении pH у нее преобладают. Например:

Гидроокись [типа $Kt(OH)_n$]	$K_{Kt(OH)_n}$	K_{H_nAn}
$Pb(OH)_2$	$9{,}6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-16}$
$Al(OH)_3$	$8 \cdot 10^{-25}$	$4 \cdot 10^{-13}$
$In(OH)_3$	$1{,}3 \cdot 10^{-34}$	$1 \cdot 10^{-16}$
$Ga(OH)_3$	$1{,}6 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$
$As(OH)_3$	$1 \cdot 10^{-14}$	$5{,}7 \cdot 10^{-10}$

Сопоставление приведенных данных показывает, что у одних амфотерных гидроокисей более ясно выражены основные свойства [$Pb(OH)_2$], у других кислотные [$As(OH)_3$] и, наконец, у третьих кислотные и основные свойства выражены в одинаковой степени [$Ga(OH)_3$].

Использование амфотерности в химическом анализе. Явление амфотерности широко используется в химическом анализе. Например, при анализе смесей катионов, образующих нерастворимые в воде гидроокиси, на катионы действуют избытком едкого натра или едкого кали. При этом в осадок выпадают гидроокиси. Если среди выделившихся в осадок соединений имеются амфотерные гидроокиси, то они растворяются в избытке щелочи. Например, если анализируемая смесь содержит Fe^{3+} и Al^{3+}, то при действии избытка NaOH получаются осадок $Fe(OH)_3$ и раствор Na_3AlO_3.

Таким образом ионы железа можно отделить от ионов алюминия.

Аналогичным образом амфотерные гидроокиси $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Be(OH)_2$ можно растворить в присутствии других нерастворимых в щелочах гидроокисей $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$ и т. п.

Константа диссоциации амфотерных гидроокисей по кислотному типу возрастает по мере увеличения зарядности образующего их иона (например, $K_{HCrO_2} = 9 \cdot 10^{-17}$, $K_{H_2CrO_4} = 1{,}8 \cdot 10^{-1}$, $K_{H_3AsO_3} = 5{,}7 \cdot 10^{-10}$, $K_{H_3AsO_4} = 5{,}62 \cdot 10^{-3}$), поэтому для увеличения растворимости нерастворимой в воде гидроокиси, содержащей способный окисляться ион, этот ион окисляют. Например, если дан осадок, представляющий собой смесь $Fe(OH)_3$ и $Cr(OH)_3$, то при действии перекиси водорода или других окислителей в щелочной среде Cr^{III} окисляется до Cr^{VI} с образованием CrO_4^{2-}, который легко переходит в раствор.

Некоторые амфотерные гидроокиси, например $Be(OH)_2$, растворяются при кипячении с раствором $NaHCO_3$, в то время как другие нерастворимы в нем.

Это свойство амфотерных гидроокисей также используют при анализе. Например, если дана смесь катионов: Fe^{3+}, Al^{3+}, Be^{2+} и Mn^{2+}, то при действии смеси $NH_3 + NH_4Cl$ получается:

Осадок 1	Раствор 1
$Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Be(OH)_2$	Mn^{2+}

при кипячении осадка 1 с $NaHCO_3$ получается:

Осадок 2	Раствор 2
$Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$	BeO_2^{2-}

при обработке осадка 2 едким натром образуется:

Осадок 3	Раствор 3
$Fe(OH)_3$	AlO_3^{3-}

Так, используя свойства амфотерных соединений, можно отделять одни катионы от других.

Б. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕАКЦИЙ ОСАЖДЕНИЯ — РАСТВОРЕНИЯ

§ 15. Осаждение как один из основных методов химического анализа

Последовательность операций, применяемых в химическом анализе. Химический анализ вещества складывается из ряда общих последовательных операций: отбора проб вещества, подлежащего анализу; установления качественного состава вещества; выбора методов извлечения, концентрирования, разделения и определения элементов и их соединений, т. е. выбора наиболее приемлемого метода анализа; приготовления раствора для анализа; определения избранным методом содержания в анализируемом веществе тех или иных компонентов и т. д. Иногда помимо указанных операций применяют и другие, а в ряде случаев необходимость в выполнении тех или иных операций отпадает.

Для успешного анализа какого-либо сложного вещества, представляющего собой смесь различных химических соединений, часто необходимо извлечь и разделить химические элементы или группы элементов, составляющие данное анализируемое вещество.

С этой целью применяют:

1. Методы осаждения малорастворимых осадков, основанные на химическом взаимодействии компонентов исследуемого вещества с соответствующими реактивами.

2. Методы электрохимического разделения, основанные на выделении металлов или некоторых малорастворимых соединений ($AgCl$, PbO_2 и др.) постоянным электрическим током, играющим роль своеобразного осадителя.

3. Методы перевода (экстрагирования) определяемого вещества в жидкую фазу, не смешивающуюся с водой, основанные на применении органических растворителей, в которых растворяется данный компонент.

4. Методы отгонки, основанные на образовании летучих соединений.

5. Методы хроматографического разделения и др.

Подробнее эти методы рассматриваются в количественном анализе.

Одной из важнейших операций химического анализа является выделение осадков из растворов. В химическом анализе широко применяют обменные реакции, сопровождающиеся образованием осадков.

Процесс выделения из раствора твердой фазы — осадка называется *осаждением.*

Кристаллические и аморфные осадки. По внешнему виду осадки могут быть очень разнообразными: творожистые (AgCl), кристаллические ($BaSO_4$), зернистые ($PbSO_4$), студенистые [$Al(OH)_3$], хлопьевидные (As_2S_3), желатинообразные (H_2SiO_3) и т. п. Однако классификация осадков по их внешнему виду ненаучна и носит случайный характер, так как одно и то же вещество в зависимости от условий осаждения может образовывать осадки различного вида.

Все осадки разделяют по их структуре на два типа: *кристаллические* и *аморфные.*

Кристаллическая структура осадков внешне отличается от аморфной тем, что каждое кристаллическое соединение выпадает в определенной присущей ему кристаллической форме, как правило, хорошо различимой под микроскопом. Форма крупных кристаллов хорошо видна даже невооруженным глазом. При дроблении кристаллов осколки сохраняют ту же структуру.

Внутренняя структура кристаллов характеризуется тем, что молекулы или атомы данного соединения расположены в определенном порядке и образуют так называемую кристаллическую решетку. Строение кристаллической решетки исследуют при помощи рентгеноструктурного анализа.

Кристаллические осадки в процессе их образования сравнительно быстро оседают и легко отделяются при фильтровании.

Осадки аморфной структуры не обнаруживают под микроскопом частиц определенной формы, так как при аморфном строении вещества молекулы его расположены беспорядочно и не образуют кристаллической решетки.

Аморфные осадки представляют собой рыхлые, хлопьевидные, студенистые, медленно осаждающиеся массы, трудно поддающиеся отделению и промыванию.

Применение реакций осаждения в химическом анализе. С помощью реакций осаждения проводят целый ряд операций.

1. Обнаруживают присутствие в исследуемом растворе многих индивидуальных веществ по образованию осадков, характеризующихся определенным цветом или структурой, растворимостью в кислотах, щелочах и других растворителях.

Например, Fe^{3+}, Ba^{2+}, Cl^- и AsO_4^{3-} можно обнаружить по образованию соответствующих характерных осадков: темно-синего осадка берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, белого кристаллического осадка сульфата бария $BaSO_4$ или желтого кристаллического осадка хромата бария $BaCrO_4$, белого аморфного осадка хлорида серебра AgCl, шоколадно-коричневого осадка арсената серебра Ag_3AsO_4.

2. Разделяют катионы и анионы; удаляют из анализируемых растворов мешающие ходу анализа вещества (соосаждаемые обнаруживаемыми ионами, окислители и восстановители, комплексующие и маскирующие вещества и т. п.).

3. Выделяют из смеси соединения определяемых элементов и концентрируют их из сильно разбавленных растворов путем соосаждения их с неорганическими и органическими соосадителями.

4. Количественно определяют отдельные компоненты анализируемых смесей путем взвешивания на чувствительных аналитических весах выделившихся осадков после соответствующей их обработки (см. книга 2, разд. «Гравиметрический анализ») или путем измерения

объема раствора реактива точно известной концентрации, израсходованного на реакцию осаждения данного, количественно определяемого вещества (см. книга 2, разд. «Титриметрический анализ»).

Выделяемые осадки должны по возможности отличаться предельно малой растворимостью. Следовательно, осаждение необходимо проводить в определенных условиях, обеспечивающих наименьшую растворимость осаждаемого вещества.

Насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные растворы. Раствор, содержащий максимальное количество вещества, которое может раствориться в данном количестве растворителя при определенной температуре с образованием устойчивого раствора, называют *насыщенным.* При внесении новых количеств данного вещества в такой раствор вещество больше не растворяется, концентрация раствора не меняется; твердая и жидкая фазы находятся в равновесии.

Всякий раствор, содержащий меньшее количество растворимого вещества, чем насыщенный, является *ненасыщенным* раствором. При внесении в него дополнительных количеств данного вещества растворение его продолжается и концентрация раствора увеличивается.

Растворы, содержащие больше растворенного вещества, чем соответствует его нормальной растворимости при данной температуре, называют *пересыщенными.* При введении кристаллов этого вещества (затравка) в пересыщенный раствор его или встряхивании колбы с этим раствором избыток растворенного вещества немедленно кристаллизуется и выпадает из раствора.

Растворы, концентрация которых численно приближается к концентрации насыщенного раствора данного вещества, являются *концентрированными,* а сильно отличающиеся по своему составу от насыщенных — *разбавленными. Предельно разбавленными* растворами называют растворы, содержащие чрезвычайно мало растворенного вещества.

Это вовсе не означает, что концентрированный раствор содержит много растворенного вещества. Серная кислота смешивается с водой в любых соотношениях. Поэтому 90%-ная H_2SO_4 является очень концентрированной. Но 50%-ная H_2SO_4 является разбавленной в 2 раза по сравнению со 100%-ной H_2SO_4. Предельная растворимость хлористого водорода в воде составляет около 42,5%. Поэтому 35%-ная хлористоводородная кислота является очень концентрированной. Таким образом, 50%-ная серная кислота, несмотря на относительно большее содержание растворенного вещества в единице объема, чем в 35%-ной концентрированной хлористоводородной кислоте, является более разбавленной.

Насыщенный раствор малорастворимого в воде $BaSO_4$, содержащий всего лишь около 10^{-5} моль/л, является концентрированным.

§ 16. Произведение растворимости

При растворении какого-либо вещества в воде одновременно протекают два противоположно направленных процесса, например:

$$\underset{\text{твердое вещество}}{AgCl} \underset{\text{осаждение}}{\overset{\text{растворение}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{раствор}}{Ag^+ + Cl^-}$$

Когда раствор какого-либо вещества ненасыщен, то процесс растворения новых количеств этого вещества преобладает над процессом

осаждения (выделения) его из раствора. В пересыщенном растворе наблюдается обратное явление — преобладает процесс выделения растворенного вещества из раствора. В насыщенном растворе, находящемся над осадком растворенного вещества, устанавливается состояние динамического равновесия. В этом случае скорость растворения равна скорости осаждения.

При установившемся равновесии в единицу времени столько же ионов $Ag^+ + Cl^-$ переходит в осадок, сколько их переходит в раствор с поверхности осадка.

Согласно закону действия масс при установившемся равновесии в насыщенном водном растворе AgCl:

$$[Ag^+][Cl^-]/[AgCl] = K_{AgCl}$$

где $[Ag^+]$ и $[Cl^-]$ — равновесные концентрации ионов серебра и хлора;
$[AgCl]$ — концентрация вещества в твердой фазе, т. е. содержание вещества в единице объема осадка.

В гомогенных системах столкновения между элементарными частицами происходят во всей массе вещества. В гетерогенных системах столкновение между элементарными частицами растворенного вещества и твердого вещества происходит лишь на поверхности раздела фаз, и, независимо от количества твердого вещества, его концентрация остается постоянной и не влияет на скорость реакции. Поэтому можно написать:

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{AgCl}[AgCl] = \text{const}$$

Произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в его насыщенном водном растворе называют *произведением растворимости* и обозначают знаком ПР с индексом того электролита, о котором идет речь. Например:

$$[Ag^+][Cl^-] = ПР_{AgCl}$$

или в общем виде для малорастворимого бинарного электролита

$$[Kt][An] = ПР_{KtAn} = \text{const} \qquad (19)$$

т. е. *при установившемся равновесии в насыщенном водном растворе малорастворимого электролита при данных температуре и давлении независимо от изменения концентраций отдельных ионов значение* $ПР_{KtAn}$ *остается постоянным.*

Например, если в растворе AgCl увеличить концентрацию Ag^+-ионов, то соответственно уменьшится концентрация Cl^--ионов, и наоборот.

Значения произведений растворимости можно найти в справочниках.

В ряде случаев данные, приводимые в различных литературных источниках, расходятся. Однако порядок цифр остается неизменным и не сказывается на результатах расчетов.

Общее уравнение, выражающее произведение растворимости. В общем виде для малорастворимого электролита Kt_aAn_b произведение растворимости выражают уравнением:

$$ПР_{Kt_aAn_b} = [Kt]^a[An]^b = \text{const} \qquad (20)$$

где $[Kt]$ и $[An]$ — равновесные концентрации катионов и анионов, образующихся при электролитической диссоциации электролита Kt_aAn_b;
a, b — коэффициенты, показывающие число соответствующих ионов, образующихся при электролитической диссоциации одной молекулы электролита.

Например:

$$ПР_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$$

В ненасыщенном растворе ионное произведение меньше, чем произведение растворимости; поэтому осадок (если он имеется) будет переходить в раствор до тех пор, пока значение ионного произведения не достигнет значения произведения растворимости.

В пересыщенном растворе ионное произведение превышает произведение растворимости, поэтому осадок будет образовываться до тех пор, пока значение ионного произведения не станет равным значению произведения растворимости.

В аналитической практике применение правила произведения растворимости дает возможность учитывать изменение концентрации одних ионов малорастворимого электролита в зависимости от изменения концентрации других.

§ 17. Произведение активностей

Правило произведения растворимости неоднократно подвергалось изучению и уточнению. Стали известны значительные отклонения опытных данных от теоретических. Обозначились границы применения этого правила. Оказалось, что в ряде случаев нельзя применять правило произведения растворимости в его первоначальном виде.

В настоящее время применение правила произведения растворимости в его первоначальном виде можно считать допустимым лишь тогда, когда активность (a), проявляющая себя в химических процессах в качестве действующей массы, равна концентрации (C) находящегося в растворе вещества. Практически в сильно разбавленных растворах электролитов значения активностей (эффективных концентраций) приближаются к численным значениям равновесных концентраций. Тем не менее правило произведения растворимости не имеет общего характера и справедливо лишь в отдельных случаях.

Наблюдающиеся отклонения обусловлены непостоянством произведения равновесных концентраций; отклонения тем больше, чем выше заряд ионов. Физический смысл явления заключается в том, что частицы, переходящие в раствор с поверхности твердого вещества, способны не только к обратному осаждению на поверхность твердой фазы (устанавливается динамическое равновесие между осадком и жидкой фазой), но и склонны к ассоциации в более сложные комплексы и к взаимодействию с растворителем, т. е. к образованию сольватов (в водных растворах — гидратов). Поэтому не все молекулы и ионы, находящиеся в жидкой фазе, ведут себя одинаково. Это приводит к отклонению от постоянства произведения обычных концентраций и вызывает необходимость введения понятия *произведения активностей* (ПА).

Для электролита KtAn можно написать:

$$a_{Kt^+}a_{An^-} = ПА_{KtAn}$$

где $ПА_{KtAn}$ — произведение активностей.

Для этого же электролита KtAn произведение растворимости

$$ПР_{KtAn} = [Kt^+][An^-]$$

может быть представлено в следующем виде:

$$ПР_{Kt\,An} = [Kt^+][An^-] = a_{Kt^+}a_{An^-}/f_{Kt^+}f_{An^-} = ПА_{Kt\,An}/f_{Kt^+}f_{An^-} = ПА_{Kt\,An}/f_1^2 \qquad (21)$$

где f_1 обозначает f_{Kt^+} и f_{An^-} — коэффициенты активностей однозарядных ионов Kt^+ и An^-.

Если коэффициенты активностей равны единице, то

$$ПР_{KtAn} = ПА_{KtAn} \qquad (22)$$

В предельно разбавленных растворах электролитов концентрации равны активностям ионов. В тех случаях, когда осадок относится к числу очень малорастворимых, т. е. концентрация его очень мала, и в растворе нет посторонних электролитов, то тогда правило произведения растворимости остается справедливым.

Произведение активностей при данной температуре есть величина постоянная для насыщенных водных растворов малорастворимых электролитов.

Подавляющее большинство осадков, образующихся при аналитических реакциях и в ходе систематического анализа, характеризуется очень малой растворимостью, поэтому можно считать, что *произведение растворимости таких соединений равно произведению активностей ионов этих соединений.*

В общем виде для малорастворимого электролита Kt_aAn_b произведение активностей выражают уравнением:

$$ПА_{Kt_aAn_b} = a^a_{Kt}a^b_{An} = \text{const} \qquad (23)$$

где Kt — катион с зарядом b;
An — анион с зарядом a.

Например, для Bi_2S_3.

$$ПА_{Bi_2S_3} = a^2_{Bi^{3+}}a^3_{S^{2-}}$$

Таким образом, в насыщенном растворе очень малорастворимых электролитов $f = 1$, ПА = ПР.

§ 18. Вычисление растворимости электролитов в воде по произведению растворимости

Обычно значение произведения растворимости вычисляют по данным растворимости (Р), найденным экспериментальным путем. И, наоборот, зная ПР, можно вычислить растворимость соединения, пользуясь соответствующими формулами (см. книга 2, гл. IV, § 3 и сл.).

Для бинарного электролита, например $BaSO_4$:

$$P_{BaSO_4} = \sqrt{ПР_{BaSO_4}}$$

Пример 1. Вычислить произведение растворимости карбоната кальция $ПР_{CaCO_3}$, если растворимость его при данной температуре равна 0,013 г/л.

Решение. В насыщенном водном растворе карбоната кальция устанавливается динамическое равновесие:

$$\underset{\text{осадок}}{CaCO_3} \rightleftarrows \underset{\text{раствор}}{Ca^{2+} + CO_3^{2-}}$$

Согласно этому уравнению, каждому иону кальция соответствует один CO_3^{2-}-ион, следовательно:

$$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] = C_{CaCO_3}$$

где C_{CaCO_3} — молярная концентрация раствора.

Зная молекулярный вес $CaCO_3$ (100,1), можно вычислить молярную концентрацию C_{CaCO_3} в насыщенном растворе:

$$C_{CaCO_3} = 0{,}013/100{,}1 = 1{,}3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

отсюда

$$ПР_{CaCO_3} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 1{,}3 \cdot 10^{-4} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-4} = 1{,}7 \cdot 10^{-8}$$

Для вычисления растворимости малорастворимого электролита по его произведению растворимости пользуются приведенными ниже формулами.

Для электролитов типа AgCl, $BaSO_4$ и т. п.:

$$P_{KtAn} = [Kt] = [An] = \sqrt{ПР_{KtAn}}$$

Для электролитов типа Ag_2CrO_4:

$$P_{Kt_2An} = [Kt]/2 = [An] = \sqrt[3]{ПР_{KtAn}/4}$$

Для электролитов типа HgI_2:

$$P_{KtAn_2} = [Kt] = [An]/2 = \sqrt[3]{ПР_{KtAn}/4}$$

и т. д.

В общем виде

$$P_{Kt_aAn_b} = \sqrt[a+b]{ПР_{Kt_aAn_b}/a^a b^b} \qquad (24)$$

Например:

$$P_{BaSO_4} = \sqrt{ПР_{BaSO_4}};\quad P_{Ag_2CrO_4} = \sqrt[3]{ПР_{Ag_2CrO_4}/4};\quad P_{CaF_2} = \sqrt[3]{ПР_{CaF_2}/4}$$

Пример 2. Вычислить растворимость $Ca_3(PO_4)_2$ при 20—25 °С.

Решение. В водном растворе $Ca_3(PO_4)_2$ диссоциирует по уравнению

$$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftarrows 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$$

Следовательно, трем катионам Ca^{2+} соответствуют два аниона PO_4^{3-}:

$$ПР_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 \approx 3{,}0 \cdot 10^{-33}$$

Пользуясь уравнением (24), можно написать:

$$P_{Ca_3(PO_4)_2} = \sqrt[3+2]{ПР_{Ca_3(PO_4)_2}/3^3 \cdot 2^2} = \sqrt[5]{3{,}0 \cdot 10^{-33}/108} \approx 1{,}2 \cdot 10^{-7}\ \text{моль/л}$$

§ 19. Влияние различных факторов на растворимость малорастворимых электролитов

На растворимость малорастворимых электролитов влияют различные факторы:

1. Растворимость зависит от температуры раствора и произведения растворимости, изменяющегося в зависимости от избранного растворителя.

2. Растворимость осадка при добавлении избытка осадителя уменьшается.

3. Растворимость малорастворимых электролитов зависит от присутствия других растворимых электролитов, не имеющих с ними общих ионов, и часто в присутствии их увеличивается (солевой эффект).

4. На растворимость осадков сильное влияние оказывает присутствие кислот, оснований, комплексующих реагентов и т. п. (см. книга 2, гл. IV, § 7).

В. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

§ 20. Характеристика комплексных соединений, имеющих значение в химическом анализе

При добавлении к раствору какой-либо соли кобальта(II) 1—2 капель раствора цианида калия наблюдается выделение красно-бурого осадка цианида кобальта:

$$CoCl_2 + 2KCN \longrightarrow \downarrow Co(CN)_2 + 2KCl$$

При введении избытка осадителя $Co(CN)_2$ растворяется с образованием гексацианокобальтата(II) калия бурого цвета:

$$4KCN + Co(CN)_2 \longrightarrow \mathbf{K_4[Co(CN)_6]}$$

По своему строению $K_4[Co(CN)_6]$ аналогичен $K_4[Fe(CN)_6]$.

Гексацианокобальтат(II) калия легко окисляется хлором, бромом, кислородом и другими окислителями с образованием гексацианокобальтата(III) калия желтого цвета, в котором кобальт трехвалентен:

$$4K_4[Co(CN)_6] + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4K_3[Co(CN)_6] + 4KOH$$

$K_3[Co(CN)_6]$ аналогичен по своему строению $K_3[Fe(CN)_6]$.

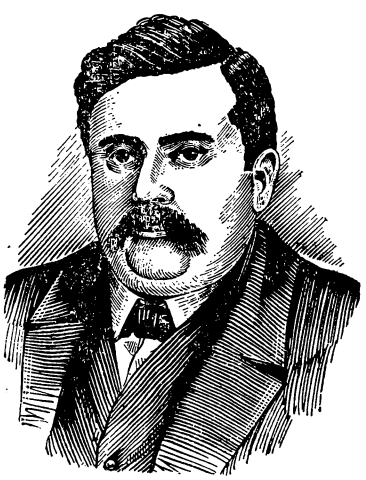
Посредством обычных реактивов в растворе $K_4[Co(CN)_6]$, $K_3[Co(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ или $K_3[Fe(CN)_6]$ нельзя обнаружить Co^{2+}, Co^{3+}, Fe^{2+} или Fe^{3+}. В растворах указанных соединений находятся (кроме K^+-ионов) $[Co(CN_6]^{4-}$, $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$-ионы, отличающиеся рядом характерных свойств, совершенно отличных от свойств простых ионов кобальта и железа.

Простые ионы кобальта и железа могут присоединять не только ионы противоположного заряда, но и нейтральные молекулы, например H_2O, NH_3 и др. При присоединении простыми ионами ионов противоположного заряда происходит изменение первоначальной зарядности простых ионов. При присоединении нейтральных молекул не наблюдается никакого изменения зарядности, например ионы кобальта(III) с молекулами NH_3 образуют $[Co(NH_3)_6]^{3+}$-ионы темно-красного цвета:

$$Co^{3+} + 6NH_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{3+}$$

Ионы типа $[Co(CN)_6]^{4-}$, $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и т. п. в отличие от простых ионов называются *комплексными ионами*, а образуемые ими соединения — *комплексными соединениями*.

Комплексными соединениями называют определенные молекулярные соединения, при сочетании компонентов которых образуются положительно или отрицательно заряженные сложные ионы, способные существовать как в кристалле, так и в растворе (А. А. Гринберг). Теория комплексных соединений разрабатывалась А. Вернером. Основателем русской химической школы, всесторонне изучающей комплексные соединения, является Л. А. Чугаев.



А. Вернер (1866—1919).

В комплексном соединении $K_4[Fe(CN)_6]$, являющемся молекулярным соединением четырех молекул KCN и одной молекулы $Fe(CN)_2$

$$4KCN + Fe(CN)_2 \longrightarrow K_4[Fe(CN)_6]$$

отрицательно заряженный ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ участвует в построении кристаллов $K_4[Fe(CN)_6]$ и существует в растворах этого вещества.

В водных растворах комплексные соли в процессе первичной электролитической диссоциации ведут себя как сильные электролиты, а сами комплексные ионы диссо-

циируют слабо. Например, комплексное соединение $K_3[Fe(CN)_6]$ диссоциирует в водном растворе, главным образом, по уравнению:

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightleftarrows 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

Это объясняется тем, что между составными частями комплексных соединений, относящихся к классу электролитов, существует ионная связь; в комплексных ионах указанного типа между центральным атомом и его лигандами существуют связи неионного типа (ковалентные, электровалентные, координационные, водородные).

Таким образом, комплексные соединения резко отличаются по своему типу связи от простых солей.

В случае $K_3[Fe(CN)_6]$ ионы железа(III) входят в состав аниона $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и не могут быть обнаружены, например, при действии роданида аммония. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ представляет собой комплексный анион, почти не диссоциирующий в растворе. Точно так же CN^--ионы, являясь составной частью комплексного иона $[Fe(CN)_6]^{3-}$, не могут быть обнаружены по образованию цианида серебра.

Комплексные ионы во многих случаях дают новые, совершенно другие характерные реакции. Примером может служить образование турнбулевой сини при взаимодействии ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ с Fe^{2+}:

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow \underset{\text{осадок синего цвета}}{\downarrow \mathbf{Fe_3[Fe(CN)_6]_2}}$$

Однако иногда составные части комплексных ионов все же можно обнаружить с помощью некоторых реактивов. Например, $[Ag(CN)_2]^-$, не разрушающийся при действии NaCl, NaBr и NaI, реагирует с сероводородом, при этом выпадает в осадок сульфид серебра:

$$2[Ag(CN)_2]^- + H_2S + 2H^+ \longrightarrow \downarrow \mathbf{Ag_2S} + 4HCN$$

Комплексные соединения делят на три основные группы:

1) образованные по типу присоединения, например:

$$2HCl + PtCl_4 \rightleftarrows H_2[PtCl_6]$$

2) образованные по типу внедрения, например:

$$ZnCl_2 + 6NH_3 \rightleftarrows [Zn(NH_3)_6]Cl_2$$

3) внутрикомплексные (хелатные) соли.

К первой группе относятся галогено-, циано-, родано-, нитро-, кислородсодержащие и другие комплексные соединения.

Общим методом получения комплексов типа присоединения, или, как их еще называют, *ацидокомплексов*, является действие избытка комплексообразующего реагента на соли связываемого в комплекс иона:

$$Hg^{2+} + 2I^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{HgI_2}$$
$$2KI + HgI_2 \longrightarrow \mathbf{K_2[HgI_4]}$$

Ко второй группе относятся *аммиакаты* и *аквакомплексы* (гидраты).

Во всех случаях образования комплексов комплексообразователем является катион. К числу подобных ионов относятся преимущественно катионы Co^{2+}, Co^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Hg^{2+}, Cu^+, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ag^+, Au^+, Au^{3+}, Pt^{IV} и др. Общим методом получения комплексов, образующихся по типу внедрения, является действие аммиака или воды на соли связываемого в комплекс иона.

При образовании комплекса центральный ион (комплексообразователь) может присоединить различное число атомов, ионов, или молекул

(лигандов). Например, в комплексе $[Co(NH_3)_6]^{3+}$: центральный ион Co^{3+} — комплексообразователь, NH_3 — лиганд. Число лигандов, присоединяемых к центральному иону, зависит от индивидуальных свойств комплексообразователя и самих лигандов. Наивысшее число атомов, ионов или молекул, которое комплексообразователь может связать в комплекс, называют *максимальным координационным числом* этого комплексообразователя. Большинство комплексных ионов, с которыми приходится сталкиваться в аналитической химии, имеет координационное число, равное 4, 6 и 2. У одного и того же иона в разных соединениях могут быть различные координационные числа.

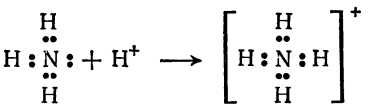
Лиганды, группирующиеся вокруг комплексообразователя, располагаются симметрично. Занимая плоскостное или пространственное положение, они образуют геометрические фигуры (треугольники, квадраты, тетраэдры, октаэдры и т. п.), по углам которых располагаются лиганды, а в центре — комплексообразователь.

Заряд комплексного иона выражается алгебраической суммой положительных и отрицательных зарядов центрального иона и координирующихся вокруг него ионов (лигандов).

§ 21. Квантовомеханические представления о строении комплексов

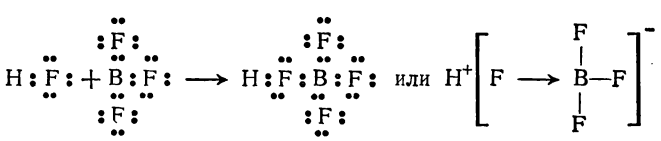
Теоретические объяснения природы химической связи в комплексах даются с позиций самых разнообразных современных теорий, изучаемых в соответствующих курсах. Образование комплексных соединений, широко применяемых в аналитической химии, наиболее просто и вместе с тем достаточно обоснованно объясняется теорией валентных связей.

Присоединение, например, молекул аммиака ко многим ионам, сопровождающееся образованием комплексных ионов — аммиакатов, можно рассматривать как образование комплексных ионов аммония за счет неподеленной пары электронов атомов азота в молекуле аммиака:



В общем случае донорно-акцепторные гибридные связи образуются за счет неподеленных пар электронов лигандов. Координационные связи возникают при перекрывании вакантных орбиталей центрального атома заполненными орбиталями лигандов.

В простейшем случае образования комплексного соединения HBF_4 из молекул HF и BF_3 положительно поляризованный атом бора в BF_3 проявляет акцепторные свойства в отношении неподеленной пары электронов отрицательно поляризованного атома фтора в HF. Атом фтора в HF выступает в роли донора пары электронов:



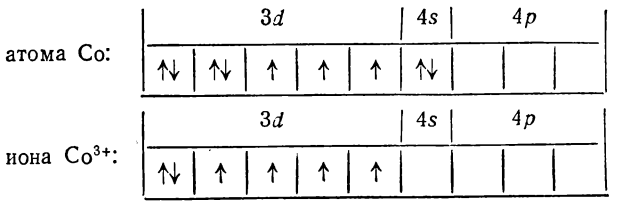
При этом образуется комплексный ион $[BF_4]^-$ с sp^3-гибридизацией и тетраэдрической конфигурацией. Аналогично можно представить образование комплексных ионов $[SiF_6]^{2-}$, $[SnCl_6]^{2-}$, $[PtCl_6]^{2-}$, отличающихся d^2sp^3-гибридизацией и октаэдрической структурой.

Пара неподеленных электронов лигандов дает координационную связь с центральным атомом, т. е. простую сигма (σ)-связь.

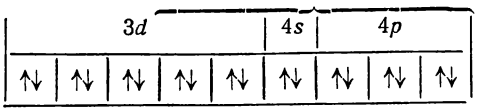
Следует отметить, что ковалентная, или σ-связь может быть образована электронами как чистых, так и гибридных смешанных состояний, например в молекуле этилена из двух связей, образуемых соседними атомами углерода, одна является σ-, а другая, действующая в направлении, перпендикулярном к осям p-электронных облаков, — π-связью.

При возникновении донорно-акцепторных связей в такого рода комплексах принимают участие *s*-, *p*- и *d*-орбитали.

Рассмотрим пример образования комплексного иона кобальтом. Ниже приведены электронные конфигурации:

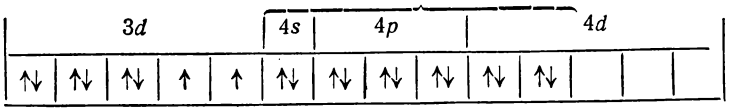


и комплексного иона $[Co(NH_3)]^{3+}$.



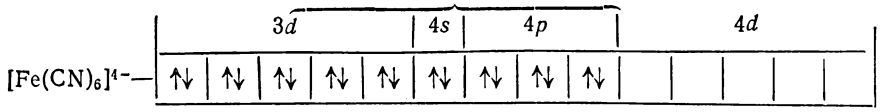
Здесь орбитали гибридизованы по типу d^2sp^3. Орбитали образовавшегося комплексного иона полностью заполнены электронами (диамагнитен).

Соответствующий комплексный ион $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ имеет строение:

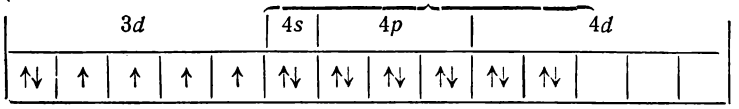


Для него характерна sp^3d^2-гибридизация (октаэдрическое строение). Образовавшийся комплекс содержит два неспаренных электрона (парамагнитен).

Гибридизация при образовании этих комплексов совершается за счет участия внешних *d*-орбиталей (4*d*) для $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ и внутренних *d*-орбиталей (3*d*) для $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Один и тот же ион металла может давать с различными лигандами парамагнитные и диамагнитные комплексы:



d^2sp^3-гибридизация за счет внутренних *d*-орбиталей; неспаренных электронов нет— комплекс диамагнитен



sp^3d^2-гибридизация за счет внешних *d*-орбиталей: 4 неспаренных электрона — комплекс парамагнитен.

Пользуясь методом валентных связей, можно предвидеть возможность обмена лигандов комплекса на другие ионы или молекулы, т. е. управлять процессами разложения и образования комплексных соединений, применяемых в аналитической химии.

Как показывает опыт, из однотипных комплексов наименее устойчивы те, которые характеризуются наличием у комплексообразователя свободных внутренних *d*-орбиталей и неспаренных электронов и возникают за счет внешней гибридизации.

Такого рода комплексы проявляют более отчетливую тенденцию к обмену лигандов, присоединению других ионов или молекул и к реакциям окисления — восстановления в процессе разнообразных химических превращений, происходящих в растворах.

Наиболее прочные комплексы возникают за счет d^2sp^3-гибридизации и внутренних *d*-орбиталей; они не имеют свободных внутренних *d*-орбиталей и неспаренных электронов.

Следовательно, тип гибридизации и строение комплексных соединений определяются в основном электронной конфигурацией центрального атома (иона), а также природой лигандов. Участие в образовании координационных соединений внутренних или внешних *d*-орбиталей центрального атома обусловливает относительную устойчивость, цветность и другие свойства комплексов.

§ 22. Равновесия в растворах комплексных соединений

В растворах комплексных соединений существует система динамических равновесий, зависящая от характера растворенного вещества и природы растворителя.

Растворам комплексных соединений, относящихся к электролитам, свойственны динамические ионные равновесия, характерные для электролитов. Иначе говоря, комплексные соединения в растворах подвержены в значительной степени первичной электролитической диссоциации. Не изменяющиеся в концентрированном растворе комплексные соли при разбавлении ведут себя так же, как и простые соли, т. е. распадаются на ионы. Это подтверждается изменением электропроводности растворов комплексных соединений.

Например, в водном растворе $K_2[PtCl_4]$ подвергается первичной электролитической диссоциации согласно следующему уравнению:

$$K_2[PtCl_4] \rightleftarrows 2K^+ + [PtCl_4]^{2-}$$

Для комплексных ионов характерно наличие в растворах сольватационных равновесий следующего типа:

$$[PtCl_4]^{2-} + H_2O \rightleftarrows [PtCl_3(H_2O)]^- + Cl^-$$
$$[PtCl_3(H_2O)]^- + H_2O \rightleftarrows [PtCl_2(H_2O)_2] + Cl^-$$

и т. д.

В результате подобных сольватационных процессов, вызываемых обменными реакциями комплексных ионов с молекулами растворителя, возникают гидратированные ионы соответствующих элементов и в растворе появляются «вымытые» из комплекса ионы или молекулы.

В неводных растворителях роль молекул воды играют молекулы соответствующего растворителя.

Сольватационное равновесие комплекса вызывает в ряде случаев равновесие кислотно-основного типа. Например:

$$[PtCl_3(H_2O)]^- \rightleftarrows [PtCl_3OH]^{2-} + H^+$$
$$[PtCl_2(H_2O)_2] \rightleftarrows [PtCl_2(H_2O)OH]^- + H^+$$
$$\updownarrow$$
$$[PtCl_2(OH)_2]^{2-} + H^+$$

и т. д.

Подобно ступенчатой диссоциации электролитов, первые ступени сольватационного равновесия и отвечающего ему кислотно-основного равновесия более резко выражены, чем последующие.

В противоположность ионным и кислотно-основным равновесиям, устанавливающимся практически моментально, сольватационные равновесия устанавливаются со временем.

Комплексные ионы в растворах подвергаются также, но в меньшей степени, вторичной электролитической диссоциации. Вторичную электролитическую диссоциацию комплексов обычно, ради простоты, рассматривают вне связи с сольватационными процессами и изображают в виде общепринятых простых уравнений электролитической диссоциации. Например, $[PtCl_4]^{2-}$ ионы способны диссоциировать с образованием простых ионов:

$$[PtCl_4]^{2-} \rightleftarrows Pt^{2+} + 4Cl^-$$

Таким образом, вторичная электролитическая диссоциация комплексных ионов рассматривается как обратимый процесс.

§ 23. Константы нестойкости комплексов

Зная концентрацию комплексного иона, например $[Ag(CN)_2]^-$, и определив концентрацию свободных ионов металла $[Ag^+]$ и «вымытых» из комплекса координированных групп $[CN^-]$, можно найти значение константы динамического равновесия, отвечающей вторичной электролитической диссоциации комплекса. Такого рода константы называют *константами нестойкости*, обратные им величины называют *константами устойчивости*. Применив закон действия масс к равновесной системе:

$$Ag(CN)_2^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$$

получим

$$[Ag^+][CN^-]^2/[Ag(CN)_2^-] = K_{Ag(CN)_2^-}$$

где $K_{[Ag(CN)_2]^-}$ — константа нестойкости.

С учетом активностей это уравнение можно представить следующим образом:

$$a_{Ag^+}a^2_{CN^-}/a_{[Ag(CN)_2^-]} = K_{Ag(CN)_2^-}$$

Чем меньше константы нестойкости, тем устойчивей комплекс.

Зная константу нестойкости данного комплексного иона, можно вычислить концентрацию комплексообразователя и лиганда.

Значения констант нестойкости некоторых комплексных ионов приводятся в справочниках.

Пример 1. Вычислить концентрацию комплексообразователя и лиганда в 1 *М* растворах $Ag(NH_3)_2^+$ и $Cu(NH_3)_4^{2+}$ и сравнить полученные результаты.

Решение: а) Для $Ag(NH_3)_2^+$.

Если обозначим $[Ag^+]$ через x, то согласно уравнению:

$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$$

можем написать:

$$[Ag(NH_3)_2^+] = 1 - x; \quad [Ag^+] = x; \quad [NH_3] = 2x$$

Подставим в выражение константы нестойкости значения концентраций комплексообразователя $[Ag^+]$ и лиганда $[NH_3]$:

$$[Ag^+][NH_3]^2/[Ag(NH_3)_2^+] = x(2x)^2/1 - x = K_{Ag(NH_3)_2^+} = 5{,}89 \cdot 10^{-8}$$

В силу того, что $[Ag^+]$ в растворе слабого электролита очень мала по сравнению с концентрацией комплексного иона, можно значение $1 - x$ приравнять к 1. Тогда получим:

$$4x^3 = 5{,}89 \cdot 10^{-8}$$

откуда

$$x = [Ag^+] = \sqrt[3]{5{,}89 \cdot 10^{-8}/4} = 2{,}4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$[NH_3] = 2x = 4{,}8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

б) Для $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4NH_3$$

$$[Cu(NH_3)_4^{2+}] = 1 - x; \quad [Cu^{2+}] = x; \quad [NH_3] = 4x$$

$$[Cu^{2+}][NH_3]^4/[Cu(NH_3)_4^{2+}] = x(4x)^4/1 - x = K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 9{,}33 \cdot 10^{-13}$$

$$256x^5 = 9{,}33 \cdot 10^{-13}$$

откуда

$$x = [Cu^{2+}] = \sqrt[5]{9{,}33 \cdot 10^{-13}/256} \approx 8{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$[NH_3] = 4x = 4 \cdot 8{,}5 \cdot 10^{-3} = 3{,}4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Сопоставляя результаты, полученные для $[Ag(NH_3)_2]^+$ и $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, можно отметить, что концентрация комплексообразователей в обоих растворах приблизительно одинакова:

$$[Ag^+] = 2{,}4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$[Cu^{2+}] = 8{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Концентрация лиганда в растворе медно-аммиачного комплекса превышает таковую в серебряно-аммиачном комплексе приблизительно в 100 раз.

Ниже приводятся константы нестойкости роданидных комплексов железа, имеющих большое значение в аналитической химии.

Для первой ступени

$$Fe(SCN)_3 \rightleftarrows Fe(SCN)_2^+ + SCN^-$$

$$K_{Fe(SCN)_3} = [Fe(SCN)_2^+][SCN^-]/[Fe(SCN)_3] = 4 \cdot 10^{-2}$$

Для второй ступени

$$Fe(SCN)_2^+ \rightleftarrows Fe(SCN)^{2+} + SCN^-$$

$$K_{Fe(SCN_2)^+} = [Fe(SCN)^{2+}][SCN^-]/[Fe(SCN)_2^+] = 1 \cdot 10^{-2}$$

Для третьей ступени

$$[Fe(SCN)]^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + SCN^-$$

$$K_{Fe(SCN)^{2+}} = [Fe^{3+}][SCN^-]/[Fe(SCN)^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$$

На основании констант нестойкости можно сделать заключение, что прочность различных комплексов не одинакова.

Электролитическая диссоциация $Ag(NH_3)_2^+$ и $Ag(CN)_2^-$ протекает по уравнению:

$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3; \quad Ag(CN)_2^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$$

Применив закон действия масс к этим равновесным системам, получим:

$$K_{Ag(NH_3)_2^+} = [Ag^+][NH_3]^2/[Ag(NH_3)_2^+] = 5{,}89 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{Ag(CN)_2^-} = [Ag^+][CN^-]^2/[Ag(CN)_2^-] = 1 \cdot 10^{-21}$$

Более устойчивым является $Ag(CN)_2^-$, константа нестойкости которого во много раз меньше константы нестойкости $Ag(NH_3)_2^+$.

Различной прочностью комплексных соединений объясняются многие известные факты поведения комплексных соединений при качественном анализе. Например, действуя хлоридом калия на $Ag(NH_3)_2^+$ и $Ag(CN)_2^-$, нельзя выделить ион серебра в виде AgCl, в то время как действуя иодидом калия, можно выделить AgI из $Ag(NH_3)_2^+$, но не из $Ag(CN)_2^-$.

Действуя сероводородом, выделяют осадок Ag_2S из обоих растворов, содержащих эти комплексы.

Такое действие рассматриваемых реагентов (KCl, KI и H_2S) находится в прямой зависимости от растворимости образующихся соединений и констант нестойкости комплексных ионов. Например:

$$P_{AgCl} = 1{,}3 \cdot 10^{-5} > P_{AgI} = 9{,}2 \cdot 10^{-9} > P_{Ag_2S} = 2{,}4 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л}$$

Благодаря этому возможно осуществлять взаимные переходы одних соединений в другие по схеме:

$$Ag^+ \xrightarrow{KCl} AgCl \xrightarrow{NH_3} Ag(NH_3)_2^+ \xrightarrow{KI} AgI \xrightarrow{KCN} Ag(CN)_2^- \xrightarrow{H_2S} Ag_2S$$

Указанные взаимные переходы идут в сторону образования наименее растворимого соединения и наиболее стойкого комплекса.

На основании приведенной выше схемы можно сделать вывод о том, что $Ag(CN)_2^-$ является более стойким комплексным соединением, чем $Ag(NH_3)_2^+$.

Из уравнений констант нестойкости комплексов можно сделать следующие практические выводы:

1. Электролитическая диссоциация комплексного иона уменьшается при добавлении избытка комплексующего агента, связывающего данный ион в комплексное соединение.

Так, электролитическая диссоциация $[Ag(NH_3)_2]^+$ затрудняется при увеличении концентрации аммиака в растворе.

2. Усиления электролитической диссоциации комплекса можно достигнуть при уменьшении концентрации реагента, связывающего ион в комплексное соединение.

В рассматриваемом случае при уменьшении в растворе концентрации аммиака облегчается электролитическая диссоциация аммиачного комплекса.

Аммиачный комплекс $Ag(NH_3)_2^+$ может быть получен путем приливания избытка аммиака к какой-либо растворимой в воде соли серебра или к некоторым нерастворимым в воде соединениям серебра (AgCl, AgBr, Ag_2CO_3, Ag_3PO_4, Ag_2O).

Чем больше растворимость подвергающихся комплексообразованию соединений серебра, тем легче пройдет комплексообразование. В случае малорастворимых солей, например AgI, аммиачные комплексы не образуются. Наоборот, как мы видели выше, комплекс $Ag(NH_3)_2^+$ разрушается при действии KI. Это объясняется тем, что растворимость AgCl больше растворимости AgI. Но AgI, взаимодействуя с KCN, образует растворимое комплексное соединение $KAg(CN)_2$. Это происходит потому, что константа нестойкости комплекса $Ag(CN)_2^-$, равная $1 \cdot 10^{-21}$, меньше константы нестойкости комплекса $Ag(HN_2)_2^+$, равной $5{,}89 \cdot 10^{-8}$.

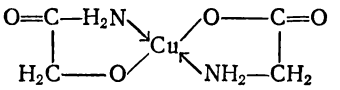
§ 24. Внутрикомплексные соединения

При взаимодействии некоторых органических соединений с катионами комплексообразователя (никеля, кобальта, железа, меди, ртути, свинца, кадмия, золота и др.) получаются своеобразные комплексные соединения, называемые *внутрикомплексными соединениями*. Центральный атом (комплексообразователь) внутрикомплексного соединения связан с органическим лигандом силами как главной, так и побочной валентности.

Типичным внутрикомплексным соединением является диметилглиоксимат никеля — известное соединение Ni^{2+} с диметилглиоксимом (реактивом Л. А. Чугаева), отличающееся характерной яркой розово-красной окраской. Во внутрикомплексной соли диметилглиоксимата никеля центральный атом (комплексообразователь) связан с органическим лигандом двумя главными и двумя побочными валентностями.

Силы главной валентности во внутрикомплексных соединениях отмечают сплошной чертой, побочные — стрелкой, направленной к цент-

ральному атому комплексообразователя. Например, в гликоколяте меди (соли аминоуксусной кислоты H_2NCH_2COOH) центральный атом меди связан двумя главными валентностями с кислородом через карбоксильные остатки ($O=\underset{|}{C}-O-$) и двумя побочными валентностями (координационно) с азотом аминогруппы ($-NH_2$):

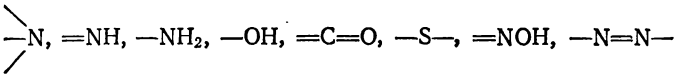


Атом комплексообразователя в таких соединениях оказывается внутри молекулы. Поэтому подобные соединения называют «внутрикомплексными».

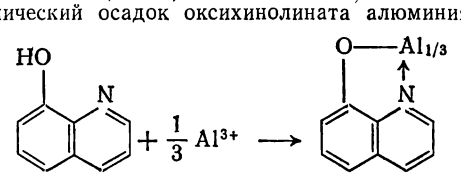
Для образования внутрикомплексных соединений требуется участие органических соединений, которые одновременно содержат функциональные группы, водород которых способен вытесняться ионами комплексообразователя, а также функциональные группы, способные координационно связываться с центральным ионом.

К числу функциональных групп, содержащих ионы водорода, способные вытесняться ионами комплексообразователя, относятся: карбоксильная (—COOH), гидроксильная (—OH), оксимная (=NOH), сульфоновая ($-SO_3H$), первичная аминогруппа ($-NH_2$), вторичная аминогруппа (=NH), гидросульфидная (—SH).

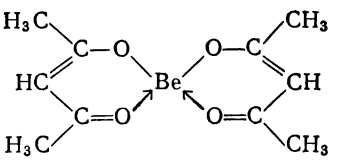
К числу функциональных групп, с которыми атомы комплексообразователя способны связываться координационно, относятся:



Например, *о*-оксихинолин (оксин) C_9H_6NOH с ионами алюминия образует зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолината алюминия $(C_9H_6NO)_3Al$:



Здесь водород OH-группы вытесняется одним эквивалентом Al_3^+, соединяющегося координационно с $\equiv N$. Ацетилацетон $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ с ионами бериллия, алюминия, хрома, железа, меди, кобальта и других образует соответствующие ацетилацетонаты, например:



Здесь водород гидроксильной группы ацетилацетона, реагирующего в енольной форме $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=\overset{OH}{\overset{|}{C}}-CH_3$, вытесняется ионами комплексообразователя (Be^{2+}), которые также координационно соединяются с кислородными атомами карбонильной группы (=C=O). Таким образом, Be^{2+} двукратно связан с каждым остатком ацетилацетона.

Как видно из приведенных структурных формул, внутрикомплексные соединения характеризуются наличием циклических группировок, представляющих преимущественно пяти- и шестичленные циклы. Центральные атомы металла-комплексообразователя в них зажаты лигандами как бы «в клещи». Поэтому внутрикомплексные соеди-

нения представляют собой частный случай так называемых «клешневидных» (хелатных) соединений, охватывающих разнообразные циклические соединения подобного рода.

Внутрикомплексные соединения обладают рядом характерных свойств, из которых самыми важными являются: высокая устойчивость, характерная окраска, малая растворимость в воде, слабая электролитическая диссоциация, хорошая растворимость в некоторых органических растворителях.

Благодаря этим свойствам внутрикомплексные соединения представляют особый интерес для аналитической химии. В количественном химическом анализе наиболее широко применяются те комплексные соединения, которые можно избирательно извлекать (экстрагировать) органическими растворителями из водных сред (см. книга 2).

§ 25. Методы разложения и образования комплексов, применяемых в аналитической химии

Наряду с непрочными комплексными соединениями типа $H[PbCl_3]$, разлагающимися при разбавлении их растворов водой, существуют очень прочные комплексные ионы, как, например $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, разложение которых требует применения особых методов.

Прочность комплексов, выражаемая константами нестойкости комплексных соединений, зависит от многих причин. Аналитику очень важно знать принципиальные основы методов разрушения и образования комплексных ионов. Это необходимо для того, чтобы уметь препятствовать или способствовать комплексообразованию, а там, где комплексы уже образованы, знать, как их разрушить, если это требуется в процессе выполнения анализа.

Прочность комплексов находится в прямой связи с их диссоциацией, поэтому и методы разрушения и образования комплексных соединений основываются на выводах, получаемых из рассмотрения уравнений диссоциации комплексов.

Чтобы разрушить комплексный ион, нужно либо ослабить, либо свести к минимуму способность центрального иона к комплексообразованию, либо усилить диссоциацию комплекса.

Ослабления или сведения к минимуму комплексообразующей способности центрального иона, как правило, достигают путем уменьшения его положительной или отрицательной степени окисления, восстановлением его подходящим восстановителем или окислением соответствующим окислителем.

Усилить диссоциацию комплексного соединения можно уменьшением концентрации ионов или молекул, окружающих центральный ион. Этого достигают различными приемами в зависимости от характера ионов и их свойств. Так, для уменьшения концентрации ионов раствор комплексного соединения можно разбавить (разложение $H[PbCl_3]$), нагреть (разрушение аммиакатов), подкислить (разрушение тиосульфатов), подщелочить (разложение кислых комплексов), окислить (разрушение окисляемых комплексов), восстановить (разложение восстанавливаемых комплексов) и т. д. Естественно, выбор пути должен сообразоваться с удобствами и легкостью его осуществления.

Например, комплексный ион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ удобнее и легче разрушить путем уменьшения концентрации аммиака, приливая к раствору комплексного соединения какую-либо кислоту, например HCl; при этом образуется новый, более устойчивый комплексный ион — $[NH_4]^+$

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 4NH_4^+$$

Разложения комплекса можно достигнуть и в том случае, когда при действии какого-либо реагента в качестве продуктов реакции образуются слабо растворимые или плохо диссоциирующие соединения.

При количественном осаждении какого-либо иона нужно иметь в виду, что при действии избытка реактива образуются комплексы. Поэтому, чтобы избежать комплексообразования, не следует прибавлять слишком большой избыток осаждающего реактива.

Реакции замещения во внутренней сфере комплексных соединений. Комплексные соединения склонны к различным реакциям обмена и замещения во внутренней сфере. Различают нуклеофильные и электрофильные реакции замещения во внутренней сфере комплексных ионов. Нуклеофильные реагенты предоставляют свои электронные пары центральному атому, а электрофильные сами их приобретают.

Оба различных механизма реакций замещения можно представить схемой:

$$L: + Me - X \longrightarrow L:Me + :X \quad (а)$$

$$L + Me - X \longrightarrow L:Me + X \quad (б)$$

В первом случае лиганд L:, обладая парой неподеленных электронов, является нуклеофильным реагентом и образует связь с Me; X (например, галоген) отщепляется со всеми своими электронами. Во втором случае L, не имея пары неподеленных электронов, сам обладает сродством к чужой паре электронов, т. е. является электрофильным реагентом. В качестве примера рассмотрим несколько реакций замещения во внутренней сфере, сопровождающихся взаимными переходами одних комплексных ионов в другие:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O \longrightarrow [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + Cl^-$$

$$[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + HCl \longrightarrow [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H^+ + H_2O$$

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + OH^- \longrightarrow [Co(NH_3)_5OH]^{2+} + Cl^-$$

$$2[TiF_6]^{2-} + 3Be^{2+} \longrightarrow 3[BeF_4]^{2-} + 2Ti^{IV}$$

Примеры реакций комплексообразования, используемые в качественном анализе. В зависимости от способов образования комплексных соединений применяемые в химическом анализе реакции комплексообразования делят на две группы:

реакции определяемых ионов с реактивами, являющимися комплексными соединениями

K^+-ионов с $Na_3[Co(NO_2)_6] \longrightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6]$ — желтый осадок

Fe^{2+}-ионов с $K_3[Fe(CN)_6] \longrightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ — синий осадок

Cu^{2+}-ионов с $K_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow Cu_2[Fe(CN)_6]$ — красный осадок

и др.

реакции, сопровождающиеся образованием комплексных соединений:

Cu^{2+}-ионов с $NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$ — синий раствор

Co^{2+}-ионов с $KNO_2 \longrightarrow K_3[Co(NO_2)_6]$ — желтый осадок

Ni^{2+}-ионов с ДМГ (диметилглиоксимом) $\longrightarrow Ni(ДМГ)_2$ — красный осадок

и др.

§ 26. Применение метода комплексообразования в химическом анализе

Использование комплексных соединений для осаждения малорастворимых осадков. Ряд комплексных солей, образованных катионами тяжелых металлов и анионами комплексных кислот, малорастворимы в воде. Например, многие катионы тяжелых металлов образуют с гек-

сацианокобальтатом(III) ярко окрашенные, малорастворимые соли, например: $Ni_3[Co(CN)_6]_2$ — зеленый, $Co_3[Ce(CN)_6]_2$ — розовато-красный и др.

Многие комплексные ионы отличаются высокой устойчивостью. Кроме того, большое число комплексных соединений имеет характерную окраску. Эти свойства комплексных соединений широко используют в качественном и количественном анализе. Например, ряд катионов обнаруживают путем образования комплексных соединений. Так, обнаруживают ионы: $K^+(K_3[Co(NO_2)_6]$ — желтый осадок), $Fe^{3+}(Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ — синий), $Fe^{2+}(Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ — синий), $Cu^{2+}([Cu(NH_3)_4](OH)_2$ — синий и $Cu_2[Fe(CN)_6]$ — красный) и др.

Использование комплексообразования для маскировки ионов. Во многих случаях метод комплексообразования применяют для маскировки мешающих ходу анализа ионов. Например, если по ходу анализа ионы железа(III) мешают обнаружению других ионов, то Fe^{3+} маскируют добавлением в анализируемый раствор фосфорной кислоты, фторида аммония, оксалата или тартрата натрия, с которыми Fe^{3+} образует бесцветные прочные комплексные ионы: $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$, $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Fe(C_4H_4O_6)_3]^{3-}$. При этом образуются настолько прочные комплексные анионы, что даже чувствительные реактивы на Fe^{3+} (как, например, роданид аммония) не оказывают на них заметного действия.

Особое значение в качестве комплексующих (маскирующих) агентов приобрели так называемые *комплексоны* (см. книга 2).

Использование комплексообразования для растворения нерастворимых веществ. Очень часто комплексообразование используется в химическом анализе для растворения осадков, нерастворимых в воде, кислотах и щелочах. Например, используя комплексообразование, можно разделить нерастворимые галогениды серебра. Если на осадок, содержащий AgCl, AgBr и AgI, подействовать смесью растворов $(NH_4)_2CO_3 + NH_4HCO_3$, то в раствор переходит AgCl в виде комплексного соединения $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Если на смесь AgBr и AgI подействовать аммиаком, то AgBr растворяется с образованием комплексного соединения $[Ag(NH_3)_2]Br$; при этом в осадке остается AgI, нерастворимый в аммиаке. Если на AgI подействовать раствором KCN, то в раствор переходит и AgI в виде комплексного иона $[Ag(CN)_2]^-$. Таким образом, используя комплексообразование, удается разделить весьма сложную смесь нерастворимых в воде и кислотах соединений.

Даже металлические серебро и золото при доступе кислорода воздуха растворяются в цианидах щелочных металлов с образованием комплексных ионов:

$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

Образование комплексных соединений при действии CN^- широко используется на практике для растворения многих нерастворимых соединений: CuS, NiO, ZnO, CdO, HgO, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ и др.

Например:

$$2CuS + 9CN^- \longrightarrow 2[Cu(CN)_4]^{3-} + SCN^- + S^{2-} \quad (а)$$

$$HgO + 2CN^- + HOH \longrightarrow Hg(CN)_2 + 2OH^-$$

$$Hg(CN)_2 + 2CN^- \rightleftarrows [Hg(CN)_4]^{2-} \quad (б)$$

Интересно отметить, что из растворов, содержащих комплексные ионы $[Cu(CN)_4]^{3-}$, Cu^+ не осаждается многими реактивами, в том числе и сероводородом. Это объясняется относительно небольшой константой нестойкости комплекса $K_{[Cu(CN)_4]^{3-}} = 5 \cdot 10^{-28}$.

Электронная конфигурация атомов меди (№ 29) может быть представлена следующим образом: $3d^{10}4s\,4p^0$, а Cu^+-ионов — $3d^{10}4s^0\,4p^0$, поэтому образование комплекса $[Cu(CN)_4]^{3-}$ происходит за счет sp^3-гибридизации (тетраэдрическое строение).

Аналогичная картина наблюдается при образовании простых и комплексных цианидов ртути(II), для которых характерны sp- и sp^3-гибридизации.

Использование комплексообразования с целью изменения кислотно-основных свойств соединений. Метод комплексообразования применяется и в тех случаях, когда имеется в виду оказать влияние на кислотно-основные свойства данного соединения. Например, для усиления кислотных функций слабой борной кислоты к ее раствору приливают глицерин или маннит. Усиление кислотных свойств борной кислоты в этом случае объясняется связыванием аниона борной кислоты в комплекс (глицерин- или маннитборной кислоты), что сопровождается ослаблением его связи с ионами водорода. Благодаря этому слабая кислота становится более сильной.

Для усиления основных функций гидроокиси алюминия к $Al(OH)_3$ прибавляют фторид. При этом Al^{3+} образует прочный комплекс $[AlF_6]^{3-}$, а OH^- освобождается:

$$Al(OH)_3 + 6F^- \longrightarrow [AlF_6]^{3-} + 3OH^-$$

вследствие чего щелочность раствора увеличивается.

Использование комплексообразования с целью изменения окислительно-восстановительных свойств соединений. Метод комплексообразования широко используется и для усиления или подавления окислительно-восстановительных функций окислителей и восстановителей.

В тех случаях, когда концентрация окислителя или восстановителя уменьшается вследствие комплексообразования, наблюдается соответственное уменьшение их окислительного или восстановительного действия.

Например, реакция

$$2Fe^{3+} + 2I^- \rightleftarrows 2Fe^{2+} + I_2$$

протекает слева направо в отсутствие комплексующего агента. При добавлении в раствор PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, F^- и других лигандов Fe^{3+} теряет способность окислять I^- вследствие образования комплексных ионов железа $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[FeF_6]^{3-}$. Поэтому равновесие указанной реакции сдвигается справа налево.

В ряде случаев вновь образуемое комплексное соединение отличается большей окислительной способностью, чем исходный окислитель. Например, известно, что гетерополикислоты молибдена отличаются большей окислительной активностью по сравнению с молибденовой кислотой. Бензидин $H_2N—C_6H_4—C_6H_4—NH_2$ не окисляется H_2MoO_4, но комплексная фосфорномолибденовая кислота $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ легко окисляет бензидин.

Наглядной иллюстрацией активирования окислительных свойств молибдатов, вольфраматов и ванадатов является обработка их перекисью водорода, сопровождающаяся образованием комплексных ионов, которые можно рассматривать как продукты замещения в анионах металлокислот H_2MoO_4, H_2WO_4 и HVO_3 атомов кислорода на перекисные цепочки (—O—O—) $H_2[MoO_3(O_2)]$, $H_2[MoO_2(O_2)_2]$ и т. д.

Получаемые при этом соединения отличаются исключительно высокой окислительной активностью. Например, соли таллия(I) в аммиачном растворе не окисляются ни молибдатами, ни перекисью водорода. Но при прибавлении одновременно молибдата и перекиси водо-

рода получаемое комплексное молибденовое соединение мгновенно окисляет таллий(I) до таллия(III), который в аммиачном растворе образует бурый осадок $Tl(OH)_3$.

Помехи, вызываемые присутствием комплексных соединений. Необходимо учитывать, что комплексные соединения в процессе анализа очень часто мешают проведению многих реакций. Так, многие катионы, осаждаемые OH^- и другими осадителями в виде соответствующих соединений в присутствии некоторых органических веществ (винной, яблочной и лимонной кислот, глицерина и т. п.), характеризующихся наличием оксигрупп $>CH(OH)$ и называемых оксисоединениями, не осаждаются OH^- и другими реактивами. Например, Al^{3+} с OH^- дает белый осадок $Al(OH)_3$. В присутствии тартратов (солей винной кислоты) Al^{3+} не образует с OH^- осадка. Это объясняется образованием прочного комплексного иона алюминия с тартратом, не разлагаемого щелочью.

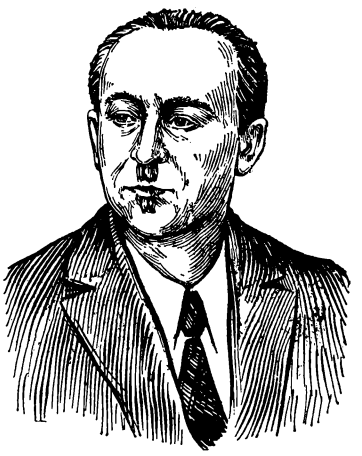
Вещества, препятствующие осаждению некоторых катионов в виде гидроокисей и других нерастворимых соединений, должны быть перед анализом удалены из растворов.

Действие, вызываемое оксисоединениями, естественно, может быть использовано для маскировки тех катионов, которые образуют с ними внутрикомплексные соли.

Г. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

§ 27. Окисление — восстановление как один из основных методов химического анализа

Окисление — восстановление является одним из основных методов химического анализа и широко применяется в аналитической практике. Поэтому знание теории окислительно-восстановительных процессов для аналитика имеет большое значение. Основоположниками ионно-электронной теории реакций окисления — восстановления в СССР являются Я. И. Михайленко и Л. В. Писаржевский.



Л. В. Писаржевский (1874—1938).

Реакции окисления и восстановления взаимно обусловлены, неразрывно связаны между собой и не могут рассматриваться изолированно друг от друга. Именно поэтому их называют реакциями *окисления — восстановления* (ред-окс-реакциями).

Окислители. В качестве окислителей в аналитических лабораториях чаще всего применяют: хлорную и бромную воду, H_2O_2, Na_2O_2, $KClO_3$, $Na_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$, HNO_3, $NaClO$, MnO_2, $NaBiO_3$, Pb_3O_4, PbO_2, Na_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, KIO_3, $NaBrO_3$, царскую водку и некоторые другие.

Мерой окислительной способности данного окислителя (атома или иона) является *сродство к электрону*, представляющее собой энергию (работу, выражаемую

в электрон-вольтах), которая высвобождается при присоединении к нему электрона (см. гл. III, § 28).

Восстановители. В качестве восстановителей применяют: металлические цинк, железо и алюминий, H_2O_2, $SnCl_2$, H_2S, H_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, HI и т. п., восстановителями являются также ионы Fe^{2+}, Ti^{3+}, Cr^{2+} и др.

Мерой восстановительной способности данного восстановителя (атома или иона) является *ионизационный потенциал* (потенциал ионизации), численно равный энергии (работе, выражаемой в электрон-вольтах), которую нужно затратить для того, чтобы удалить от него электрон на бесконечно далекое расстояние (см. гл. III, § 28).

Реакции диспропорционирования (самоокисление — самовосстановление). Одно и то же вещество в зависимости от условий реакции может быть и окислителем, и восстановителем (H_2O_2, H_2SO_3, HNO_2, S и др.). Например:

$$2HNO_2 + 2HI \longrightarrow 2H_2O + 2NO + I_2\downarrow \qquad (а)$$

$$2KMnO_4 + 5HNO_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5HNO_3 + 3H_2O \qquad (б)$$

В реакции (а) азотистая кислота является окислителем, в реакции (б) — восстановителем.

Вещества, проявляющие и окислительные, и восстановительные свойства, способны к реакциям самоокисления — самовосстановления. Такие реакции называют реакциями *диспропорционирования*. К реакциям диспропорционирования способны многие соединения.

Рассмотрим подробно окислительно-восстановительные свойства перекиси водорода, широко применяемой в аналитической практике.

Перекись водорода в силу специфического характера строения ее молекул H—O—O—H $(H_2^+[O_2]^{2-})$ проявляет себя и как окислитель, и как восстановитель:

$$H_2^+[O_2]^{2-} + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow 2H_2O$$

окислитель

$$H_2^+[O_2]^{2-} - 2e^- \longrightarrow 2H^+ + O_2$$

восстановитель

В реакциях с восстановителями она играет роль окислителя:

а) *в кислой среде*

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow \downarrow I_2 + 2H_2O$$

окислитель, восстановитель

$$2I^- - 2e^- \longrightarrow I_2 \quad | \; 1$$

$$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow 2H_2O \quad | \; 1$$

Под действием сильных окислителей она проявляет восстановительные свойства:

б) *в кислой среде*

$$H_2O_2 + PbO_2 + 2CH_3COOH \longrightarrow 2H_2O + O_2\uparrow + Pb^{2+} + 2CH_3COO^-$$

восстановитель, окислитель

$$H_2O_2 - 2e^- \longrightarrow 2H^+ + O_2 \quad | \; 1$$

$$PbO_2 + 2e^- + 4H^+ \longrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O \quad | \; 1$$

Перекись водорода может проявлять восстановительные свойства не только в кислой (см. выше), но и в нейтральной, и в щелочной

средах:

$$\underset{\text{восстановитель}}{H_2O_2} + \underset{\text{окислитель}}{Ag_2O} \longrightarrow H_2O + O_2\uparrow + \downarrow 2Ag$$

$$\begin{array}{rcl|c} H_2O_2 - 2e^- & \longrightarrow & 2H^+ + O_2 & 1 \\ Ag_2O + 2e^- + HOH & \longrightarrow & 2Ag + 2OH^- & 1 \end{array}$$

Известны также реакции, протекающие как в кислой, так в щелочной и нейтральной средах, в которых перекись водорода является окислителем. Например:

а) *в кислой среде*:

$$\underset{\text{восстановитель}}{NiS} + H_2O_2 + 2CH_3COOH \longrightarrow \underset{\text{окислитель}}{Ni^{2+}} + 2CH_3COO^- + \downarrow S + 2H_2O$$

$$\begin{array}{rcl|c} NiS - 2e^- & \longrightarrow & Ni^{2+} + S & 1 \\ H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ & \longrightarrow & 2H_2O & 1 \end{array}$$

б) *в нейтральной среде*

$$\underset{\text{восстановитель}}{PbS} + \underset{\text{окислитель}}{4H_2O_2} \longrightarrow \downarrow PbSO_4 + 4H_2O$$

$$\begin{array}{rcl|c} PbS - 8e^- + 4H_2O & \longrightarrow & PbSO_4 + 8H^+ & 1 \\ H_2O_2 + 2e^- & \longrightarrow & 2OH^- & 4 \end{array}$$

в) *в щелочной среде*

$$\underset{\text{восстановитель}}{2Cr(OH)_3} + \underset{\text{окислитель}}{3H_2O_2} + 4OH^- \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$$

$$\begin{array}{rcl|c} Cr(OH)_3 - 3e^- + 5OH^- & \longrightarrow & CrO_4^{2-} + 4H_2O & 2 \\ H_2O_2 + 2e^- & \longrightarrow & 2OH^- & 3 \end{array}$$

Но, кроме того, известны такие реакции, в которых перекись водорода при сравнительно незначительном изменении pH среды играет роль то окислителя, например:

при pH = 1 (кислая среда)

$$\underset{\text{восстановитель}}{I_2} + \underset{\text{окислитель}}{5H_2O_2} \longrightarrow 2IO_3^- + 4H_2O + 2H^+ \quad (10e^-)$$

то восстановителя, например:

при pH = 2 (кислая среда)

$$\underset{\text{восстановитель}}{5H_2O_2} + 2H^+ + \underset{\text{окислитель}}{2IO_3^-} \longrightarrow \downarrow I_2 + 5O_2\uparrow + 6H_2O \quad (10e^-)$$

Вследствие двойственности окислительно-восстановительного характера перекиси водорода она склонна вступать в реакции диспропорционирования:

$$H_2O_2 + H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2\uparrow \quad (2e^-)$$

Окислительно-восстановительные свойства металлов, неметаллов и образуемых ими ионов. *Металлы* являются восстановителями. Теряя свои электроны, атомы металлов превращаются в электроположительные ионы. Например:

$$Zn - 2e^- \longrightarrow Zn^{2+}$$

Ионы металлов проявляют либо окислительные, либо восстановительные свойства. Приобретая электроны, ионы металлов переходят либо в ионы низшей зарядности (а), либо в нейтральное состояние (б):

$$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+} \quad (а)$$

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag \quad (б)$$

Теряя электроны, ионы металлов превращаются либо в ионы высшей зарядности (а), либо в сложные ионы (б):

$$Ce^{III} - e^- \longrightarrow Ce^{IV} \quad (а)$$

$$Mn^{2+} - 5e^- + 4H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 8H^+ \quad (б)$$

Неметаллы также могут проявлять и восстановительные, и окислительные свойства. Теряя электроны, атомы неметаллов превращаются в электроположительные ионы, образующие в водной среде окислы или сложные кислородсодержащие ионы. Например:

$$S - 6e^- + 4H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 8H^+$$

Приобретая электроны, атомы неметаллов превращаются в электроотрицательные ионы. Например:

$$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$$

Отрицательные ионы неметаллов являются восстановителями. Теряя электроны, отрицательные ионы неметаллов переходят либо в нейтральное состояние (а), либо в сложные ионы (б):

$$S^{2-} - 2e^- \longrightarrow S \quad (а)$$

$$S^{2-} - 8e^- + 4H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 8H^+ \quad (б)$$

Подавляющее большинство *сложных кислородсодержащих ионов* несет отрицательные заряды, например SnO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, VO_3^-, WO_4^{2-}; некоторые ионы заряжены положительно: H_3O^+, BiO^+, UO_2^{2+}, SbO^+, SbO_2^+, VO^{3+}, VO_2^+.

Сложные кислородсодержащие ионы, в состав которых входят электроположительные элементы, теряя свои электроны, превращаются в другие сложные ионы, содержащие те же элементы, но более электроположительной степени окисления. Например:

$$SO_3^{2-} - 2e^- + 2OH^- \longrightarrow SO_4^{2-} + H_2O$$

Приобретая электроны, сложные ионы превращаются в другие сложные ионы, в состав которых входят ионы элементов низшей валентности (а), в нейтральные молекулы (б) или в отрицательно заряженные ионы неметаллов (в):

$$MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-} \quad (а)$$

$$2IO_3^- + 10e^- + 12H^+ \longrightarrow I_2 + 6H_2O \quad (б)$$

$$IO_3^- + 6e^- + 6H^+ \longrightarrow I^- + 3H_2O \quad (в)$$

Химическая связь. Химические реакции сопровождаются, как правило, изменением электронного строения атомов реагирующих элементов за счет полного перехода электронов (ионная связь), уменьшения или увеличения электронной плотности (поляризация), а также за счет обобществления пар электронов (ковалентная связь).

Деление веществ в зависимости от характера химической связи на ковалентные и ионные в известном смысле условно и основывается на преимущественном проявлении того или иного типа химической связи. Например, ионная и неполярно-ковалентная связи являются лишь крайними границами полярно-ковалентной связи, которую можно рассматривать как отклонение от чисто ионной и ковалентной.

Подробное изложение теории химической связи не входит в нашу задачу, поскольку эти вопросы излагаются в курсах строения вещества, общей, неорганической и органической химии. Однако мы должны обратить внимание на то, что реакции окисления — восстановления можно рассматривать как реакции, сопровождающиеся переходом электронов от одних атомов, молекул и ионов к другим.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. При составлении уравнений реакций окисления — восстановления не имеет особого значения — происходит ли образование идеальной ионной связи. Это тем более несущественно, что даже ионное превращение элементов, связанное с переходом электронов от одних атомов к другим, не сопровождается, как известно, образованием идеальной ионной связи.

Существуют различные способы составления уравнений реакций окисления — восстановления. Ниже рассматривается ионно-электронный метод, основанный на составлении двух полуреакций: 1) полуреакции окисления и 2) полуреакции восстановления.

Балансирование полуреакций проводят с таким расчетом, чтобы общее число электронов, перешедших к окислителю, равнялось числу электронов, потерянных восстановителем.

Если представить себе все вещества, написанные в левой части 1-й полуреакции и 2-й полуреакции подсобного уравнения, как израсходованные на реакцию («расход»), а написанные в правой части, как полученные в результате реакции («приход»), то составление уравнения реакции в окончательном виде не составляет никаких трудностей. Для этого нужно лишь подвести итог (составить баланс).

Перед составлением уравнения нужно решить основной вопрос, пойдет ли данная реакция или не пойдет.

Это необходимо делать потому, что многие реакции, уравнения которых можно сбалансировать, т. е. написать на бумаге, на самом деле при данных условиях практически не идут.

Например, не идет реакция

$$2Fe^{2+} + I_2 \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2I^-$$

но идет обратная реакция

$$2I^- + 2Fe^{3+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + I_2$$

Идут реакции:

$$2BrO_3^- + 10I^- + 12H^+ \longrightarrow Br_2 + 5I_2 + 6H_2O$$

$$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O$$

$$6MnO_4^- + 5I^- + 18H^+ \longrightarrow 6Mn^{2+} + 5IO_3^- + 9H_2O$$

а обратные им реакции в тех же условиях практически не протекают.

Рассмотрим следующую реакцию окисления — восстановления:

$$SnS + 2MnO_4^- + 5H^+ \longrightarrow \downarrow\mathbf{H_2SnO_3} + HSO_4^- + 2Mn^{2+} + H_2O$$

Подсобное уравнение

1-я полуреакция $SnS - 10e^- + 7H_2O \longrightarrow H_2SnO_3 + HSO_4^- + 11H^+$ | 1

2-я полуреакция $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ | 2

Нетрудно заметить, что уравнение реакции окисления — восстановления в полной форме является результатом суммирования двух полуреакций.

В этом примере ионы высшей степени окисления (Sn^{IV} и S^{VI}) с освобождающимися ионами кислорода (O^{2-}) образуют в кислой среде соответственно нерастворимую в воде метаоловянную кислоту H_2SnO_3 и бисульфат-ион HSO_4^-, а ионы водорода с ионами кислорода в кислой среде образуют молекулы воды.

В молекулярной форме приведенная выше реакция может быть представлена так:

$$SnS + 2KMnO_4 + 5HNO_3 \longrightarrow \downarrow H_2SnO_3 + KHSO_4 + KNO_3 + 2Mn(NO_3)_2 + H_2O$$

В общем виде при составлении правой части ионно-электронного уравнения реакции окисления — восстановления необходимо руководствоваться следующими правилами

В отношении ионов водорода

1) с освобождающимися (а) или образующимися (б) ионами кислорода или ионами гидроксила (в) ионы водорода образуют нейтральные молекулы воды:

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad (а)$$

$$O_2 + 4e^- + 4H^+ \longrightarrow 2H_2O \quad (б)$$

$$Ni(OH)_3 + e^- + 3H^+ \longrightarrow Ni^{2+} + 3H_2O \quad (в)$$

2) с ионами фтора, серы, селена, теллура, азота и других элементов, находящихся в состоянии низших степеней окисления, ионы водорода образуют соответствующие слабые электролиты: H_2F_2, H_2S, H_2Se, H_2Te, NH_4^+ и т. д.;

3) с нейтральными молекулами воды и аммиака ионы водорода образуют ионы гидроксония и аммония.

В отношении ионов гидроксила

1) в процессе окисления соединений элементов низших степеней окисления в высшие степени окисления в присутствии ионов гидроксила образуются кислородные соединения элементов высших степеней окисления и вода:

$$AsO_2^- - 2e^- + 4OH^- \longrightarrow AsO_4^{3-} + 2H_2O$$

2) с элементами, склонными к образованию нерастворимых в воде гидроокисей, ионы гидроксила образуют осадки гидроокисей:

$$Ni - 2e^- + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Ni(OH)_2 \quad (а)$$

$$Ni(OH)_2 - e^- + OH^- \longrightarrow \downarrow Ni(OH)_3 \quad (б)$$

3) при окислении элементов, склонных к комплексообразованию, ионы гидроксила образуют с ними гидроксокомплексные ионы:

$$Al - 3e + 6OH^- \longrightarrow [Al(OH)_6]^{3-}$$

4) с ионами водорода и ионами аммония ионы гидроксила соответственно образуют молекулы воды (а) и аммиака (б):

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O \quad (а)$$

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow H_2O + NH_3 \quad (б)$$

В отношении молекул воды

1) с освобождающимися (а) или образующимися (б) ионами кислорода молекулы воды образуют гидроксильные ионы:

$$BrO_3^- + 6e^- + 3HOH \longrightarrow Br^- + 6OH^- \quad (а)$$

$$O_2 + 4e^- + 2HOH \longrightarrow 4OH^- \quad (б)$$

2) в процессе окисления ионов элементов низших степеней окисления в высшие молекулы воды образуют комплексные кислородсодержащие ионы (а) и нерастворимые в воде соединения (б), а также ионы водорода:

$$2Cr^{3+} - 6e^- + 7H_2O \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \quad (а)$$

$$Zr - 4e^- + 2H_2O \longrightarrow \downarrow ZrO_2 + 4H^+ \quad (б)$$

3) в процессе восстановления соединений элементов высшей степени окисления в низшие степени окисления в присутствии воды образуются соединения элементов низших степеней окисления (а), нерастворимые в воде соединения (б) и ионы гидроксила:

$$NO_3^- + 8e^- + 6H_2O \longrightarrow NH_3 + 9OH^- \quad (а)$$

$$MnO_4^{2-} + 2e^- + 2H_2O \longrightarrow \downarrow MnO_2 + 4OH^- \quad (б)$$

В отношении остальных ионов

1) одно-, двух- и трехзарядные ионы металлов, склонные давать нерастворимые соединения, в нейтральной или кислой среде образуют с кислотными остатками нерастворимые соли, например:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow BaSO_4$$

2) все ионы металлов, образующие нерастворимые в воде гидроокиси, дают в щелочной среде гидроокиси, например $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ и др.;

3) двух-, трех- и четырехзарядные ионы металлов, склонные давать амфотерные гидроокиси, образуют в сильнощелочной среде сложные кислородсодержащие ионы типа ZnO_2^{2-}, AlO_2^-, AlO_3^{3-}, CrO_3^{3-}, SnO_3^{2-}, PbO_2^{2-} и т. п.;

4) ионы неметаллов положительной степени окисления и ионы металлов высокой степени окисления образуют с кислородом нейтральные молекулы окислов: NO, CO, CO_2, SO_2, SiO_2, SnO_2, TiO_2, MnO_2; сложные кислородсодержащие ионы: NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^-, HSO_4^-, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$; слабые кислоты: H_2SiO_3, H_2SnO_3, H_3BO_3, H_3AlO_3, $HSbO_3$ и др.

Следует иметь в виду, что свободные (или гидратированные) катионы, несущие свыше трех положительных зарядов, как правило, в водных растворах не существуют. Высокозарядные ионы в процессе разнообразных реакций окисления — восстановления, реагируя с водой, моментально соединяются с ионами кислорода воды, образуя сложные кислородсодержащие ионы типа VO_3^-, CrO_4^{2-}, MnO_4^-:

$$V^V + 3H_2O \longrightarrow VO_3^- + 6H^+$$
$$S^{VI} + 4H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 8H^+$$
$$Mn^{VII} + 4H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 8H^+$$

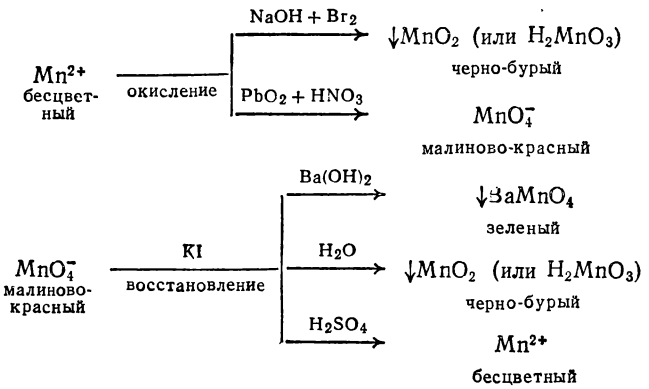
Применение реакций окисления — восстановления в аналитической химии. Реакции окисления — восстановления широко применяются в химическом анализе.

1. Для перевода ионов и соединений элементов низших форм окисления в высшие (а) и высших форм в низшие (б) с целью предотвращения их вредного влияния в процессе проведения анализа:

а) для предварительного окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} в тех случаях, когда ионы железа(II) мешают ходу анализа;

б) для восстановления As^V в As^{3+} в процессе осаждения в хлористоводородном растворе сероводородом As_2S_3.

2. Для обнаружения ионов, дающих характерные реакции с окислителями или восстановителями, например:



3. Для разделения ионов, окисляющихся или восстанавливающихся с образованием малорастворимых соединений, например:

$$Mn^{2+} \xrightarrow[OH^-]{H_2O_2} \downarrow MnO_2 \text{ (или } H_2MnO_3)$$

4. Для количественного определения многих неорганических и органических соединений гравиметрическим или титриметрическим методом (см. книга 2).

§ 28. Направление реакций окисления — восстановления

Большинство окислительно-восстановительных реакций, применяемых в аналитической химии, протекает в растворах.

Различные окислители и восстановители действуют по-разному. Качественным признаком окислительно-восстановительной реакции и количественной мерой ее интенсивности является разность окислительно-восстановительных потенциалов двух систем реагирующих веществ, выраженная в вольтах (см. ниже).

Окислительно-восстановительная цепь. Для определения направления и интенсивности реакции создают так называемую *электрическую окислительно-восстановительную цепь.*

На рис. 2 изображена типичная окислительно-восстановительная цепь (гальванический элемент, в котором энергия химической реакции преобразуется в электрическую). Такая цепь представляет собой соприкасающиеся при помощи солевого сифона растворы солей меди(I) и железа(III). Солевой сифон (или электролитический мостик), наполненный насыщенным раствором хлорида калия, обеспечивает электрическую проводимость между электродными растворами, но препятствует их взаимной диффузии. Звенья этой цепи соединены инертными платиновыми электродами Pt_I и Pt_{II} и металлической проволокой.

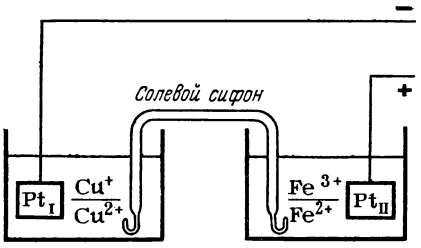


Рис. 2. Схема окислительно-восстановительной цепи (гальванического элемента).

Ионы Fe^{3+} приобретают по одному электрону у электрода, опущенного в раствор соли железа(III), и восстанавливаются до Fe^{2+}-ионов; а Cu^+-ионы отдают по одному электрону у электрода, опущенного в раствор соли меди(I), и окисляются в Cu^{2+}-ионы. Платиновый электрод Pt_I заряжен отрицательно, платиновый электрод Pt_{II} — положительно. В растворе через сифон будут двигаться отрицательно заряженные анионы в направлении, обратном движению электронов: от электрода Pt_{II} к электроду Pt_I, т. е. от раствора соли железа(III) к раствору соли меди(I). Другими словами, на электроде Pt_I (аноде) происходит реакция окисления Cu^+ до Cu^{2+}, а на электроде Pt_{II} (катоде) реакция восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+}. Таким образом, взаимообусловленность процессов окисления и восстановления заключается не только в том, что им постоянно сопутствует одновременное протекание реакций в двух взаимно противоположных направлениях, составляющее диалектическую сущность этих явлений, но и в том, что им постоянно сопутствуют противоположно направленные процессы другого рода: появление у катода избытка высвобождающихся анионов (вследствие реакции восстановления: $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$), противостоящее убыли эквивалентного количества Fe^{3+} ионов, и образование у анода недостатка анионов вследствие появления эквивалентного количества окисляющихся катионов $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$.

Измеренная при этом *разность потенциалов между полюсами цепи показывает разность окислительно-восстановительных потенциалов элементов, образующих систему, т. е. электродвижущую силу (э. д. с.) гальванического элемента.*

Таким образом, движение электронов по проволоке, соединяющей звенья цепи, есть результат химической реакции, состоящей в переходе

электронов от одних атомов или ионов к другим атомам или ионам; уравнения реакций окисления — восстановления схематически выражают динамику этих процессов.

Влияние различных сил на состояние равновесия, устанавливающегося при погружении металла в раствор его соли.

Если пластинку из какого-нибудь металла, например цинка, погрузить в раствор его соли, например $ZnSO_4$, то она начинает растворяться. Одновременно происходит обратный процесс — ионы цинка выделяются из раствора на пластинку. В результате этих процессов устанавливается динамическое равновесие. Процесс растворения цинковой пластинки можно выразить схемой:

$$Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^-$$

Состояние равновесия будет зависеть от сил:

1) стремящихся перевести металл в раствор;

2) стремящихся осадить ионы металла на пластинку (осмотическое давление ионов металла в растворе);

3) притяжения и отталкивания между заряженной пластинкой и ионами металла.

Если силы, стремящиеся перевести металл в раствор, больше сил осмотического давления (как это имеет место у цинка), то металл частично растворится. В раствор перейдут положительно заряженные ионы, а свободные электроны останутся на поверхности металла. Вследствие этого между металлической пластинкой и раствором возникает разность потенциалов, причем потенциал металла будет отрицательным.

Если силы осмотического давления больше сил, стремящихся перевести металл в раствор, то происходит обратный процесс. Так при погружении медной пластинки в раствор $CuSO_4$, ионы меди, принимая от пластинки электроны, переходят в нейтральное состояние и на пластинке осаждается металлическая медь:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu$$

Медная пластинка заряжается положительно.

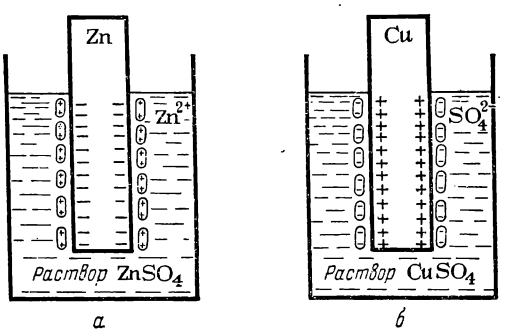


Рис. 3. Плоскостная схема двойного электрического слоя на границе двух фаз:
а — металлический цинк — раствор $ZnSO_4$; *б* — металлическая медь — раствор $CuSO_4$.

В первом случае будет происходить растворение металла, во втором — выделение.

Если эти силы равны, то разность потенциалов между металлической пластинкой и раствором не возникает.

Вблизи цинкового электрода, заряженного отрицательно, образуется слой удерживаемых им положительных Zn^{2+}-ионов (рис. 3, *а*). Вблизи медного электрода, заряженного положительно, образуется слой удерживаемых им отрицательных SO_4^{2-}-ионов (рис. 3, *б*).

Другими словами, при погружении цинковой или медной пластинок (проводников первого рода) в раствор электролита (проводника второго рода) на границе двух фаз: электрод — раствор возникает *двойной электрический слой*, состоящий из пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака.

Определение направления окислительно-восстановительной реакции. Соберем гальваническую цепь, в которой одним электродом служит пластинка металлического цинка, опущенная в раствор $ZnSO_4$, а другим — пластинка металлической меди, опущенная в раствор $CuSO_4$. Оба электролита, находящиеся в разных сосудах, соединим солевым сифоном. При этом от атома цинка отделяются по два электрона, которые остаются на цинковой пластинке, а цинк переходит в раствор в виде Zn^{2+}. Цинковая пластинка заряжается отрицательно, а раствор вследствие избытка ионов цинка — положительно.

Ионы меди в растворе $CuSO_4$ получают электроны от медной пластинки и переходят в нейтральное состояние. Медь осаждается на медной

пластинке. Медная пластинка заряжается положительно, а раствор $CuSO_4$ — отрицательно. Если разомкнуть гальваническую цепь, то оба процесса останавливаются. При замыкании цепи с помощью металлической проволоки электроны с цинковой пластинки (заряженной отрицательно) устремятся по проволоке к медной пластинке (заряженной положительно). Пластинка цинка будет растворяться, а на медной пластинке будет происходить осаждение эквивалентного количества меди. На конечных звеньях цепи (цинк и медь) устанавливается разность потенциалов.

Происходящий при этом процесс можно изобразить следующей схемой *:

$$-Zn\,|\,Zn^{2+} + SO_4^{2-}\,||\,Cu^{2+} + SO_4^{2-}\,|\,Cu +$$

Ионы SO_4^{2-} не принимают участия в реакции и природа их практически не оказывает влияния на электродвижущую силу и на течение процесса, поэтому схему можно изобразить так:

$$Zn\,|\,Zn^{2+}\,||\,Cu^{2+}\,|\,Cu \qquad (2e^-\rightarrow)$$

или

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu \qquad (2e^-)$$

А это и есть не что иное, как схема реакции окисления — восстановления.

Построение гальванических цепей можно проводить как с простыми, так и со сложными веществами.

Реакции окисления — восстановления идут в сторону образования более слабых окислителей и более слабых восстановителей, что нетрудно заметить, изучая табл. 5.

Например, восстановление соединений элементов высших степеней окисления, обладающих высокими окислительными свойствами, сопровождается образованием соединений тех же элементов низших степеней окисления, характеризующихся более слабыми окислительными свойствами:

$$\underset{\text{сильный окислитель}}{MnO_2} + 2e^- + 4H^+ \longrightarrow \underset{\text{слабый окислитель}}{Mn^{2+}} + 2H_2O \qquad (а)$$

$$\underset{\text{сильный окислитель}}{MnO_4^-} + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow \underset{\text{слабый окислитель}}{Mn^{2+}} + 4H_2O \qquad (б)$$

$$\underset{\text{сильный окислитель}}{Cr_2O_7^{2-}} + 6e^- + 14H^+ \longrightarrow \underset{\text{слабый окислитель}}{2Cr^{3+}} + 7H_2O \qquad (в)$$

Окисление соединений элементов низших степеней окисления, обладающих высокими восстановительными свойствами, сопровождается

* Подобные схематические обозначения пишутся в следующем порядке. Сначала пишут символ первого электрода, который заряжен отрицательно, затем указывают состав ионов раствора, в который погружен первый электрод, и состав ионов раствора, в который погружен второй электрод, заряженный положительно. Наконец, пишут символ второго электрода. Границы раздела отдельных фаз (твердых электродов и жидких растворов) отмечают вертикальными линиями. Границу раздела между первым электродом с его раствором и вторым электродом с его раствором (т. е. границу раздела полуэлементов) обозначают двумя вертикальными линиями.

образованием соединений тех же элементов более высоких степеней окисления, характеризующихся слабыми восстановительными свойствами:

$$2I^- - 2e^- \longrightarrow I_2 \qquad (а)$$

сильный восстановитель — слабый восстановитель

$$Cr^{2+} - e^- \longrightarrow Cr^{3+} \qquad (б)$$

сильный восстановитель — слабый восстановитель

$$S^{2-} - 2e^- \longrightarrow S \qquad (в)$$

сильный восстановитель — слабый восстановитель

§ 29. Окислительно-восстановительные потенциалы

Стандартный (нормальный) водородный электрод. Для сравнения окислительно-восстановительной способности различных атомов и ионов составляют гальваническую цепь из испытуемой пары (например, Zn^{2+}/Zn) и стандартного (нормального) водородного электрода ($2H^+/H_2$).

Нормальный водородный электрод состоит из платиновой пластинки (выполняющей роль инертного проводника электричества), на которую электролитически наносят слой платиновой черни. Платиновая чернь, представляющая собой платину в тонкодисперсном состоянии, обладает способностью адсорбировать газообразный водород. Пластинку опускают в раствор хлористоводородной или серной кислоты с активной концентрацией ионов водорода a_{H^+}, равной 1 (используется 1,25 *М* раствор хлористоводородной кислоты).

Во время работы очищенный газообразный водород непрерывно пропускают под давлением 760 мм рт. ст. через хлористоводородную или серную кислоту. При этом протекает обратимая реакция:

$$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-$$

аналогичная реакциям, протекающим на поверхности металлических электродов.

Значение потенциала стандартного (нормального) водородного электрода условно приравнивается нулю.

Стандартные (нормальные) окислительно-восстановительные потенциалы. Схема гальванической цепи хлорида железа в паре с нормальным водородным электродом может быть представлена следующим образом:

$$-(Pt_I)H_2 \,|\, 2H^+ \,||\, Fe^{2+} \,|\, Fe^{3+}(Pt_{II}) +$$

($2e^-$ — от Pt_I к Pt_{II})

а химическую реакцию, происходящую в этой цепи, можно выразить уравнением:

$$H_2 + 2Fe^{3+} \longrightarrow 2H^+ + 2Fe^{2+}$$

($2e^-$ — от H_2 к Fe^{3+})

При концентрации (активности) ионов, равной 1, давлении водорода 760 мм рт. ст. и температуре +25 °С разность потенциалов на концах гальванической цепи (платиновые электроды) равна +0,771 В.

Потенциалы, измеренные в паре со стандартным нормальным водородным электродом при концентрации (активности) ионов, равной 1, *и температуре* 25 °С, *называются стандартными (нормальными)* (E^0).

Знак плюс у электрода означает, что электроны движутся от нейтральных молекул водорода к Fe^{3+}-ионам, т. е. водород окисляется, а Fe^{3+} восстанавливается. Пара Fe^{3+}/Fe^{2+} является положительным полюсом. Если сделать такие определения для разных пар, то получим данные, которые могут служить для сравнения окислительно-восстановительной способности различных соединений.

В гальванической цепи

$$2e^-$$
$$-(Pt_I)H_2 \mid 2H^+ \parallel Sn^{2+} \mid Sn^{4+}(Pt_{II}) +$$

разность потенциалов составляет +0,15 В. Это означает, что Sn^{4+} окисляет H_2.

$FeCl_3$ более сильный окислитель, что $SnCl_4$ и Fe^{3+} будет окислять Sn^{2+} до Sn^{IV}. В гальванической цепи

$$2e^-$$
$$-(Pt_I)Sn^{2+} \mid Sn^{4+} \parallel Fe^{2+} \mid Fe^{3+}(Pt_{II}) +$$

разность потенциалов равна 0,771 — (+0,15) = +0,621 В, что подтверждает возможность окисления Sn^{2+} при помощи Fe^{3+}-ионов.

Электроды, реакции окисления — восстановления на которых не сопровождаются выделением из электролита или растворением в нем металлов или элементных газов, отличаются некоторыми особенностями. Рассмотренные выше окислительно-восстановительные пары участвуют в суммарной окислительно-восстановительной реакции, две полуреакции которой протекают на двух металлических электродах и являются одна — окислительной, а другая — восстановительной.

Эквимолярная смесь ионов двух различных степеней окисления исследуемого вещества (например, Fe^{2+} и Fe^{3+}) по отношению к стандартному (нормальному) водородному электроду, называется *стандартным (нормальным) окислительно-восстановительным потенциалом данной системы* (табл. 5).

В литературе вместо термина окислительно-восстановительный потенциал часто пользуются термином *ред-окс-потенциал* *.

Стандартные электродные потенциалы. Важнейшей количественной характеристикой электрохимического (гальванического) элемента является электродвижущая сила (э. д. с.), равная разности потенциалов на концах проводников, присоединенных к электродам гальванического элемента.

Примером электрохимических элементов является описанный выше элемент $-Zn \mid Zn^{2+} + SO_4^{2-} \parallel Cu^{2+} + SO_4^{2-} \mid Cu\,(+)$ (э. д. с. — 1,1076 В), называемый элементом Даниэля — Якоби, а также следующие элементы: $(-)\,Al \mid Al^{3+} + SO_4^{2-} \parallel Cu^{2+} + SO_4^{2-} \mid Cu\,(+)$ (э. д. с. — 2,0068 В) $(-)\,Zn \mid Zn^{2+} + SO_4^{2-} \parallel AgCl_{тв},\ K^+ + Cl^- \mid Ag\,(+)$ (э. д. с. — 0,9850 В) и др.

Электродвижущая сила гальванического элемента, состоящего из испытуемой пары электродов: данного металлического электрода, опу-

* Термин «ред-окс» происходит от слияния начальных слогов двух английских слов: reduction — восстановление и oxidation — окисление.

щенного в раствор его соли, и стандартного водородного электрода, находящихся в стандартных условиях (активность каждого из веществ — участников электрохимической реакции равна 1, давление водорода равно 760 мм рт. ст.), называется *стандартным электродным потенциалом* (СЭП).

Примером такого гальванического элемента является цепь из металлического магния, его соли и водородного электрода; поток электронов в этой цепи будет двигаться от магния к ионам водорода:

$$\overset{2e^-}{\overbrace{\phantom{(Pt_I)Mg \mid Mg^{2+} \parallel H_2 \mid 2H^+(Pt_{II})}}}$$
$$-(Pt_I)Mg \mid Mg^{2+} \parallel H_2 \mid 2H^+(Pt_{II}) +$$

Это означает, что ионы водорода в данном случае являются окислителем. Измеренная разность потенциалов равна —2,34 В. Следовательно, металлический магний по отношению к паре $2H^+/H_2$ является восстановителем. Число —2,34 В есть мера восстановительной способности магния.

Стандартные электродные потенциалы либо вычисляют по термодинамическим данным, либо вычисляют по опытным значениям электродвижущих сил при помощи термодинамических уравнений.

Таблица стандартных электродных и (нормальных) потенциалов. В табл. 5 приведены значения некоторых стандартных электродных и нормальных окислительно-восстановительных потенциалов. Если атомы, молекулы или ионы, находящиеся в правой колонке табл. 5, вступают в реакции с атомами, молекулами или ионами, находящимися в левой колонке и притом расположенными ниже, то первые теряют электроны (окисляются), т. е. являются восстановителями, а вторые принимают электроны (восстанавливаются), т. е. являются окислителями.

Для нахождения электродвижущей силы (э. д. с.) реакции нужно из значения потенциала окислителя вычесть значение потенциала восстановителя:

$$\text{э. д. с.}\ (E) = E_{\text{окисл}} - E_{\text{восст}}$$

Нормальная (стандартная) э. д. с. равна разности нормальных потенциалов (при $a = 1$). Например:

$$\overset{2e^-}{\overbrace{\phantom{Zn + Cu^{2+}}}}$$
$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$
$$\text{для}\quad Zn - 2e^- \longrightarrow Zn^{2+} \quad E^0 = -0{,}7620\ \text{В} \qquad \text{(а)}$$
$$\text{для}\quad Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu \quad E^0 = +0{,}3448\ \text{В}$$
$$\text{э. д. с.} = 0{,}3448 - (-0{,}7620) = 1{,}1068\ \text{В}$$

$$\overset{2e^-}{\overbrace{}}$$
$$Fe + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2$$
$$\text{для}\quad Fe - 2e^- \longrightarrow Fe^{2+} \quad E^0 = -0{,}440\ \text{В} \qquad \text{(б)}$$
$$\text{для}\quad 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \quad E^0 = 0{,}000\ \text{В}$$
$$\text{э. д. с.} = 0{,}000 - (-0{,}440) = 0{,}440\ \text{В}$$

$$\overset{2e^-}{\overbrace{\phantom{Sn^{2+} + Hg^{2+}}}}$$
$$Sn^{2+} + Hg^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + Hg$$
$$\text{для}\quad Sn^{2+} - 2e^- \longrightarrow Sn^{4+} \quad E^0 = +0{,}15\ \text{В} \qquad \text{(в)}$$
$$\text{для}\quad Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg \quad E^0 = +0{,}854\ \text{В}$$
$$\text{э. д. с.} = 0{,}854 - 0{,}15 = 0{,}704\ \text{В}$$

Таблица 5. **Стандартные (нормальные) электродные (в том числе окислительно-восстановительные) потенциалы (E^0) по отношению к стандартному (нормальному) водородному электроду ($E^0_{2H^+/H_2}$)**

Окислитель	$+ne^-$	Восстановитель	E^0, В
K^+	$+e^-$	K	−2,922
Ca^{2+}	$+2e^-$	Ca	−2,87
H_2	$+2e^-$	$2H^-$	−2,25
$[AlF_6]^{3-}$	$+3e^-$	$Al + 6F^-$	−2,069
Mn^{2+}	$+2e^-$	Mn	−1,80
Al^{3+}	$+3e^-$	Al	−1,663
$[SiF_6]^{2-}$	$+4e^-$	$Si + 6F^-$	−1,24
$P_{(б)} + 3H_2O$	$+3e^-$	$PH_3 + 3OH^-$	−0,89
$SiO_2 + 4H^+$	$+4e^-$	$Si + 2H_2O$	−0,857
$[Co(CN)_6]^{3-}$	$+e^-$	$[Co(CN)_6]^{4-}$	−0,83
$Si + 4H_2O$	$+4e^-$	$SiH_4 + 4OH^-$	−0,79
Zn^{2+}	$+2e^-$	Zn	−0,763
Cr^{3+}	$+3e^-$	Cr	−0,744
Ag_2S	$+2e^-$	$2Ag + S^{2-}$	−0,71
S	$+2e^-$	S^{2-}	−0,51
$H_3PO_2 + H^+$	$+e^-$	$P_{(б)} + 2H_2O$	−0,508
$H_3PO_3 + 2H^+$	$+2e^-$	$H_3PO_2 + H_2O$	−0,499
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$+2e^-$	$Ni + 6NH_3$	−0,476
Fe^{2+}	$+2e^-$	Fe	−0,440
Cr^{3+}	$+e^-$	Cr^{2+}	−0,408
$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$+2e^-$	$Hg + 4CN^-$	−0,37
$[Ag(CN)_2]^-$	$+e^-$	$Ag + 2CN^-$	−0,31
Co^{2+}	$+2e^-$	Co	−0,277
$H_3PO_4 + 2H^+$	$+2e^-$	$H_3PO_3 + H_2O$	−0,276
Ni^{2+}	$+2e^-$	Ni	−0,250
AgI	$+e^-$	$Ag + I^-$	−0,1518
Sn^{2+}	$+2e^-$	Sn	−0,136
Fe^{3+}	$+3e^-$	Fe	−0,036
$NO_3^- + H_2O$	$+2e^-$	$NO_2^- + 2OH^-$	−0,01
$2H^+$	$+2e^-$	H_2	0,000
Sn^{IV}	$+4e^-$	Sn	+0,01
AgBr	$+e^-$	$Ag + Br^-$	+0,0713
$S_4O_6^{2-}$	$+2e^-$	$2S_2O_3^{2-}$	+0,08
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$+e^-$	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	+0,1
$Si + 4H^+$	$+4e^-$	SiH_4	+0,102
$N_2H_4 + 2H_2O$	$+2e^-$	$2NH_3 + 2OH^-$	+0,11
$S + 2H^+$	$+2e^-$	H_2S	+0,142
Sn^{IV}	$+2e^-$	Sn^{2+}	+0,15
Cu^{2+}	$+e^-$	Cu^+	+0,153
$Co(OH)_3$	$+e^-$	$Co(OH)_2 + OH^-$	+0,17
$SO_4^{2-} + 4H^+$	$+2e^-$	$H_2SO_3 + H_2O$	+0,172
AgCl	$+e^-$	$Ag + Cl$	+0,222
$IO_3^- + 3H_2O$	$+6e^-$	$I^- + 6OH^-$	+0,26
Hg_2Cl_2	$+2e^-$	$2Hg + 2Cl^-$	+0,2676
Cu^{2+}	$+2e^-$	Cu	+0,3448
$Ag_2O + H_2O$	$+2e^-$	$2Ag + 2OH^-$	+0,345
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$+e^-$	$Ag + 2NH_3$	+0,373
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$+e^-$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,40
$[FeF_6]^{3-}$	$+e^-$	$Fe^{2+} + 6F^-$	+0,40
$Ni(OH)_3$	$+e^-$	$Ni(OH)_2 + OH^-$	+0,49
I_2	$+2e^-$	$2I^-$	+0,5345
MnO_4^-	$+e^-$	MnO_4^{2-}	+0,54

Продолжение

Окислитель	$+ne^-$	Восстановитель	E^0, В
$H_3AsO_4 + 2H^+$	$+2e^-$	$HAsO_2 + 2H_2O$	+0,560
$MnO_4^- + 2H_2O$	$+3e^-$	$MnO_2 + 4OH^-$	+0,58
$BrO_3^- + 3H_2O$	$+6e^-$	$Br^- + 6OH^-$	+0,61
$2HgCl_2$	$+2e^-$	$Hg_2Cl_2 + 2Cl^-$	+0,62
Hg_2Cl_2	$+2e^-$	$2Hg + 2Cl^-$	+0,62
$ClO_3^- + 3H_2O$	$+6e^-$	$Cl^- + 6OH^-$	+0,62
$O_2 + 2H^+$	$+2e^-$	H_2O_2	+0,6824
$FeO_4^{2-} + 4H_2O$	$+3e^-$	$Fe(OH)_3 + 5OH^-$	+0,72
$2NH_2OH$	$+2e^-$	$N_2H_4 + 2OH^-$	+0,73
Fe^{3+}	$+e^-$	Fe^{2+}	+0,771
Ag^+	$+e^-$	Ag	+0,7995
$NO_3^- + 2H^+$	$+e^-$	$NO_2 + H_2O$	+0,81
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$+e^-$	$[Ni(CN)_4]^{3-}$	+0,82
Hg^{2+}	$+2e^-$	Hg	+0,854
$Cu^{2+} + I^-$	$+e^-$	CuI	+0,86
$NO_3^- + 10H^+$	$+8e^-$	$NH_4^+ + 3H_2O$	+0,87
$ClO^- + H_2O$	$+2e^-$	$Cl^- + 2OH^-$	+0,89
$NO_3^- + 3H^+$	$+2e^-$	$HNO_2 + H_2O$	+0,94
$NO_3^- + 4H^+$	$+3e^-$	$NO + 2H_2O$	+0,96
$HNO_2 + H^+$	$+e^-$	$NO + H_2O$	+1,00
$IO_3^- + 6H^+$	$+6e^-$	$I^- + 3H_2O$	+1,085
Br_2	$+2e^-$	$2Br^-$	+1,087
$2IO_3^- + 12H^+$	$+10e^-$	$I_2 + 6H_2O$	+1,195
Cl_2	$+2e^-$	$2Cl^-$	+1,358
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	$+6e^-$	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,36
$BrO_3^- + 6H^+$	$+6e^-$	$Br^- + 3H_2O$	+1,44
$ClO_3^- + 6H^+$	$+6e^-$	$Cl^- + 3H_2O$	+1,45
$2HNO_2 + 6H^+$	$+6e^-$	$N_2 + 4H_2O$	+1,45
$PbO_2 + 4H^+$	$+2e^-$	$Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,456
$MnO_4^- + 8H^+$	$+5e^-$	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,52
$2HClO + 2H^+$	$+2e^-$	$Cl_2 + 2H_2O$	+1,63
Au^+	$+e^-$	Au	+1,7
$Ni(OH)_3 + 3H^+$	$+e^-$	$Ni^{2+} + 3H_2O$	+1,75
$H_2O_2 + 2H^+$	$+2e^-$	$2H_2O$	+1,77
Co^{3+}	$+e^-$	Co^{2+}	+1,808
$S_2O_8^{2-}$	$+2e^-$	$2SO_4^{2-}$	+2,01
$FeO_4^{2-} + 8H^+$	$+3e^-$	$Fe^{3+} + 4H_2O$	+2,20
F_2	$+2e^-$	$2F^-$	+2,87
$F_2 + 2H^+$	$+2e^-$	$2HF$	+3,06

Следует отметить, что приведенные вычисления относятся лишь к частным случаям, когда концентрации (активности) реагирующих между собой веществ равны единице.

На основании табл. 5 можно сделать следующие выводы:

1. Металлы, обладающие стандартными электродными потенциалами меньшими, чем потенциал водорода ($E = 0{,}000$ В), при взаимодействии с кислотами вытесняют из них водород, и наоборот, металлы, имеющие СЭП больше $E^0_{2H^+/H_2}$, не вытесняют водород из кислоты.

2. Все металлы, имеющие СЭП меньше потенциала какого-либо другого металла, вытесняют последний из его солей или восстанавливают его ионы до низшей степени окисления.

3. Наиболее сильными восстановителями являются щелочные и щелочноземельные металлы, наиболее слабыми — благородные металлы и галогены.

4. Наиболее сильными окислителями являются галогены (самым сильным F_2), ионы металлов и неметаллов высшей валентности, ионы благородных металлов.

5. Окислительно-восстановительный потенциал металлов и ионов, способных окисляться или восстанавливаться, зависит от того, сколько электронов теряет окисляющийся атом или ион.

Пользуясь таблицей стандартных электродных и нормальных окислительно-восстановительных потенциалов, можно:

1) быстро найти значение нормального окислительно-восстановительного потенциала системы, состоящей из данной электродной пары (окислителя и восстановителя);

2) сравнить нормальные окислительно-восстановительные потенциалы разных систем, образуемых одним и тем же химическим элементом;

3) определить характер возможного взаимодействия, т. е. установить, окислителем или восстановителем будут атомы, молекулы или ионы данного вещества;

4) проследить, как изменяется нормальный окислительно-восстановительный потенциал данного вещества в зависимости от состояния среды;

5) установить, какое из соединений, образуемых данным элементом, является наиболее сильным окислителем или восстановителем;

6) представить, каким образом влияет комплексообразование на окислительно-восстановительные свойства отдельных ионов и т. д.

Например, пользуясь табл. 5, можно сказать, что:

1. BrO_3^- является сильным окислителем, но его нормальный окислительно-восстановительный потенциал изменяется в зависимости от условий проведения реакции. В кислой среде $E^0_{BrO_3^-+6H^+/Br^-+3H_2O} = +1{,}44$ В, тогда как в нейтральной или щелочной среде $E^0_{BrO_3^-+3H_2O/Br^-+6OH^-} = +0{,}60$ В; это значит, что BrO_3^- является более сильным окислителем в кислой среде.

2. Самым сильным окислителем из соединений серы, представленных в табл. 5, является персульфат, который по силе окислительного действия можно сравнивать с такими сильными окислителями, как фтор, соединения кобальта(III), свинца(IV), марганца(VII) и т. п. Самым сильным восстановителем среди соединений серы являются сульфид-ионы, которые по силе восстановительного действия можно сравнивать с такими сильными восстановителями, как неблагородные металлы, ионы хрома(II) и т. п.

3. Из всех соединений кобальта самыми сильными окислителями являются соединения кобальта(III), восстанавливающиеся в соединения кобальта(II) $(E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = +1{,}842\ В)$. По своим окислительным свойствам Co^{3+}-ионы превосходят такие сильные окислители, как газообразный хлор, перекись водорода, перманганат. Окислительное действие Co^{3+} сильно уменьшается при образовании комплекса $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

То же самое можно сказать и в отношении многих других окислителей и восстановителей, окислительно-восстановительные свойства которых сильно уменьшаются в связи с комплексообразованием.

Таблица окислительно-восстановительных потенциалов дает возможность:

1) установить, какое число электронов теряют восстановители или приобретают окислители, вступая в реакции с другими окислителями или восстановителями;

2) предсказать, возможна ли данная реакция, в каком направлении она будет протекать, какие вещества будут реагировать в первую очередь и какие продукты реакции образуются в результате предполагаемого взаимодействия;

3) подсчитать коэффициенты участвующих в реакции веществ, исходя из правила, что общее число теряемых восстановителем электронов равно общему числу электронов, приобретаемых окислителем;

4) быстро и точно составить уравнение окислительно-восстановительной реакции;

5) вычислить электродвижущую силу реакции и т. д.

Студент должен уметь пользоваться таблицей нормальных окислительно-восстановительных потенциалов.

Пользование таблицей окислительно-восстановительных потенциалов покажем на примерах.

Пример 1. Пользуясь таблицей стандартных электродных и нормальных окислительно-восстановительных потенциалов, установить, протекает ли реакция окисления — восстановления между хлористоводородной кислотой и металлическим оловом и медью.

Решение. По данным табл. 5 находим:

$$E^0_{Sn^{2+}/Sn} = -0{,}136\ В;\quad E^0_{Sn^{IV}/Sn} = +0{,}01\ В$$

$$E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}3448\ В$$

Ионы водорода способны окислять все металлы, стоящие в табл. 5 в правой колонке и расположенные выше строки, в которой помещен стандартный (нормальный) электродный окислительно-восстановительный потенциал пары водорода ($E_{2H^+/H_2} = 0{,}000$В), т. е. в нашем случае таким металлом является олово. Медь, расположенная в табл. 5 ниже указанной строки, не окисляется ионами водорода. Поэтому хлористоводородная кислота в отсутствие окислителей не действует на металлическую медь.

Так как $E^0_{Sn^{IV}/Sn} = +0{,}01$ В, а $E^0_{Sn^{2+}/Sn} = -0{,}136$ В, то, очевидно, ионы водорода будут окислять металлическое олово до двухвалентного состояния, а не до четырехвалентного. Реакция будет протекать по уравнению:

$$Sn + 2HCl \longrightarrow Sn^{2+} + H_2\uparrow + 2Cl^-$$

Пример 2. Произойдет ли химическая реакция, если в раствор сульфата железа(III), подкисленного серной кислотой, добавить железных стружек?

Решение. На основании данных табл. 5 можно сделать вывод, что металлическое железо способно окисляться ионами водорода и ионами железа(III). Более сильным окислителем в данном случае является Fe^{3+}. Реакция протекает по уравнению:

$$Fe + 2Fe^{3+} \longrightarrow 3Fe^{2+}$$

При избытке металлического железа одновременно будет протекать и другая реакция:

$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow Fe^{2+} + H_2\uparrow + SO_4^{2-}$$

Пример 3. Какие ионы способны восстанавливаться иодистоводородной кислотой ($E^0_{I_2/2I^-} = +0{,}5345$ В)?

Решение. Согласно данным табл. 5, иодистоводородная кислота восстанавливает все ионы, расположенные в таблице слева и ниже строки, показывающей значение нормального окислительно-восстановительного потенциала пары $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$ ($E^0 = +0{,}5345$ В), т. е. ионы мышьяковой кислоты, броматы, ионы железа(III), азотистую кислоту, бихроматы, перманганаты и т. п.

§ 30. Зависимость между значениями окислительно-восстановительных потенциалов и условиями, в которых протекают реакции окисления — восстановления

Зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от концентрации. Окислительно-восстановительные потенциалы сильно зависят от температуры, концентрации раствора, pH среды, комплексообразования и т. п.

Количественную зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы от концентрации по отношению к нормальному водородному потенциалу выражают уравнением:

$$E = E^0_{\text{Окисл/Восст}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Окисл}]}{[\text{Восст}]} \qquad (25)$$

где E — окислительно-восстановительный потенциал, В;
$E^0_{\text{Окисл/Восст}}$ — стандартный (нормальный) окислительно-восстановительный потенциал, В;
R — газовая постоянная, равная 8,314 джоуля (Дж);
T — абсолютная температура раствора;
n — число теряемых или приобретаемых электронов;
F — число Фарадея, равное 96 500 кулонам (Кл);
[Окисл] — концентрация окислителя;
[Восст] — концентрация восстановителя.

Если заменить константы их числовыми значениями и перейти от натуральных логарифмов к десятичным (коэффициент перевода 2,303), то при $T = 298$ К (+25 °С) уравнение примет вид:

$$E = E^0_{\text{Окисл/Восст}} + \frac{8{,}314 \cdot 298 \cdot 2{,}303}{n \cdot 96\,500} \lg \frac{[\text{Окисл}]}{[\text{Восст}]}$$

или

$$E = E^0_{\text{Окисл/Восст}} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[\text{Окисл}]}{[\text{Восст}]} \qquad (26)$$

В общем виде уравнение (26) примет вид:

$$E = E^0_{\text{Окисл/Восст}} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[\text{Окисл}]^a}{[\text{Восст}]^d} \qquad (27)$$

При 30 °С вместо $0{,}059/n$ подставляют $0{,}06/n$, при 18 °С — $0{,}058/n$ и т. д.

Если [Окисл] = [Восст] = 1, то $\lg \frac{[\text{Окисл}]^a}{[\text{Восст}]^d} = \lg 1 = 0$ и $E = E^0$ представляет собой так называемый *нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы.*

Числовые значения нормальных окислительно-восстановительных потенциалов, приведенные в табл. 5, получены при 25 °С. Они незначительно изменяются в зависимости от температуры и ими можно пользоваться для определения направления реакции в обычных условиях. Приведенные данные действительны для случаев концентраций (точнее — активностей) растворов в гальванической цепи, равных 1.

Зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от [H⁺]. Если в окислительно-восстановительной реакции принимает участие также m ионов водорода, то значение окислительно-восстановительного потенциала E зависит не только от концентраций окислителя и восстановителя, но также и от концентрации ионов водорода.

В этом случае уравнение (26) примет вид:

$$E = E^0_{\text{Окисл/Восст}} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[\text{Окисл}]^a [H^+]^m}{[\text{Восст}]^d} \qquad (28)$$

где a, d и m — выражают соответственно численные значения коэффициентов при окислителе, восстановителе и ионах водорода.

Изменение концентрации ионов водорода сильно влияет на значение окислительно-восстановительного потенциала.

Это можно видеть на следующих примерах:

$MnO_2 - 3e^- + 2H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 4H^+ \quad E^0 = 1{,}67$ В
(кислая среда)

$MnO_2 - 3e^- + 4OH^- \longrightarrow MnO_4^- + 2H_2O \quad E^0 = 0{,}57$ В
(щелочная среда)

$Cl^- - 6e^- + 3H_2O \longrightarrow ClO_3^- + 6H^+ \quad E^0 = 1{,}45$ В
(кислая среда)

$Cl^- - 6e^- + 6OH^- \longrightarrow ClO_3^- + 3H_2O \quad E^0 = 0{,}62$ В
(щелочная среда)

В случае кислородсодержащих окислителей ионы водорода сильно влияют на окислительно-восстановительные потенциалы вследствие того, что в присутствии H^+ наряду с реакциями окисления — восстановления происходит смещение равновесия в сторону образования слабодиссоциированных молекул воды за счет кислородсодержащих ионов, например:

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Изменяя $[H^+]$, можно уменьшать или увеличивать окислительно-восстановительный потенциал, что дает возможность проводить желаемые реакции окисления — восстановления данных ионов в присутствии ионов других окислителей и восстановителей.

Например, подбирая соответствующие буферные смеси, отличающиеся друг от друга определенным значением pH раствора, т. е. изменяя $[H^+]$ реагирующей смеси, можно раздельно окислять перманганатом I^--, Br^--, Cl^--ионы при их совместном присутствии. Таким же путем можно дифференцированно (раздельно) окислять или восстанавливать другие сложные смеси восстановителей или окислителей. Больше того, изменяя $[H^+]$, можно изменять направление химической реакции. Например, реакция

$$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2I^- \rightleftarrows AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$$

в кислой среде протекает слева направо, а в нейтральной и щелочной — справа налево.

При $pH \leqslant 1$ перекись водорода является окислителем по отношению к иоду. Окисление сопровождается образованием HIO_3:

$$I_2 + 5H_2O_2 \longrightarrow 2HIO_3 + 4H_2O$$

При $pH = 2$, наоборот, HIO_3 окисляет перекись водорода с выделением иода:

$$5H_2O_2 + 2HIO_3 \longrightarrow \downarrow I_2 + 5O_2\uparrow + 6H_2O$$

§ 31. Вычисление окислительно-восстановительных потенциалов

Вычисление окислительно-восстановительных потенциалов различных систем выполняют по формуле (26) или (27).

Пример 1. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал системы, выражаемой уравнением:

$$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$$

если $[Fe^{3+}] = 0{,}005$ моль/л и $[Fe^{2+}] = 0{,}1$ моль/л

Решение. Пользуемся формулой (26), находим $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ по табл. 5.

$$E = 0{,}771 + 0{,}059 \lg (0{,}005/0{,}1) = 0{,}695 \text{ В}$$

Пример 2. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал системы, выражаемой уравнением

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$$

если $[H^+] = 10^{-1}$ моль/л и $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}] = 1$ моль/л.

Решение.

$$E = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + 0{,}059/5 \lg [MnO_4^-][H^+]^8/[Mn^{2+}]$$

Значение $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}52$ В находим по табл. 5

$$E = 1{,}52 + 0{,}059/5 \lg [1 \cdot (10^{-1})^8/1] = 1{,}43 \text{ В}$$

Пример 3. Установить по окислительно-восстановительному потенциалу направление реакции

$$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2I \rightleftarrows AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$$

а) при $[AsO_4^{3-}] = [AsO_3^{3-}] = 1$ моль/л;

$[H^+] = 1$ моль/л; $E^0_{I_2/2I^-} = 0{,}5345$ В

б) при $[AsO_4^{3-}] = [AsO_3^{3-}] = 1$ моль/л

$[H^+] = 10^{-7}$ моль/л и $E^0_{I_2/2I^-} = 0{,}5345$ В

Решение.

а) Для реакции

$$AsO_3^{3-} - 2e^- + H_2O \longrightarrow AsO_4^{3-} + 2H^+$$

при $[H^+] = 1$ моль/л

$$E = E^0_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} + 0{,}059/2 \lg ([AsO_4^{3-}][H^+]^2/[AsO_3^{3-}])$$

Значение $E^0_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}}$ находим по табл. 5

$$E = 0{,}559 + 0{,}059/2 \lg (1 \cdot 1^2/1) = 0{,}559 \text{ В}$$

б) при $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л

$$E = 0{,}559 + 0{,}059/2 \lg (10^{-7})^2 = 0{,}559 - 0{,}413 = 0{,}146 \text{ В}$$

Таким образом, в кислой среде при $[H^+] = 1$ моль/л

$$E_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} - E_{I_2/2I^-} = 0{,}559 - 0{,}5345 = 0{,}0245 \text{ В}$$

Ионы AsO_4^{3-} окисляют I^--ионы, т. е. реакция идет слева направо.

При понижении степени кислотности $E_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}}$ уменьшается, а $E_{I_2/2I^-}$ не зависит от $[H^+]$, так как ионы водорода не принимают участия в реакции.

В нейтральной среде при $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л

$$E^0_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} < E^0_{I_2/2I^-}; \quad 0{,}146\ В < 0{,}5345\ В$$

поэтому иод окисляет AsO_3^{3-} до AsO_4^{3-}, т. е. указанная выше реакция идет справа налево (см. также книга 2).

§ 32. Вычисление окислительно-восстановительных потенциалов с учетом коэффициентов активностей

Для более точных вычислений окислительно-восстановительных потенциалов [уравнение (26)] равновесные концентрации необходимо заменять активностями.

Для многих случаев расчетов можно пользоваться указанными упрощенными уравнениями. При этом не наблюдается большого отклонения от результатов, получаемых при замене равновесных концентраций активностями.

Однако необходимо иметь в виду, что точные результаты получаются только тогда, когда применяют активности вместо концентраций. Это особенно важно при реакциях, протекающих с участием многозарядных ионов, коэффициенты активности которых сильно отличаются от коэффициентов активностей однозарядных ионов (см. табл. 1, гл. I, § 9).

Чем выше заряд и концентрация реагирующих и посторонних ионов в растворе, тем значительнее влияние ионной силы на коэффициенты активностей окислителей и восстановителей.

При замене равновесных концентраций активностями уравнения (26) и (27) принимают следующий вид:

$$E = E^0_{Окисл/Восст} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{a_{Окисл}}{a_{Восст}} = E^0_{Окисл/Восст} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[Окисл]\, f_{Окисл}}{[Восст]\, f_{В\ сст}} \qquad (29)$$

где $f_{Окисл}$ и $f_{Восст}$ — коэффициенты активностей соответствующих ионов.

Например, для Fe^{3+} коэффициент активности обозначают через $f_{Fe^{3+}}$ или f_3. Для Fe^{2+} через $f_{Fe^{2+}}$ или f_2.

$$E = E^0_{Окисл/Восст} + 0.059/n \lg \left(a_{Окисл} a^m_{H^+} / a_{Восст}\right) =$$

$$= E^0_{Окисл/Восст} + 0{,}059/n \lg \left([Окисл]\,[H^+]^m f_{Окисл} f^m_{H^+} / [Восст]\, f_{Восст}\right) \qquad (30)$$

Пример. Вычислить с учетом и без учета коэффициентов активности окислительно-восстановительный потенциал системы $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ в момент, когда

$$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 10/90 \approx 10^{-1} \quad и \quad [Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 99{,}9/0{,}1 \approx 10^3$$

при условии, что ионная сила раствора $\mu = 0{,}1$.

Решение.

а) без учета коэффициентов активности:

1) $E_1 = 0{,}771 + 0{,}059 \lg ([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]) = 0{,}771 + 0{,}059 \lg 10^{-1} = 0{,}771 - 0{,}059 = 0{,}712$ В

2) $E_2 = 0{,}771 + 0{,}059 \lg ([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]) = 0{,}771 + 0{,}059 \cdot \lg 10^3 =$

$= 0{,}771 + 0{,}059 \cdot 3 = 0{,}948$ В.

б) с учетом коэффициентов активности:

$$1)\ E_1 = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \left([Fe^{3+}] f_{Fe^{3+}} / [Fe^{2+}] f_{Fe^{2+}}\right)$$

$$f_{Fe^{3+}(Окисл)} = 0{,}08; \quad f_{Fe^{2+}(Восст)} = 0{,}33$$

$$1)\ E_1 = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \left(\frac{10}{90} \cdot \frac{0{,}08}{0{,}33}\right) = 0{,}771 + 0{,}059\ (-1{,}5686) = 0{,}679\ В$$

$$2)\ E_2 = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \left(\frac{99{,}9}{0.1} \cdot \frac{0{,}08}{0{,}33}\right) = 0{,}771 + 0{,}059\ (2{,}3838) = 0{,}912\ В$$

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Глава III

ВВЕДЕНИЕ В КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

А. МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

§ 1. Цели и задачи качественного анализа

Основной целью качественного анализа является установление элементного и молекулярного состава данного вещества. Для этого применяют химические, физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа, позволяющие с достаточно большой точностью обнаруживать различные составные части исследуемого вещества и его некоторые структурные звенья.

Качественный анализ позволяет решить следующие задачи:

I. Установить:

1) неорганическую и органическую природу данного вещества (полезных ископаемых, технических материалов и т. п.);

2) тип анализируемого соединения (кислота, соль, основание, комплексное соединение и т. п.);

3) атомный, молекулярный и ионный состав неизвестного продукта;

4) наличие в составе исследуемого вещества определенных атомных группировок (например, перекисных, ауксохромных, хромофорных и др.), углеводородных радикалов, характерных химических связей (например, $>C=C<$-связей) и т. д.

II. Обнаружить:

1) определенные виды простых, сложных и комплексных катионов и анионов, входящих в состав данного вещества;

2) искомые химические элементы в природных веществах и технических материалах (например, в руде, сплаве, лунном грунте и т. п.);

3) различные формы, образуемые элементом, входящим в состав анализируемого вещества. Например: Fe^{3+}, Fe^{2+}, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ и т. д. или S^{2-}, $[S_2]^{2-}$, S^0, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ и т. п.

III. Разделить:

1) родственные элементы или их катионы: например, Ba^{2+}-, Sr^{2+}-, Ca^{2+}- и Mg^{2+}-ионы;

2) анионы: Cl^--, Br^-- и I^--ионы, AsO_3^{3-}-, AsO_4^{3-}-ионы и т. д.

3) катионы и анионы, мешающие обнаружению друг друга, например, SO_4^{2-}- и PO_4^{3-}-ионы от катионов, образующих с ними малорастворимые осадки и т. д.

IV. Идентифицировать:

1) неизвестные индивидуальные вещества: кислоты, соли, основания, окислы, гидриды, металлы, неметаллы и т. п. Например, Na_2O, NaH, NaOH, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, Na_2SO_4, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$ (глауберит), $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ (астраконит), Na_3AlF_6 (криолит), $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (карналлит) и т. п.;

2) определенные химические соединения, содержащиеся в составе исследуемого продукта. Например, воду в газах, жидкостях и твердых телах; аммиак в воздухе и воде, кислоты в фруктовых ягодных соках; сахара в крови и т. д.

V. Произвести анализ:

1) двух-, трех- и многокомпонентных смесей катионов и анионов, содержащихся в электролитах (например, входящих в состав растворов электролитных ванн), смесей кислот, солей, оснований и т. п.

2) смесей неэлектролитов, например, смесей различных газов, жидких и твердых тел.

VI. Выделить и сконцентрировать следовые количества определяемых элементов:

1) методами хроматографии;
2) соосаждения;
3) электрохимического разделения;
4) экстрагирования органическими растворителями;
5) возгонки (дистилляции) и другими методами.

VII. Определить:

1) примеси элементов или их соединений в природных или технических объектах известного основного состава. Например, серы и фосфора в сталях; железа в силикатах; ионов свинца в серной кислоте; галлия, висмута и сурьмы в особо чистом алюминии; следов воды в различных материалах; вредных примесей в окружающей среде и т. д.;

2) ряд элементов или их ионов, не прибегая к предварительному их разделению, путем подбора pH исследуемых растворов, использования методов маскировки и др.

Например, Fe^{3+}-ионы маскируют добавлением в анализируемый раствор фторида аммония, фосфорной кислоты, оксалата, тартрата, ЭДТА и др., с которыми Fe^{3+}-ионы образуют прочные бесцветные растворимые в воде комплексные ионы: FeF_6^{3-}, $Fe(HPO_4)_2^-$, $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$, $Fe(C_4H_4O_6)^{3-}$ и др.

Поэтому в широком смысле качественным анализом следует называть совокупность химических, физических и физико-химических методов исследования, позволяющих установить органическую или неорганическую природу анализируемого вещества и его элементный и молекулярный состав, а также обнаружить (открыть) в образце исследуемого вещества не только качественное содержание отдельных главных составных частей (компонентов), но и сопутствующие им примеси.

Обнаружение отдельных элементов. В качественном анализе для установления состава исследуемого вещества используют характерные химические или физические свойства этого вещества. Например, аммиак легко узнают по специфическому запаху, а соли аммония — по выделению аммиака, образующегося при нагревании этих солей с едкой щелочью:

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow \mathbf{NH_3\uparrow} + H_2O$$

Совершенно нет необходимости выделять элементы в чистом виде, чтобы обнаружить их присутствие в анализируемом веществе. Однако выделение в чистом виде металлов, неметаллов и их соединений иногда

используется в качественном анализе для их идентификации, хотя такой путь анализа весьма труден. Для обнаружения отдельных элементов пользуются более простыми и удобными методами анализа, основанными на химических реакциях, характерных для ионов данных элементов и протекающих при строго определенных условиях. Так, для обнаружения серы в сульфиде железа(II) к пробе исследуемого вещества добавляют хлористоводородную кислоту. При этом сульфид железа(II) растворяется и появляется запах сероводорода, образующегося в результате реакции:

$$FeS + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + \mathbf{H_2S}\uparrow$$

О присутствии Fe^{2+} в полученном растворе судят по выделению синего осадка $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, который образуется при добавлении к полученному раствору гексацианоферрата(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$:

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow \downarrow\mathbf{Fe_3[Fe(CN)_6]_2}$$

Итак, в одном случае аналитическим признаком присутствия в анализируемом соединении искомого элемента является выделение газа, отличающегося специфическим запахом; в другом — выпадение осадка, характеризующегося определенным цветом.

Аналитические признаки. Помимо образования характерных осадков и газов аналитическими признаками ряда соединений являются также их определенная растворимость в воде, кислотах, щелочах, органических растворителях; отношение к нагреванию (частичная или полная возгонка, термическое разложение, обугливание), к действию окислителей и восстановителей, к концентрированной H_2SO_4; поведение при нагревании с плавнями (с Na_2CO_3, $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $K_2S_2O_7$), образование кристаллов определенной формы, изменение цвета раствора, окрашивание бесцветного пламени горелки и т. п.

Например, аналитическими признаками являются: для $BaSO_4$ — белый цвет, нерастворимость в воде, кислотах и щелочах и др.; для CaC_2O_4 — белый цвет, нерастворимость в воде и уксусной кислоте, термическое разложение на $CaCO_3 + CO$ при нагревании и $CaO + CO_2 + CO$ при прокаливании, обесцвечивание кислого раствора $KMnO_4$ и др., для кристаллогидратов — выделение воды при нагревании; для органических соединений — обугливание при прокаливании; для восстановителей — обесцвечивание подкисленного серной кислотой раствора перманганата калия ($KMnO_4$); для окислителей — выделение иода из нейтральных или кислых растворов при действии на них KI; для карбонатов — выделение двуокиси углерода при действии на них кислот и т. д. и т. п.



Р. Бойль (1627—1691).

Одной из характерных качественных реакций на кислоты или щелочи, известных еще в древние времена, является изменение окраски лакмуса (индикатора).

Реакции, протекающие между твердыми веществами и газами. Аналитические реакции могут протекать не только в растворах, но и между твердыми, а также и газообразными веществами.

Примером реакции между твердыми веществами является описываемая ниже

реакция выделения металлической ртути при нагревании сухих солей ее с карбонатом натрия (см. § 2).

Образование белого дыма при взаимодействии газообразного аммиака с хлористым водородом

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

может служить примером аналитической реакции с участием газообразных веществ.

Общие и частные аналитические реакции. Различают общие и частные аналитические реакции. *Общими реакциями* называют реакции, при которых реактив реагирует с несколькими ионами. Например, общей реакцией для Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} является их взаимодействие с SO_4^{2-}, с которыми они образуют белые кристаллические осадки $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$. Другими словами, общие реакции характеризуют целую группу ионов. Использование этих реакций дает возможность аналитику судить о наличии или отсутствии в исследуемом веществе определенной группы ионов.

Частными реакциями называют реакции, при которых различные реактивы образуют характерные соединения с определенными ионами; частные реакции свойственны данному иону. Известно небольшое число реакций, характерных только для определенных ионов.

Реакции обнаружения и разделения ионов. В качественном анализе различают реакции *обнаружения*, или *распознавания*, или *открытия*, ионов и реакции *разделения* ионов.

Приведенная ранее реакция Fe^{2+} с $K_3[Fe(CN)_6]$ является примером реакции обнаружения. Реакции, при помощи которых отделяют одни виды ионов от других, называют *реакциями отделения* (*разделения*). Очень часто реакции обнаружения являются также реакциями разделения.

Отделить ионы друг от друга можно, например, прибавлением реактива, образующего малорастворимые соединения с одними ионами и не оказывающего такого действия на другие. Так, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} и Mg^{2+} можно отделить от K^+ добавлением Na_2CO_3, полностью осаждающего катионы щелочноземельных металлов в виде малорастворимых карбонатов.

Реакции разделения должны удовлетворять главному условию: они должны практически полностью отделять одни ионы от других.

Историческая справка. Основателем качественного анализа считают знаменитого английского химика и физика Роберта Бойля (1627—1691), разработавшего общие понятия о химическом анализе. Он систематизировал известные в то время качественные реакции и предложил реакции на хлор, аммиак, сульфаты и др., впервые применил лакмус (используемый и до настоящего времени) в качестве индикатора на кислоты и основания.

Шведский ученый Т. О. Бергман (1735—1784) разработал систематический ход качественного анализа, основные положения которого сохранились до наших дней. Он усовершенствовал сухой способ анализа (с применением калильной трубки).

Французский ученый Л. Ж. Тенар (1777—1857) одним из первых химиков применил общий систематический ход анализа. Он опубликовал книгу по аналитической химии, в которой рассмотрен систематический ход анализа, основанный на делении катионов по свойствам их сернистых соединений.



И. Я. Берцелиус (1799—1848).

Систематический ход анализа был усовершенствован немецким химиком К. Р. Фрезениусом (1818—1897). К. Р. Фрезениус написал фундаментальные руководства по качественному и количественному анализу. В 1862 г. он основал первый журнал по аналитической химии (Zeitschrift für analytische Chemie).

В дальнейшем методы химического анализа непрерывно развивались и совершенствовались, появлялись новые методы, позволяющие не только устанавливать состав сложных веществ, но также открывать новые элементы и определять их атомные веса. Большая работа в этом направлении была проведена выдающимся шведским химиком И. Я. Берцелиусом (1779—1848). Ему принадлежит честь открытия церия, селена, тория и тантала; он определил атомные веса 50 элементов и разработал оригинальный метод элементного анализа органических соединений, усовершенствованный впоследствии немецким химиком Ю. Либихом (1803—1873).

В 1844 г. профессором Казанского университета К. К. Клаусом (1796—1864) был открыт новый элемент, названный в честь России рутением (от Ruthenia — Россия). В 1862 г. К. К. Клаус опубликовал «Методические таблицы реакций, применяемых при химико-аналитических исследованиях», в которых были представлены разнообразные способы анализа неорганических веществ, приведена аналитическая классификация химических элементов и описан систематический сероводородный метод качественного анализа.

Большую роль в развитии аналитической химии вообще и качественного анализа в частности сыграли работы русских ученых: М. В. Ломоносова, Т. Е. Ловица, В. М. Севергина, Д. И. Менделеева, Н. А. Меншуткина и др.

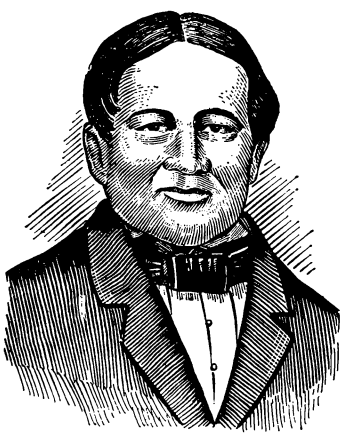
Н. А. Меншуткин (1842—1907) — один из основателей Русского химического общества — первым определил аналитическую химию как самостоятельную научную дисциплину и ввел в практику ее преподавания оригинальный научный метод. Его руководство по аналитической химии, опубликованное в 1871 г., выдержало много изданий и было переведено на ряд иностранных языков. По этой книге обучалось несколько поколений химиков-аналитиков.

В развитии аналитической химии большую роль сыграла теория электролитической диссоциации, предложенная шведским ученым С. А. Аррениусом.

Среди других иностранных ученых, внесших свой вклад в развитие аналитической химии, следует отметить нескольких. Швейцарский химик Ф. П. Тредвелл, создавший оригинальный курс аналитической химии, который многократно издавался на разных языках, в том числе и на русском языке. Американский ученый И. М. Кольтгоф, опубликовавший большое число теоретических и экспериментальных работ, учебников и монографий по аналитической химии, некоторые из которых переведены на русский язык. Ф. Файгль, разработавший одновременно с советским ученым Н. А. Тананаевым капельный метод анализа. Французский ученый Г. Шарло, опубликовавший ряд известных книг по аналитической химии. В. Ф. Гиллебранд, знакомый советским читателям по его фундаментальной монографии «Практическое руководство по неорганическому анализу» и др.

§ 2. Анализ мокрым и сухим путем

Реакции, применяемые в качественном химическом анализе, чаще всего проводят в растворах. Анализируемое вещество сначала растворяют, а затем действуют на полученный раствор соответствующими реактивами.



К. К. Клаус (1796—1864).

Для растворения анализируемого вещества применяют дистиллированную воду, уксусную и минеральные кислоты, царскую водку, водный раствор аммиака, органические растворители и т. п. Чистота применяемых растворителей является важным условием для получения правильных результатов.

Переведенное в раствор вещество подвергают систематическому химическому анализу. Систематический анализ состоит из ряда предварительных испытаний и последовательно выполняемых операций.

Химический анализ исследуемых веществ в растворах называют *анализом мокрым путем.*

Реакции обнаружения Fe^{2+} при помощи $K_3[Fe(CN)_6]$ и NH_4^+ посредством NaOH представляют собой примеры анализа мокрым путем.

В некоторых случаях вещества анализируют *сухим путем*, без перевода их в раствор. Чаще всего такой анализ сводится к испытанию способности вещества окрашивать бесцветное пламя горелки в характерный цвет или придавать определенную окраску плаву (так называемому перлу), полученному при нагревании вещества с тетраборатом натрия (бурой) или фосфатом натрия («фосфорной солью») в ушке из платиновой проволоки. Например, соединения хрома окрашивают перл тетрабората или фосфата натрия в изумрудно-зеленый цвет.

Реакции окрашивания пламени и получение окрашенных перлов проводят с небольшим количеством вещества, которое вносят на платиновой или нихромовой проволоке в пламя газовой горелки или паяльной лампы.

Для некоторых веществ признаками их качественного состава являются летучесть, способность возгоняться или разлагаться при нагревании. Так, при нагревании в пробирке смеси нитрата ртути с карбонатом натрия происходит разложение соли ртути и на холодных стенках пробирки оседают мельчайшие капельки металлической ртути:

$$Hg(NO_3)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow HgCO_3 + 2NaNO_3$$
$$HgCO_3 \longrightarrow HgO + CO_2\uparrow$$
$$2HgO \longrightarrow \mathbf{2Hg} + O_2\uparrow$$
$$2Hg(NO_3)_2 + 2Na_2CO_3 \longrightarrow \mathbf{2Hg} + 4NaNO_3 + 2CO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Реакции разложения соли или возгонку проводят в пробирках из тугоплавкого стекла, в фарфоровых и металлических чашках или тиглях.

К реакциям сухим путем относят также реакции, протекающие при растирании порошков исследуемых веществ с твердыми реагентами (см. § 7). Большинство таких реакций протекает при участии влаги, содержащейся в воздухе.

§ 3. Химические и физические методы качественного анализа

Химические методы анализа. Методы определения состава веществ, основанные на использовании их химических свойств, называют *химическими методами анализа.*

Химические методы анализа широко применяют в практике. Однако они имеют ряд недостатков. Так, для определения состава данного вещества иногда необходимо предварительно отделить определяемую составную часть от посторонних примесей и выделить ее в чистом виде. Выделение веществ в чистом виде часто составляет очень трудную, а иногда и невыполнимую задачу. Кроме того, для определения малых количеств примесей (менее 10^{-4} %), содержащихся в анализируемом веществе, приходится иногда брать большие пробы.



В. М. Севергин (1765—1826).

Физические методы анализа. Присутствие того или иного химического элемента в образце можно обнаружить и не прибегая к химическим реакциям, основываясь

непосредственно на изучении физических свойств исследуемого вещества, например окрашивании бесцветного пламени горелки в характерные цвета летучими соединениями некоторых химических элементов.

Методы анализа, при помощи которых можно определить состав исследуемого вещества, не прибегая к использованию химических реакций, называют *физическими методами анализа.* К физическим методам анализа относятся методы, основанные на изучении оптических, электрических, магнитных, тепловых и других физических свойств анализируемых веществ.

К числу наиболее широко применяемых физических методов анализа относятся следующие.

Спектральный качественный анализ. Спектральный анализ основан на наблюдении эмиссионных спектров (спектров испускания, или излучения) элементов, входящих в состав анализируемого вещества (см. ниже).

Люминесцентный (флуоресцентный) качественный анализ. Люминесцентный анализ основан на наблюдении люминесценции (излучение света) анализируемых веществ, вызываемой действием ультрафиолетовых лучей. Метод применяется для анализа природных органических соединений, минералов, медицинских препаратов, ряда элементов и др.

Для возбуждения свечения исследуемое вещество или его раствор облучают ультрафиолетовыми лучами. При этом атомы вещества, поглотив определенное количество энергии, переходят в возбужденное состояние. Это состояние характеризуется бóльшим запасом энергии, чем нормальное состояние вещества. При переходе вещества от возбужденного к нормальному состоянию возникает люминесценция за счет избыточной энергии.

Люминесценцию, очень быстро затухающую после прекращения облучения, называют *флуоресценцией.*

Наблюдая характер люминесцентного свечения и измеряя интенсивность, или яркость люминесценции соединения или его растворов, можно судить о составе исследуемого вещества.

В ряде случаев определения ведут на основании изучения флуоресценции, возникающей в результате взаимодействия определяемого вещества с некоторыми реактивами. Известны также люминесцентные индикаторы, применяемые для определения реакции среды по изменению флуоресценции раствора. Люминесцентные индикаторы применяют при исследовании окрашенных сред.

Рентгеноструктурный анализ. С помощью рентгеновских лучей можно установить размеры атомов (или ионов) и их взаимное расположение в молекулах исследуемого образца, т. е. оказывается возможным определить структуру кристаллической решетки, состав вещества и иногда наличие в нем примесей. Метод не требует химической обработки вещества и больших его количеств.

Масс-спектрометрический анализ. Метод основан на определении отдельных ионизированных частиц, отклоняемых электромагнитным полем в большей или меньшей степени в зависимости от отношения их массы к заряду (подробнее см. книга 2).

Физические методы анализа, имея ряд преимуществ перед химическими, в некоторых случаях дают возможность решать вопросы, которые не удается разрешить методами химического анализа; пользуясь

физическими методами, можно разделить элементы, трудно разделяемые химическими методами, а также вести непрерывную и автоматическую регистрацию показаний.

Очень часто физические методы анализа применяют наряду с химическими, что позволяет использовать преимущества тех и других методов. Сочетание методов имеет особенно важное значение при определении в объектах ничтожных количеств (следов) примесей.

§ 4. Макро-, полумикро- и микрометоды

Анализ больших и малых количеств исследуемого вещества. В прежнее время химики пользовались для анализа большими количествами исследуемого вещества. Для того чтобы определить состав какого-либо вещества, брали пробы в несколько десятков граммов и растворяли их в большом объеме жидкости. Для этого требовалась и химическая посуда соответствующей емкости.

В настоящее время химики обходятся в аналитической практике малыми количествами веществ.

В зависимости от количества анализируемого вещества, объема растворов, используемых для анализа, и главным образом от применяемой техники выполнения эксперимента, методы анализа делят на *макро-, полумикро-* и *микрометоды.*

При выполнении анализа макрометодом для проведения реакции берут несколько миллилитров раствора, содержащего не менее 0,1 г вещества, и к испытуемому раствору добавляют не менее 1 мл раствора реактива. Реакции проводят в пробирках. При осаждении получают объемистые осадки, которые отделяют фильтрованием через воронки с бумажными фильтрами.

При выполнении анализа микрометодом требуется в 100 раз меньший объем раствора анализируемой пробы или в 100 раз меньшая навеска сухого анализируемого вещества по сравнению с количествами, используемыми при анализе макрометодом. Поэтому применяемые при микрохимическом методе анализа посуда, приборы и т. п. значительно отличаются от применяемых в макрохимическом анализе.

Для анализа еще меньших количеств исследуемого вещества прибегают к *ультрамикрохимическим методам анализа.*

Эти методы анализа основаны на применении специальных приемов работы и специальной аппаратуры. Для проведения эксперимента берут очень малые количества вещества (10^{-6} — 10^{-12} г) и малые объемы растворов (10^{-3}—10^{-6} мл). При растворении малых количеств вещества в малых объемах растворителей получают достаточно концентрированные растворы. В соответствии с количествами исследуемого вещества пользуются различными приемами работы (рис. 4).

При работе с объемами 10^{-3} мл используют простые механические приспособления и наблюдения проводят невооруженным глазом или через лупу. При работе с объемами меньше чем 10^{-3} мл все основные аналитические операции проводят под микроскопом.

Промежуточное положение между макро- и микрометодами анализа занимает *полумикрохимический метод.* Отличается он тем, что для выполнения анализа требуется в 10—20 раз меньше вещества (до 0,01 г), чем для макрохимического метода.

Полумикрохимический метод анализа сохраняет в основном принципы макрохимического метода анализа. В этом случае также применяют последовательное разделение ионов и пользуются теми же

реактивами. Но так как при выполнении анализа приходится работать с меньшими количествами вещества (0,1 мл), то и аппаратура и техника работы здесь другие. Вместо больших пробирок или колб пользуются микропробирками, а при осаждении сероводородом вместо аппарата Киппа пользуются маленькими приборами для получения сероводорода. Газ пропускают через капиллярную трубку в раствор, помещенный в небольшую пробирку. Для отделения образующихся осадков от маточных растворов при полумикроанализе применяют центрифугирование или микрофильтрование под вакуумом.

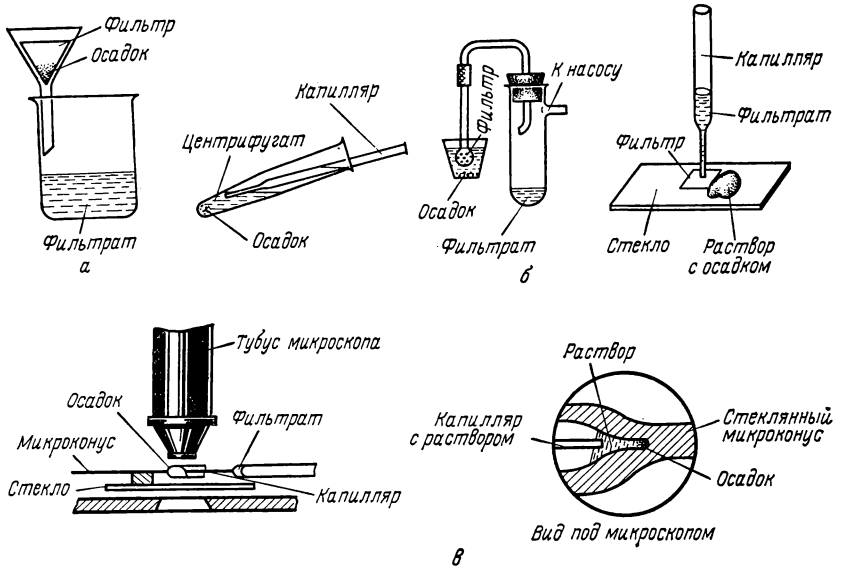


Рис. 4. Отделение осадка от раствора при различных методах анализа: *а*—микроанализ; *б*—полумикро- и микроанализ; *в*—ультрамикроанализ.

При нагревании растворов во избежание «выброса» жидкости пробирку погружают в водяную баню. Выпаривание ведут в маленьких фарфоровых чашках или тиглях, которые во избежание разбрызгивания жидкости нагревают на водяных банях или на небольшом пламени горелки через асбестированную сетку.

Для обнаружения отдельных ионов обычно пользуются маленькими пробирками емкостью 2—5 мл, часовыми и предметными стеклами и фарфоровыми капельными пластинками.

Все необходимые для проведения полумикроанализа реактивы помещают в один штатив.

Историческая справка. Начало микрохимическим методам анализа было положено М. В. Ломоносовым, впервые применившим (1744 г.) микроскоп для качественного анализа солей. Позднее этот метод разрабатывался русским академиком Т. Е. Ловицем. В 1881 г. Т. Г. Беренс изложил основы качественного микроанализа. В 1905 г. выдающийся русский ученый Д. С. Белянкин опубликовал руководство по микрохимическому методу анализа минералов. Описание методов ультрамикрохимического анализа газа опубликовано К. А. Тимирязевым около 100 лет тому назад (1868 г.).

Преподавание курса качественного анализа по полумикрометоду в СССР впервые было осуществлено кафедрой аналитической химии Московского института тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, возглавлявшейся И. П. Алимариным. Кафедрой аналитической химии Ростовского государственного университета, руководимой П. Н. Коваленко, была проведена большая работа по внедрению качественного полумикроанализа в студенческий практикум.

§ 5. Капельный анализ

Техника проведения реакций в капельном анализе. Большое значение в аналитической химии приобрел так называемый *капельный анализ*, введенный в аналитическую практику Н. А. Тананаевым.

При работе этим методом большое значение имеют явления капиллярности и адсорбции, при помощи которых можно обнаруживать и разделять различные ионы при их совместном присутствии. При капельном анализе отдельные реакции проводят на фарфоровых или стеклянных пластинках или на фильтровальной бумаге. При этом на пластинку или бумагу наносят каплю испытуемого раствора и каплю реактива, вызывающего характерное окрашивание или образование кристаллов.

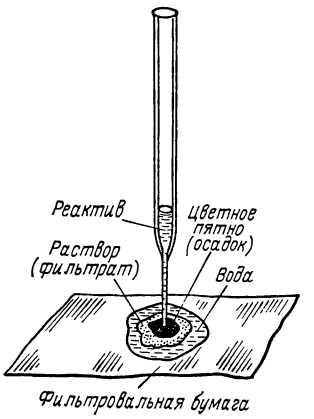


Рис. 5. Выполнение капельной реакции на фильтровальной бумаге.

При выполнении реакции на фильтровальной бумаге используют капиллярно-адсорбционные свойства бумаги. Жидкость всасывается бумагой, а образующееся окрашенное соединение адсорбируется на небольшом участке бумаги (рис. 5), вследствие чего повышается чувствительность реакции.

Например, для определения ионов марганца капельным методом на кусок фильтровальной бумаги наносят каплю испытуемого раствора и обрабатывают получившееся влажное пятно парами аммиака; затем добавляют каплю уксуснокислого раствора бензидина. Образующаяся гидроокись марганца(II) окисляется кислородом воздуха до $Mn(OH)_3$ и $Mn(OH)_4$. Эти соединения при $pH = 5$ окисляют бензидин с образованием окрашенной в синий цвет бензидиновой сини. Реакция очень чувствительна; с помощью этой реакции можно обнаружить очень малые количества марганца в капле раствора, причем никакие ионы, кроме Co^{2+}, не мешают обнаружению марганца.

Анализ смеси ионов. Методом капельного анализа можно обнаружить одни ионы в присутствии других, не прибегая к длительным операциям осаждения, фильтрования, промывания и растворения. Это достигают подбором соответствующих реактивов и применением некоторых приемов, позволяющих сосредоточить исследуемые ионы в центре или, наоборот, на периферии пятна.

Примером использования метода капельного анализа может служить обнаружение $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и SCN^-. При совместном присутствии этих ионов обнаружить их макрохимическим методом анализа, не прибегая к разделению, невозможно. Если нанести каплю исследуемого раствора, содержащего $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и SCN^-, на фильтровальную бумагу, предварительно пропитанную раствором $FeCl_3$, то в центре капли образуется синее пятно берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, окруженное зоной, окрашен-



Н. А. Тананаев (1878–1959).

ной в красный цвет вследствие образования $Fe(SCN)_3$. Синее пятно указывает на присутствие $[Fe(CN)_6]^{4-}$, а наружная красная зона — на присутствие SCN^-.

Капельный метод анализа применим не всегда. Тем не менее он служит хорошим средством исследования вещества и в сочетании с другими методами приводит к надежным результатам.

Особым видом капельного анализа является метод, основанный на применении кольцевой печи.

§ 6. Микрокристаллоскопический анализ

Микрокристаллоскопический метод анализа основан на обнаружении катионов и анионов при помощи реакций, в результате которых образуются соединения, обладающие характерной формой кристаллов.

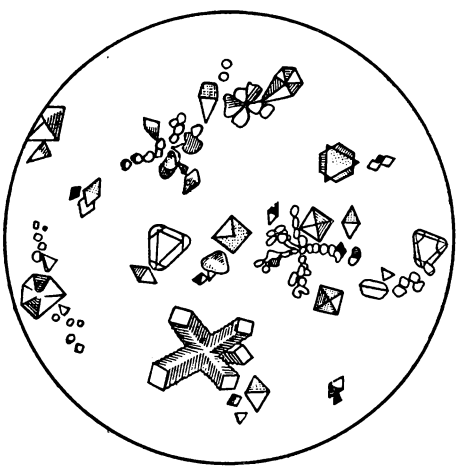


Рис. 6. Кристаллы $K_2[PtCl_6]$.

Раньше этот метод применялся в качественном микрохимическом анализе. В настоящее время он используется также и в капельном анализе.

Для рассмотрения образующихся кристаллов в микрокристаллическом анализе пользуются микроскопом.

Кристаллы характерной формы получают при работе с чистыми веществами путем внесения капли раствора или кристаллика реактива в каплю исследуемого вещества, помещенную на предметном стекле. Через некоторое время появляются ясно различимые кристаллы определенной формы и цвета.

Так, ионы калия обнаруживают по образованию кристаллов калиевой соли платинохлористоводородной кислоты $K_2[PtCl_6]$, представляющей собой сильно преломляющие свет лимонно-желтые октаэдры и комбинации куба с октаэдром (рис. 6).

Методы микрокристаллоскопического анализа прочно вошли в практику химических лабораторий. Благодаря применению микроскопа можно выполнять анализ при наличии очень малых количеств анализируемых веществ. При этом уменьшается и затрата времени. Однако применение микрокристаллоскопических реакций часто затруднено необходимостью тщательного удаления ионов, мешающих образованию типичных кристаллов.

Большой вклад в развитие и внедрение в практику аналитических лабораторий микрокристаллоскопического метода анализа внесли советские ученые И. М. Коренман, К. Л. Маляров и др.

§ 7. Метод растирания порошков

Для обнаружения некоторых элементов иногда применяют метод растирания в фарфоровой ступке или на фарфоровой пластинке порошкообразного анализируемого вещества с твердым реагентом. Искомый элемент обнаруживается по образованию характерных соединений, отличающихся по цвету или запаху.

Например, при растирании смеси роданида с порошком исследуемого вещества, содержащего соединения железа, появляется красно-бурое окрашивание, а в присутствии кобальта — синее окрашивание, вследствие образования соответствующих роданидных соединений железа и кобальта.

При растирании смеси ацетата с бисульфатом натрия происходит выделение уксусной кислоты, обладающей характерным запахом.

Если анализируют не сухое вещество, а его раствор, то несколько капель этого раствора, подкисленных 1—2 каплями разбавленной серной кислоты, выпаривают досуха. По охлаждении сухого остатка его растирают с твердым реагентом.

Метод растирания дает возможность успешно проводить опыты с микроколичествами исследуемого вещества, а также те реакции, для выполнения которых требуются высокие концентрации веществ.

Описываемый метод предложен в 1918 г. русским ученым Ф. М. Флавицким и позднее разрабатывался П. М. Исаковым.

§ 8. Методы анализа, основанные на нагревании и сплавлении веществ

Пирохимический анализ. Для анализа веществ применяют также методы, основанные на нагревании испытуемого твердого вещества или его сплавлении с соответствующими реагентами. Одни вещества при нагревании плавятся при определенной температуре, другие возгоняются, причем на холодных стенках прибора появляются характерные для каждого вещества осадки; некоторые соединения при нагревании разлагаются с выделением газообразных продуктов и т. д.

При нагревании анализируемого вещества в смеси с соответствующими реагентами происходят реакции, сопровождающиеся изменением цвета, выделением газообразных продуктов, образованием металлов.

Образование окрашенных перлов. Соли и окислы некоторых металлов при сплавлении в петле платиновой проволоки с тетраборатом натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бурой) или фосфатами, например с соединением $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$, и последующем охлаждении полученного плава образуют характерно окрашенные перлы.

Окрашивание бесцветного пламени. Некоторые металлы можно распознавать по окрашиванию бесцветного пламени горелки их летучими соединениями. Соединения натрия окрашивают его в желтый цвет; калия — в фиолетовый; кальция — в кирпично-красный; бария — в желто-зеленый; меди — в зеленый и т. д.

Для проведения испытания платиновую проволоку, впаянную в стеклянную палочку, нагревают в пламени горелки и быстро вносят в сухое анализируемое вещество, растертое в порошок, или, если вещество находится в растворенном виде, опускают в раствор. При испытании растворов рекомендуется их предварительно концентрировать или выпаривать досуха. Вместо платиновой можно применять нихромовую проволоку.

Анализируемое вещество прилипает к раскаленной проволоке, затем его сплавляют в пламени горелки, в петле проволоки при этом образуется перл. Перл на мгновение окунают в концентрированную хлористоводородную кислоту. Образующиеся при этом хлористые соединения обладают большой летучестью и окрашивают пламя в характерный для исследуемого элемента цвет.

Перед последующими аналитическими определениями платиновая проволока должна быть тщательно очищена многократным прокаливанием ее в зоне пламени горелки с наивысшей температурой. Прокаливание чередуют с опусканием проволоки в концентрированную хлористоводородную кислоту. Чистая проволока не должна окрашивать пламени. Хранить ее следует в пробирке. В пробку, закрывающую пробирку, вставляют стеклянную палочку с впаянной в нее платиновой проволокой.

Маскировка окрашивания пламени другими элементами. При испытаниях на окрашивание пламени может случиться, что окраска, вызываемая соединениями одного элемента, присутствующими в большом количестве, будет маскировать окраску соединений других элементов. Например, при одновременном присутствии соединений стронция, бария и кальция малиновая окраска пламени от соединений стронция, присутствующих в большем количестве, некоторое время будет подавлять окраску, вызываемую соединениями бария и кальция. Но так как соединения стронция обладают большей летучестью, то через некоторое время зеленая окраска пламени от соединений бария и кирпично-красная от соединений кальция становятся уже различимыми.

Отсюда следует, что при обнаружении некоторых элементов методом окрашивания пламени нельзя ограничиваться кратковременными наблюдениями, а следует вести нагревание более длительное время.

Иногда фиолетовая окраска пламени, обусловленная присутствием соединений калия, оказывается настолько слабой, что совершенно маскируется окраской от других элементов. В этих случаях удобно пользоваться синим стеклом или плоским флаконом с синим раствором индиго (индиговая призма). При рассматривании пламени через такую призму фиолетовая окраска становится более заметной и уже не маскируется окраской от других элементов. Удобнее вместо индиговой призмы применять специальные светофильтры.

§ 9. Спектральный качественный анализ

Помимо описанного выше способа наблюдения невооруженным глазом за окрашиванием бесцветного пламени при внесении в него платиновой проволоки с анализируемым веществом в настоящее время широко используются другие способы исследования света, излучаемого раскаленными парами или газами. Эти способы основаны на применении специальных оптических приборов, описание которых дается в курсе физики. В такого рода спектральных приборах происходит разложение в спектр света с различными длинами волн, испускаемого образцом накаленного в пламени вещества.

В зависимости от способа наблюдения спектра спектральные приборы называют спектроскопами, с помощью которых ведут визуальное наблюдение спектра, или спектрографами, в которых спектры фотографируются.

При пользовании спектроскопом подлежащее исследованию вещество вносят в несветящееся пламя горелки или в пламя электрической искры или дуги, где оно возгоняется и диссоциирует при высокой температуре (2000—3000 К) на свободные атомы, которые излучают свет. Излучаемый раскаленными парами или газами свет, пройдя через щель входной трубы спектроскопа, попадает на стеклянную призму, преломляется и разлагается на различные цвета (рис. 7) и затем через зрительную трубу попадает в поле зрения экспериментатора. При этом

экспериментатор видит ряд отдельных цветных линий. Совокупность этих пространственно разделенных линий и называют *спектром*. Излучаемый раскаленными газами и парами спектр называют линейчатым, или прерывистым, в отличие от сплошного спектра, испускаемого раскаленными твердыми или жидкими телами.

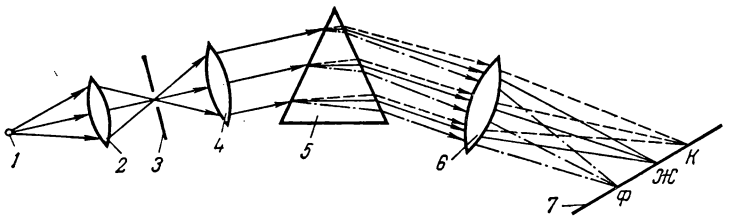


Рис. 7. Схема спектрографа:

1—электрическая искра или дуга для возбуждения исследуемого вещества; *2*—линза, направляющая излучаемые раскаленными парами или газами лучи на щель; *3*—щель входной трубы спектрографа; *4*—объектив, предназначенный для получения пучков параллельных лучей (коллиматор); *5*—стеклянная призма, служащая для разложения и преломления света на его составляющие; *6*—объектив, собирающий в разных точках своей фокальной плоскости (*7*) падающие на него пучки лучей, которые представляются наблюдателю в виде изображения щели (*К*—красная, *Ж*—желтая, *Ф*—фиолетовая линии).

Линейчатый спектр каждого элемента содержит ряд спектральных линий, соответствующих испускаемым раскаленными парами и газами лучам, характеризующимися определенной длиной волны (λ) или частотой колебаний (ν). Наличие в спектре излучения этих линий, отвечающих определенным длинам волн, характерным для обнаруживаемых элементов, дает возможность судить о наличии искомых элементов в исследуемом веществе, а по интенсивности линий — об их количественном содержании. Поэтому, обнаружив в спектре анализируемого вещества несколько характерных линий для данного элемента, можно сделать вывод о его присутствии. Такой метод называется *качественным эмиссионным спектральным анализом*.

Длины волн спектральных линий всех элементов измерены и сведены в таблицы, которые можно найти в соответствующих справочниках. Например, для лития, окрашивающего пламя в малиново-красный цвет, наиболее яркие спектральные линии в видимой области спектра.

Таким образом, принципиальная схема спектрального анализа включает три главных этапа:

1) испарение анализируемого вещества и возбуждение его атомов;

2) разложение суммарного излучения в спектр;

3) регистрация излучения и идентификация составляющих спектр.

Каждый из указанных этапов может быть выполнен разными способами. Например, регистрация излучения может быть выполнена при помощи различных спектральных приборов: с визуальной регистрацией — стилометры, спектроскопы, стилоскопы; с фотографической регистрацией — спектрографы; с фотоэлектрической регистрацией — квантометры.



Р. В. Бунзен (1811—1899).

Цвет света зависит от длины волны: наибольшая длина волны видимого света соответствует красному цвету, наименьшая — фиолетовому. Окрашивание пламени горелки соединениями натрия в желтый цвет, калия — в фиолетовый, меди — в зеленый и т. д. объясняется тем, что в спектре натрия преобладают линии желтого цвета, в спектре калия — фиолетового, в спектре меди — зеленого и т. д.

Изучение оптических спектров показало, что они не ограничиваются видимой областью (400—760 нм), но распространяются как в область коротких волн (меньше 400 нм, ультрафиолетовые спектры), так и в область длинных волн (больше 760 нм, инфракрасные спектры). Поэтому исследуются не только оптические свойства разнообразных соединений в видимой и ультрафиолетовой, но и в инфракрасной областях спектра.

Для исследования спектров в видимой области применяют приборы со стеклянной оптикой, в ультрафиолетовой — с кварцевой.

Метод определения химического состава вещества на основе изучения его спектра называют *спектральным анализом.*

Спектральный анализ относится к числу наиболее широко применяемых физических методов анализа вещества. При помощи спектрального анализа можно обнаружить ничтожные следы элементов, так как он отличается высокой чувствительностью. Спектральный анализ позволяет одновременно обнаруживать многие элементы при совместном их присутствии. Спектральный анализ дает надежные результаты и имеет то преимущество перед химическими методами анализа, что в большинстве случаев не требует предварительного разделения элементов. Кроме того, для проведения спектрального анализа не требуется много времени и достаточно небольшого количества испытуемого вещества (несколько миллиграммов).

Чувствительность спектрального анализа может быть повышена путем предварительного концентрирования исследуемого продукта методами электроосаждения, соосаждения в присутствии коллекторов, экстракции и т. п. Спектральный анализ полученного этими методами концентрата, содержащего в своем составе соединения открываемых элементов в более концентрированном виде, чем первоначальный продукт, дает возможность обнаруживать искомые элементы, которые не обнаруживаются в исходном веществе.



Г. Р. Кирхгоф (1824—1887).

В настоящее время спектральный метод анализа применяется в химической, металлургической и других отраслях промышленности, в геологоразведочном деле, астрофизике для определения состава небесных тел и в других областях науки и техники. Посредством спектрального анализа установлен состав Солнца и многих звезд.

Начало спектральному анализу положил в 1859 г. немецкий химик Р. В. Бунзен (1811—1899) совместно с немецким физиком-теоретиком Г. Р. Кирхгофом (1824—1887). С помощью спектрального анализа Бунзен и Кирхгоф открыли элементы цезий и рубидий. Впоследствии этим методом были открыты таллий, индий и другие химические элементы.

§ 10. Хроматографический метод анализа

Широкое применение в аналитической практике приобрел хроматографический метод анализа, предложенный в 1903 г. русским ученым М. С. Цветом.

Метод основан на избирательном поглощении (адсорбции) отдельных компонентов анализируемой смеси различными адсорбентами. *Адсорбентами* называют твердые тела, на поверхности которых происходит поглощение адсорбируемого вещества.

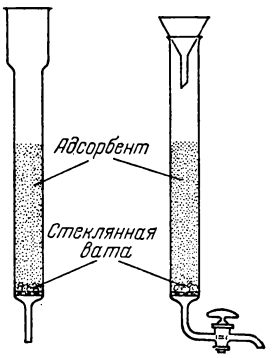


Рис. 8. Адсорбционные колонки.

Сущность хроматографического метода анализа кратко заключается в следующем. Раствор смеси веществ, подлежащих разделению, пропускают через стеклянную трубку (адсорбционную колонку), заполненную адсорбентом (рис. 8).

Вследствие различной адсорбируемости и скорости передвижения отдельных веществ, находящихся в анализируемом растворе, компоненты смеси удерживаются на различной высоте столба адсорбента в виде отдельных зон (слоев). Вещества, обладающие большей способностью адсорбироваться, поглощаются в верхней части адсорбционной колонки, хуже адсорбируемые — располагаются ниже. Вещества, не способные адсорбироваться данным адсорбентом, проходят через колонку, не задерживаясь, и собираются в фильтрате.

Хроматограмма. По мере прохождения через слой адсорбента новых порций раствора хорошо адсорбируемые вещества продолжают удерживаться в верхней части колонки, а вещества, адсорбируемые слабее, вытесняются с поверхности адсорбента в нижние слои. В результате на столбике адсорбента получается несколько зон.

Если адсорбент бесцветен, а адсорбируемые вещества окрашены, то на столбе адсорбента появляются цветные зоны, образующие так называемую *хроматограмму*.

Например, при пропускании водного раствора солей меди и кобальта через слой адсорбента, состоящего из окиси алюминия, можно наблюдать образование двух различно окрашенных зон. Верхний слой, окрашенный в синий цвет, содержит Cu^{2+}-ионы; нижний слой, окрашенный в розовый цвет, — Co^{2+}-ионы. По этим окрашенным зонам судят о наличии в анализируемом растворе катионов меди и кобальта (рис. 9).


М. С. Цвет (1872—1919).

Проявление бесцветных зон. Если адсорбируемые вещества бесцветны, то образуемые ими зоны тоже бесцветны. В этом случае для их «проявления» через колонку пропускают реактив, образующий с адсорбируемыми веществами или ионами окрашенные соединения. При этом бесцветные зоны окрашиваются в соответствующие цвета. Например, если через колонку,

содержащую бесцветную зону Fe^{2+}-ионов, пропустить раствор $K_3[Fe(CN)_6]$, то слой адсорбента окрашивается в темно-синий цвет.

При пропускании растворителя через слой адсорбента зоны адсорбированных веществ перемещаются в направлении движения растворителя с различной скоростью и тем медленнее, чем сильнее адсорбируется вещество.

Различная скорость движения вещества приводит к разделению зон, в каждой из которых оказывается только одно вещество.

Преимущество хроматографического метода анализа состоит в том, что в ряде случаев он применим тогда, когда другие методы разделения смеси оказываются непригодными. При помощи этого метода можно разделить малые количества веществ с очень близкими химическими свойствами. Хроматографический метод прост в выполнении, и поэтому все более широко используется для разделения самых разнообразных смесей неорганических и органических веществ.

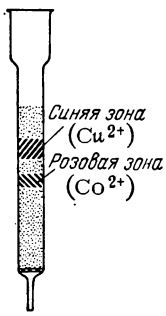


Рис. 9. Хроматограмма Cu^{2+}- и Co^{2+}-катионов на окиси алюминия.

Образование хроматограмм происходит не только в результате адсорбции, но и вследствие других физико-химических явлений.

Классификация хроматографических методов анализа. Согласно К. В. Чмутову и К. М. Ольшановой, хроматографические методы различаются по следующим признакам:

1) по агрегатному состоянию среды (системы), в которой проводится разделение смеси компонентов: газовая, жидкостная и газо-жидкостная хроматография;

2) по механизму разделения: адсорбционная (молекулярная, газовая и жидкостная), распределительная, ионообменная, осадочная, окислительно-восстановительная, адсорбционно-комплексообразовательная хроматография;

3) по способу осуществления процесса (или проведения процесса): колоночная, капиллярная, плоскостная (бумажная и тонкослойная).

В ряде случаев разделение достигается в результате нескольких различных способов, процессов и механизмов. Это приводит к образованию хроматограмм смешанного типа, однако один из указанных признаков всегда остается доминирующим.

Ниже приводится краткая характеристика методов, классифицируемых по механизму разделения.

Адсорбционная хроматография основана на избирательной адсорбции (поглощении) отдельных компонентов анализируемой смеси соответствующими адсорбентами. При работе этим методом анализируемую жидкость пропускают через колонку, заполненную мелкими зернами адсорбента.

Адсорбционная хроматография подразделяется на *жидкостную* (именно метод жидкостной, адсорбционной хроматографии был применен М. С. Цветом) и *газовую* (газо-адсорбционная хроматография).

Методы газо-адсорбционной хроматографии основаны на адсорбции газообразных и парообразных компонентов и последующей их десорбции путем продувания колонны инертным газом-носителем. При этом образуются зоны сорбции, передвигающиеся по слою адсорбента. В конечном счете происходит полное (количественное) разделение компонентов газообразной смеси. В качестве сорбентов применяют окись алюминия, активный уголь, силикагель, цеолиты, целлюлозу и т. п.

Применяют адсорбционную хроматографию преимущественно для разделения неэлектролитов, паров и газов.

Распределительная хроматография основана на использовании различия коэффициентов распределения (сорбируемости) отдельных компонентов анализируемой смеси между двумя несмешивающимися жидкостями. Одна из жидкостей (неподвижная) находится в порах пористого вещества (носителя), а вторая (подвижная) представляет собой другой растворитель, не смешивающийся с первым. Этот растворитель пропускают через колонку с небольшой скоростью.

Различные коэффициенты распределения обеспечивают неодинаковую скорость движения и разделения компонентов смеси.

Коэффициент распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями есть отношение концентрации вещества в одном (в нашем случае неподвижном) растворителе к концентрации того же вещества в другом (подвижном) растворителе:

$$K_р = C_{неподв}/C_{подв}$$

где $K_р$ — коэффициент распределения данного вещества (компонента смеси);
$C_{неподв}$ — концентрация определяемого компонента в неподвижной фазе, моль/л;
$C_{подв}$ — концентрация того же вещества в подвижной фазе, моль/л.

В распределительной хроматографии одним из растворителей обычно служит вода. Она является неподвижным растворителем и находится в порах носителя, например крахмала или силикагеля. Разделение с помощью распределительной хроматографии выполняют следующим путем. Раствор анализируемой смеси веществ вводят в колонку и, после того как раствор впитается верхней частью носителя, начинают промывание колонки подвижным растворителем (например, бутиловым спиртом или смесью растворителей). В процессе промывания происходит непрерывное перераспределение веществ смеси между двумя несмешивающимися жидкостями. Поскольку разные вещества смеси имеют различные коэффициенты распределения, то и скорость передвижения отдельных веществ смеси тоже различна. Наибольшей скоростью движения обладает то вещество, которое имеет наименьший коэффициент распределения. При промывании колонки подвижным растворителем образуются отдельные зоны чистых веществ.

Особым видом распределительной хроматографии является *бумажная хроматография*, в которой в качестве носителя для неподвижного растворителя вместо колонки используют полоски или листы фильтровальной бумаги, не содержащей минеральных примесей. В этом случае каплю испытуемого раствора, например смесь растворов солей железа(III) и кобальта(II), наносят на край полоски бумаги. Бумагу подвешивают в закрытой камере (рис. 10), опустив ее край с нанесенной на него каплей испытуемого раствора в сосуд с подвижным растворителем, например с *н*-бутиловым спиртом. Подвижный растворитель, перемещаясь по бумаге, смачивает ее. При этом каждое содержащееся в анализируемой смеси вещество с присущей ему скоростью перемещается в том же направлении, что и растворитель. По окончании разделения ионов бумагу высушивают и затем опрыскивают реактивом, в данном случае раствором $K_4[Fe(CN)_6]$, который образует окрашенные соединения с разделяемыми веществами (синее — с ионами железа, зеленое — с ионами кобальта). Образующиеся при этом зоны в виде окрашенных пятен позволяют установить наличие отдельных компонентов (рис. 11).

Иногда одним растворителем не удается разделить все взятые вещества. В таких случаях подбирают второй растворитель и разделение осуществляют путем получения так называемой двумерной хроматограммы. Для получения двумерной хроматограммы на один из углов листа фильтровальной бумаги (примерно 20 × 25 см) наносят каплю анализируемого раствора. Затем лист одной стороной опускают в растворитель (например, смесь ацетона с хлористоводородной кислотой). По мере движения растворителя на бумаге происходит частичное разделение веществ, распределяющихся в вертикальном направлении. Бумагу высушивают, затем лист поворачивают на 90° и снова опускают

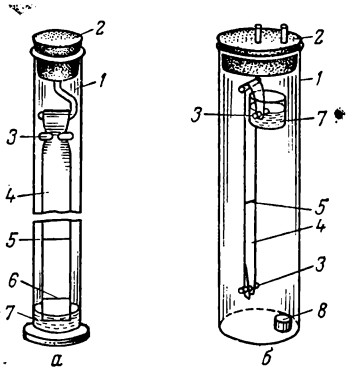


Рис. 10. Схема камер для хроматографии на бумаге:

а—одномерной восходящей; *б*—нисходящей; *1*—стеклянный сосуд или кювета; *2*—пробка; *3*—зажим для бумаги; *4*—полоска бумаги; *5*—фронт растворителя; *6*—начальная линия; *7*—подвижной растворитель; *8*—бюкс с неподвижным растворителем.

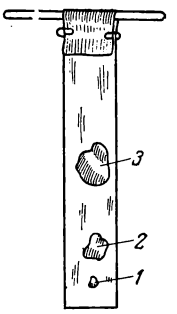


Рис. 11. Вид бумажной хроматограммы после проявления:

1—место нанесения капли раствора двухкомпонентной смеси; *2*—зона первого компонента; *3*—зона второго компонента.

во второй растворитель (например, в смесь пиридина с водой), который и производит дальнейшее разделение веществ, вновь распределяющихся в вертикальном направлении, перпендикулярном по отношению к первоначальному. Благодаря этому разделяемые компоненты смещаются относительно друг друга не только в вертикальном, как это наблюдается при одномерной хроматограмме, но и в горизонтальном направлении. Затем бумагу снова высушивают и положение отдельных компонентов смеси определяют, опрыскивая бумагу реактивом, дающим окрашенные соединения с определяемыми компонентами. Полученная таким способом хроматограмма представляет собой совокупность цветных пятен, расположенных на поверхности бумаги.

Бумажная хроматография в сочетании с применением органических реактивов позволяет провести качественный анализ сложных смесей катионов и анионов. На одной хроматограмме с помощью одного реактива можно обнаружить ряд веществ, так как для каждого вещества характерно не только соответствующее окрашивание, но и определенное место локализации на хроматограмме.

Хроматография на бумаге с успехом применима для разделения очень близких по химическим свойствам компонентов, определение которых обычными химическими методами затруднительно.

Тонкослойная хроматография. Этот вид распределительной хроматографии по своему механизму разделения, методам индикации и проявления аналогичен бумажной хроматографии. Различие между ними

заключается в том, что вместо листов бумаги разделение проводят на пластинках, покрытых тонким слоем носителя, изготовленного из порошкообразной окиси алюминия, целлюлозы, цеолитов, силикагеля, кизельгура и т. п. и удерживающего неподвижный растворитель. Нижний край пластинки с нанесенной на стартовую линию пробой анализируемой смеси опускают в подвижной растворитель.

Тонкослойная хроматография предложена выдающимся советским физико-химиком Н. А. Измайловым. Она отличается рядом преимуществ перед бумажной хроматографией. Например, процесс разделения проходит значительно быстрее.

Особым видом распределительной хроматографии является *газожидкостная хроматография*, широко применяемая в различных областях науки и промышленности. Ее используют для разделения газов и паров жидкостей. В качестве неподвижной фазы используют различные малолетучие растворители (например, кремнийорганические соединения), а в качестве подвижной фазы — газообразные азот, водород, гелий, двуокись углерода и т. п.

Газо-жидкостная хроматография. Основное различие газо-жидкостной от газо-адсорбционной хроматографии заключается в том, что в первом случае метод основан на использовании процесса растворения и последующего испарения газа или пара из жидкой пленки, удерживаемой твердым инертным носителем; во втором случае процесс разделения основан на адсорбции и последующей десорбции газа или пара на поверхности твердого вещества — адсорбента. Оба вида газовой хроматографии рассматриваются как динамические процессы, в которых компоненты анализируемой смеси селективно (избирательно) удерживаются неподвижной фазой.

Неподвижная фаза может представлять собой твердое вещество с развитой поверхностью, нелетучую жидкость, нанесенную на твердый инертный носитель. Подвижная фаза представляет собой инертный газноситель.

Процесс хроматографирования схематически можно представить следующим образом. Смесь газов или паров летучих жидкостей вводят потоком газа-носителя в колонку, заполненную неподвижным инертным носителем, на котором распределена нелетучая жидкость (неподвижная фаза). Исследуемые газы и пары поглощаются этой жидкостью. Затем компоненты разделяемой смеси селективно вытесняются в определенном порядке из колонки. В настоящее время газо-жидкостная хроматография является одним из важнейших хроматографических методов.

Ионообменная хроматография основана на использовании ионообменных процессов, протекающих между подвижными ионами адсорбента и ионами электролита при пропускании раствора анализируемого вещества через колонку, заполненную ионообменным веществом (ионитом).

Иониты представляют собой нерастворимые неорганические и органические высокомолекулярные соединения, содержащие активные (ионогенные) группы. Подвижные ионы этих групп способны при контакте с растворами электролитов обмениваться на катионы или анионы растворенного вещества.

В качестве ионитов применяют окись алюминия (для хроматографии), пермутит, сульфоуголь и разнообразные синтетические органические ионообменные вещества — *ионообменные смолы.*

Иониты делят на *катиониты*, способные к катионному обмену; *аниониты*, способные к анионному обмену; *амфолиты* — ионообменные ве-

щества, обладающие амфотерными свойствами, т. е. способные и к анионному и к катионному обмену.

В настоящее время в СССР применяют следующие катиониты: КФ-I, КУ-23, КУ-2Ф, КБ-4п, КФ-11 и аниониты: АВ-17, АВ-18, АН-2Ф, АН-25, АН-31, АН-31г, ЭДЭ-10п, АВ-17I, АН-220, АН-250.

Катионообменные смолы содержат активные группы: $-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$, которые структурно связаны со скелетом ионита; эти группы не могут переходить в раствор. Подвижными остаются только ионы водорода этих групп или замещающие их катионы. В анионообменных смолах активными являются основные группы $-NH_2$, $=NH$, $\equiv N$. Обменными анионами являются ионы гидроксила, которые образуются на поверхности смолы в процессе ее гидратации.

Процессы обмена чередуют с процессом регенерации катионита или анионита. Это можно представить в виде следующих уравнений.

Катионный обмен:

$$2RH + CuSO_4 \longrightarrow R_2Cu + H_2SO_4$$

или в общем виде

$$RH + KtAn \rightleftarrows RKt + HAn$$

где R — сложный органический радикал.

Для регенерации катионита через колонку пропускают кислоту:

$$R_2Cu + 2HCl \longrightarrow 2RH + CuCl_2$$

Анионный обмен:

$$2ROH + H_2SO_4 \longrightarrow R_2SO_4 + 2H_2O$$

или в общем виде

$$ROH + HAn \rightleftarrows RAn + H_2O$$

Для регенерации анионита через колонку пропускают щелочь:

$$R_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow 2ROH + Na_2SO_4$$

Осадочная хроматография основана на различной растворимости осадков, образуемых компонентами анализируемой смеси со специальными реактивами, нанесенными на высокодисперсное вещество. Анализируемые растворы пропускают через колонку, заполненную пористым веществом (носителем). Носитель пропитан реактивом-осадителем, который образует с ионами раствора осадки, имеющие различную растворимость.

Образовавшиеся осадки в зависимости от растворимости располагаются в определенной последовательности по высоте колонки.

Например, при пропускании раствора смеси солей ртути(II) и свинца через колонку с носителем, предварительно пропитанным раствором иодида калия, образуются два окрашенных слоя: верхний, окрашенный в оранжево-красный цвет (HgI_2), и нижний, окрашенный в желтый цвет (PbI_2).

Закрепление осадков на колонке происходит в результате удерживания осадков в порах носителя, поверхностного взаимодействия кристаллов осадка с зернами носителя и сорбции на носителе вступившего в реакцию осадителя.

Для анализа неорганических веществ применяют хроматографию ионообменную, распределительную и осадочную.

В качественном анализе катиониты применяют, например, для отделения PO_4^{3-} от катионов I, II и III аналитических групп (см. гл. VI, § 22).

Используя различную сорбируемость ионов на окиси алюминия (для хроматографии), К. М. Ольшанова разработала систематический качественный анализ катионов и анионов.

Весь процесс качественного анализа при использовании любого хроматографического метода состоит из хроматографического разделения и последующей идентификации различных компонентов инструментальными методами или специфическими качественными реакциями.

Большая заслуга в развитии хроматографических методов анализа в СССР принадлежит советским ученым: Б. П. Никольскому, К. В. Чмутову, А. А. Жуховицкому, Е. Н. Гапон, К. М. Ольшановой, Ф. М. Шемякину, А. Б. Даванкову, В. В. Рачинскому, К. М. Салдадзе и др.

§ 11. Кинетические методы анализа

Развитие новых отраслей промышленности и техники привлекло внимание химиков-аналитиков к так называемым *кинетическим методам* анализа, основанные главным образом на использовании каталитических реакций. Используя каталитические реакции, можно обнаруживать присутствие ничтожных количеств катализатора. При этом каталитическая активность элементов обусловливает возможность не только качественного их обнаружения, но и их количественного определения.

Так как скорость химических реакций зависит от концентрации реагирующих веществ, то, измеряя скорость реакции, можно определить концентрацию реагирующих веществ.

Методы анализа, основанные на измерении скорости реакции и использовании полученных данных для определения концентрации, объединяются под общим названием кинетических методов анализа (К. Б. Яцимирский).

Качественное обнаружение катионов и анионов кинетическими методами выполняется довольно быстро и сравнительно просто, без применения сложных приборов.

Примерами открытия ионов кинетическими методами являются реакции обнаружения ионов марганца посредством периодата и окисления в щелочной среде Mn^{2+} до MnO_4^- гипобромитом в присутствии ионов меди; окисление железом(III) SCN^- в присутствии I^-; обнаружение Cu^{2+} при помощи тиосульфата в присутствии железа(III); реакция окисления тиосульфата хлоридом железа(III) в присутствии ионов меди; реакция окисления азида натрия иодом (в растворе KI) в присутствии сульфидов, тиосульфатов и тиоцианидов, или роданидов и др.

Чувствительность кинетических методов анализа. Кинетические методы анализа отличаются особо высокой чувствительностью, во много раз превышающей чувствительность других методов. Используя каталитические реакции, можно определять в 1 мл миллионные доли микрограмма многих элементов. В этом отношении они превосходят чувствительность спектрального метода анализа. По чувствительности лишь активационный метод анализа (см. книга 2) можно сравнить с этими методами.

Например, при помощи каталитических реакций можно определять марганец при концентрации его ионов 10^{-5} мкг/мл, а кобальт 10^{-6} мкг/мл.

Теоретические расчеты показывают, что в 1 мл можно обнаружить 10^{-19} моль катализатора. При использовании техники ультрамикроанализа при помощи каталитических реакций становится возможным обнаруживать отдельные молекулы или их группы в составе анализируемого вещества.

Практическое применение кинетических методов анализа. Кинетические методы анализа имеют наибольшее значение для качественного обнаружения и количественного определения микропримесей в полупроводниковых материалах, в металлах и неметаллах особо высокой чистоты, чистых реактивах и т. п. Они применяются также для определения содержания микроэлементов в биологических объектах, в минеральных и грунтовых водах и т. п.

Большую роль в развитии кинетических методов анализа в СССР сыграли работы К. Б. Яцимирского.

Б. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ РЕАКЦИЙ

§ 12. Специфичность и чувствительность реакций

Специфичные реакции. В качественном анализе практическое значение имеют лишь специфичные реакции.

Специфичными реакциями (или *реактивами*) называют реакции (или реактивы), при помощи которых можно в определенных условиях обнаруживать одни ионы в присутствии других ионов по специфическому изменению цвета, образованию характерного осадка, выделению газа и т. п. Например, при действии роданида аммония на соли кобальта образуются соединения, окрашенные в ярко-синий цвет, а при действии того же реактива на соли железа(III) образуются соединения, окрашенные в красный цвет. Ионы никеля можно обнаружить по образованию розово-красного осадка при добавлении диметилглиоксима и др.

Чувствительность реакции. Чувствительность реакции определяется наименьшим количеством вещества, которое может быть обнаружено или количественно определено данным методом. Чувствительность метода зависит от условий его выполнения.

Чувствительность реакции выражают рядом взаимно связанных величин: открываемым минимумом, минимальной (предельной) концентрацией, предельным разбавлением.

Открываемым или определяемым минимумом называют наименьшее количество вещества, содержащееся в исследуемом растворе и открываемое или количественно определяемое данным методом при определенных условиях выполнения реакции. Открываемый минимум обычно очень мал, он составляет миллионные доли грамма (0,000001 г или 1 мкг). Например, открываемый минимум K^+-ионов, осаждаемых платинохлористоводородной кислотой в виде $K_2[PtCl_6]$ в одной капле (объемом 0,01—0,03 мл) анализируемого предельно разбавленного раствора равен 5 мкг.

Чем меньше открываемый или количественно определяемый минимум, тем выше чувствительность метода.

Минимальная (предельная) концентрация показывает, при какой наименьшей концентрации раствора данная реакция позволяет еще однозначно открывать обнаруживаемое вещество в небольшой порции (обычно в одной капле) анализируемого раствора.

Например, предельная концентрация K^+, осаждаемого в виде желтого кристаллического осадка $K_2[PtCl_6]$ из одной капли анализируемого раствора (объемом 0,01—0,03 мл), равна 1 : 10000. Это означает, что K^+ еще можно обнаружить в виде $K_2[PtCl_6]$ в водном растворе, содержащем 1 г K^+ в 10000 мл. Но если предельная концентрация K^+ меньше,

чем 1:10 000, то обнаружить его в виде $K_2[PtCl_6]$ в одной капле исследуемого раствора уже невозможно.

Предельное разбавление выражается предельным числом миллилитров водного раствора, содержащего 1 г обнаруживаемого вещества, еще открываемого при помощи данной реакции (реактива). Это означает, что в предельно разбавленном растворе, содержащем 1 г открываемых ионов в определенном объеме, данные ионы могут быть обнаружены с помощью избранного реактива в одной капле исследуемого раствора.

Например, предельное разбавление, допускаемое при обнаружении K^+ в виде $K_2[PtCl_6]$ из одной капли раствора, равно 10 000, т. е. объем раствора, содержащего 1 г ионов калия, не может быть разбавлен в этом случае свыше чем до 10 000 мл.

Предельное разбавление есть величина, обратная предельной концентрации.

Другими словами, возможность обнаружения того или иного вещества ограничена концентрацией его раствора. Лучшей аналитической реакцией следует считать такую, которая дает возможность обнаруживать не абсолютно малые, а относительно малые количества вещества.

Предельное разбавление увеличивается по мере увеличения чувствительности реакции. Очень удобно выражать чувствительность реакции с помощью логарифмов значений предельного разбавления. Для двух сравниваемых реакций, отличающихся друг от друга различными значениями предельного разбавления (10 000 и 100 000), логарифмы их значений предельного разбавления соответственно равны 4 и 5. Это указывает, что вторая реакция более чувствительна, чем первая.

Следовательно, *аналитическая реакция тем чувствительней, чем меньше открываемый минимум, чем меньше минимальная (предельная) концентрация анализируемого раствора, чем больше предельное разбавление.*

Требуемые величины вычисляют по формулам:

$$V_{мин} = mW_{пред}/10^6 \quad (1)$$

$$W_{пред} = 1/C_{мин} = V_{мин} \cdot 10^6/m \quad (2)$$

$$C_{мин} = 1/W_{пред} = 1 : V_{мин} \cdot 10^6/m \quad (3)$$

$$m = V_{мин} \cdot 10^6/W_{пред} = C_{мин}V_{мин} \cdot 10^6 \quad (4)$$

где m — открываемый минимум, мкг;

$C_{мин}$ — минимальная (предельная) концентрация;

$W_{пред}$ — предельное разбавление;

$V_{мин}$ — минимальный объем раствора в миллилитрах, требуемый для обнаружения открываемых ионов.

Пример 1. Вычислить минимальный объем раствора, требуемый для обнаружения K^+-ионов в виде желтого кристаллического осадка $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$. Открываемый минимум K^+ этим путем равен 1мкг; предельная концентрация 1 : 50 000; предельное разбавление 50 000.

Решение. Минимальный объем вычисляют по формуле (1):

10^6 мкг (1 г) можно обнаружить в 50 000 мл
1 мкг » » в $V_{мин}$

$$V_{мин} = 1 \cdot 50\,000/10^6 = 0{,}05 \text{ мл}$$

Таким образом, для обнаружения K^+ в виде указанного осадка необходимо взять не менее 0,05 мл предельно разбавленного раствора, содержащего 1 г K^+ в 50 000 мл.

Пример 2. Вычислить минимальную концентрацию и предельное разбавление соли натрия, если известно, что открываемый минимум ионов натрия в 0,05 мл предельно разбавленного раствора при помощи реакции с цинк-уранилацетатом, сопровождающейся образованием зеленовато-желтого осадка $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$, равен 12,5 мкг.

Решение. Предельное разбавление вычисляют по формуле (2):

12,5 мкг ионов натрия можно открыть в 0,05 мл
10^6 мкг (1 г) » » » » в $W_{пред}$

$$W_{пред} = 0{,}05 \cdot 10^6/12{,}5 = 4\,000$$

Минимальную (предельную) концентрацию вычисляют по формуле (3):

$$C_{мин} = 1/W_{пред} = 1 : 4000$$

Пример 3. Вычислить открываемый минимум K^+, осаждаемого в виде $K_2[PtCl_6]$ из 0,05 мл ($V_{мин}$), если известна предельная концентрация, равная 1 : 10 000 (предельное разбавление 10 000).

Решение. Открываемый минимум рассчитывают по формуле (4):

10^6 мкг(1 г) можно обнаружить в 10 000 мл
m » » » в 0,05 мл

$$m = 0{,}05 \cdot 10^6/10\,000 = 5 \text{ мкг}$$

Чувствительность реакции определяется также временем, в течение которого протекает реакция. Более чувствительными считаются реакции, в которых реактив реагирует с обнаруживаемым ионом за более короткий промежуток времени при прочих равных условиях.

Например, Mg^{2+} можно открыть при помощи моногидрофосфата натрия Na_2HPO_4 или карбоната натрия Na_2CO_3, причем с первым реактивом в аммиачной среде быстрее образуется осадок $MgNH_4PO_4$, чем со вторым — осадок $Mg_2(OH)_2CO_3$. Следовательно, более чувствительной из сравниваемых реакций нужно признать реакцию с Na_2HPO_4.

Ионы калия можно открыть действием платинохлористоводородной кислоты, винной кислоты или гексанитрокобальтата(III) натрия. Платинохлористоводородная кислота не осаждает хлорплатинат калия из 1 мл 0,02 н. раствора KCl даже через 3 мин; при действии винной кислоты в этих же условиях осадок $KHC_4H_4O_6$ выпадает через 2 мин; гексанитрокобальтат(III) натрия реагирует тотчас же. Следовательно, наиболее чувствительной является последняя реакция. Еще более чувствительна на K^+ реакция с тетрафенилборатом натрия (см. IV, § 5).

Чувствительность реакции зависит от условий ее проведения и остается постоянной только при точном соблюдении всех условий. Чувствительность реакции изменяется в присутствии посторонних веществ.

Отношение количества исследуемого вещества, которое еще может быть обнаружено в присутствии постороннего вещества, к количеству постороннего вещества, изменяющего чувствительность данной реакции, называют *предельным отношением.*

Интервал концентрации данного иона, в пределах которого пробы с данным реактивом дают то положительную, то отрицательную реакцию, называют областью *ненадежной реакции.*

Следует иметь в виду, что область ненадежной реакции сильно расширяется, если реакция проводится не при строго определенных условиях. Например, бесполезно пытаться осаждать растворимые в кислотах осадки в сильнокислой среде (при $pH < 2$); растворимые в щелочах осадки — в сильнощелочной среде (при $pH > 10$) и т. п.

Интересно отметить, что согласно исследованиям профессора Флорентийского университета Джоржио Пиккарда, самый опытный экспериментатор в самых строгих лабораторных опытах способен контролировать лишь только некоторые условия проведения реакций (температуру, давление, концентрацию реагирующих веществ, pH раствора и т. п.). Все условия опыта контролировать невозможно.

Например, течение реакций зависит также от напряжения окружающего магнитного поля, изменяющегося в зависимости от времени в соответствии с характером движения Земли в космическом пространстве.

§ 13. Максимальная чувствительность аналитических реактивов

Основываясь на теоретических расчетах, согласуемых с экспериментальными данными, советский ученый И. С. Мустафин показал, что предельно чувствительный бесцветный аналитический реактив, взаимодействующий с бесцветным раствором определяемого вещества с образованием окрашенного устойчивого растворимого соединения, т. е. *колориметрический реактив*, способен проявить аналитический эффект (аналитический признак) с теми растворами исследуемого вещества, которые содержат не менее $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л открываемого иона.

Аналогичным образом И. С. Мустафиным была рассчитана наивысшая теоретически возможная чувствительность реактивов — осадителей. Минимальная концентрация определяемого вещества, при которой оно еще может быть обнаружено с помощью предельно чувствительных реактивов-осадителей без предварительного концентрирования, должна отвечать его содержанию не менее $8 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

На основе представлений о наивысшей теоретически возможной чувствительности реактивов, И. С. Мустафиным показано, что примеси, содержащиеся в составе данного анализируемого вещества, не могут быть определены без предварительного концентрирования, если их содержание равно или меньше $10^{-5}\%$.

Расчетные данные о чувствительности предельно чувствительных реактивов приведены в табл. 6.

Таблица 6. **Характеристика максимальной (предельной) чувствительности аналитических реактивов**

Тип реактива	Минимальная концентрация обнаруживаемого вещества, моль/л	Открываемый минимум, мкг		Предельная концентрация
		в 1 мл	в 1 капле (0,01—0,03 мл)	
Колориметрический	$2 \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-5}$	$1 : \frac{10^9}{n}$
Осадитель	$8 \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10^{-3}$	$1 : \frac{10^7}{n}$

Таким образом, работая даже с предельно чувствительными реактивами, химик-аналитик должен иметь дело с растворами исследуемого вещества, концентрация которых не должна быть ниже определенного минимума.

Эта предельная чувствительность реактивов недостаточна для решения многих аналитических задач, поэтому приходится использовать приемы повышения чувствительности аналитических реакций.

В настоящее время интенсивно изучаются возможности применения в аналитической химии таких явлений (катализ, радиоактивность), на которые указанное ограничение не распространяется.

§ 14. Способы повышения чувствительности реакций (метода)

На чувствительность реакции (метода) влияют разнообразные факторы, поэтому для химика-аналитика большое значение приобретают способы повышения чувствительности реакции.

Поскольку чувствительность реакции (метода) обусловлена открываемым минимумом, минимальной концентрацией и предельным разбавлением, т. е. связана с концентрацией открываемого вещества, то естественно, что повышение чувствительности реакции в первую очередь может быть достигнуто в результате повышения концентрации данного вещества в растворе.

Повысить чувствительность реакции можно, применяя химически чистые реактивы, свободные от каких-либо посторонних примесей, мешающих данной реакции, а также предварительным отделением или маскировкой посторонних ионов, мешающих реакции.

Для этого применяют выпаривание растворов; предварительное осаждение в виде малорастворимого соединения с последующим растворением его в подходящем растворителе; экстракцию соединений органическими растворителями; дистилляцию; избирательную адсорбцию ионов на твердом веществе — адсорбенте и другие специальные методы.

Метод соосаждения. Во многих случаях требуется определять в различных природных и технических объектах химические элементы при их содержании $\leqslant 10^{-5} - 10^{-6}\%$. Определение таких малых количеств элементов, минуя стадию концентрирования, не всегда может быть осуществлено с помощью даже высокочувствительных методов. Поэтому для таких анализов определяемые элементы предварительно концентрируют различными способами. Одним из наиболее простых и эффективных способов концентрирования является *соосаждение.*

В анализируемый раствор специально вносят небольшое количество постороннего вещества (катиона или аниона) и осаждают его соответствующим реактивом в виде малорастворимого соединения. На осадке, называемом *коллектором* (собирателем), в процессе его образования соосаждаются (концентрируются) следы определяемых ионов.

Коллектор, как показывает опыт, тем полнее адсорбирует ионы, чем меньше их концентрация.

Метод соосаждения на коллекторе широко применяется в аналитической практике.

Сосадителями могут быть неорганические, органические и смешанные соединения. В качестве неорганических сосадителей применяют гидроокись или фосфат железа, гидроокись алюминия и другие неорганические соединения, нерастворимые в данной среде. В качестве органических сосадителей применяют малорастворимые органические соединения, образующиеся при добавлении к анализируемым растворам, содержащим органические катионы или анионы, солей тяжелых органических ионов противоположного заряда. Реагентами, поставляющими органические катионы, являются метиловый фиолетовый, *п*-диметиламиноазобензол, родамины и другие соединения. В качестве реагентов, поставляющих анионы, применяют нафталин-α-сульфокислоту, метиловый оранжевый и другие соединения, содержащие сульфогруппы.

Органические сосадители отличаются рядом преимуществ по сравнению с неорганическими и смешанными коллекторами, образованными ионами металлов при действии органических осадителей и комплексообразующих веществ. Например, они легко озоляются, что позволяет получать соосажденные элементы практически в чистом виде; они отличаются достаточно большой селективностью, что дает возможность соосаждать следы ионов определяемых элементов в присутствии других посторонних ионов; наконец, при их помощи достигается количественное выделение ионов из предельно разбавленных растворов с концентрацией определяемого элемента до $1 : 10^{13}$.

Существует несколько точек зрения, объясняющих механизм соосаждения ионов определяемых элементов с неорганическими и органическими коллекторами: 1) образование твердых растворов; 2) адсорбция ионов или соединений соосаждаемого элемента на поверхности сосадителя; 3) образование соосаждаемым соединением элемента центров кристаллизации, на которых происходит отложение выпадающего сосадителя; 4) ионный обмен и др.

Большую роль в развитии методов соосаждения сыграли работы советских ученых В. И. Кузнецова (по органическим сосадителям) и В. Т. Чуйко (по неорганическим сосадителям).

Пример соосаждения. Метод соосаждения был использован В. И. Кузнецовым для определения содержания урана в морской воде.

Содержание урана в морской воде так мало, что непосредственно определить его ни в воде, ни в сухом остатке после выпаривания воды не удается. Для концентрирования урана используют различные приемы. Малые количества урана можно выделить соосаждением его с гидроокисью или с фосфатом железа или алюминия. Кузнецовым было применено соосаждение урана с органическими соединениями. При действии избытка роданида в кислой среде уран образует слабодиссоциирующий роданидный анион $UO_2(SCN)_3^-$, который может быть количественно соосажден малорастворимыми роданидами тяжелых органических катионов, например роданидами основных красителей (метилового фиолетового и др.).

Вместе с ураном выделяются все ионы, образующие комплексные роданидные анионы или нерастворимые роданиды, т. е. Zn^{2+}, Fe^{3+}, Ag^+, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Mo^{VI} и др. В присутствии Na-ЭДТА (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, комплексон III, трилон Б) число соосаждаемых ионов уменьшается. Осадок отфильтровывают и озоляют. Уран, отделенный от солей, содержавшихся в морской воде, остается в золе. Дальнейшее определение урана не вызывает особых затруднений. Количественное соосаждение урана этим методом достигается из растворов с концентрацией $1 : 10^{10}$.

Метод экстракции. Для разделения смесей, содержащих растворимые в органических растворителях компоненты, применяют извлечение того или иного вещества из водного раствора с помощью органического растворителя (экстрагента), не смешивающегося с водой. Такой процесс называют *экстрагированием* (или *экстракцией*). Вещество, растворимое в воде и органическом растворителе, распределяется между двумя несмешивающимися слоями жидкости. При этом отношение активностей (a) или концентраций (C) в обеих жидкостях при данной температуре есть величина постоянная:

$$C_1/C_2 = a_1/a_2 = K$$

Органический растворитель подбирают так, чтобы в нем количественно растворялось определяемое вещество и плохо или совсем не растворялись другие компоненты анализируемого продукта.

Для выделения вещества в чистом виде экстракт подвергают выпариванию, высушиванию, перегонке или кристаллизации.

Метод экстракции органическими растворителями отличается рядом преимуществ по сравнению с другими методами повышения концентрации:

1) можно извлечь определяемое вещество из очень разбавленного раствора, т. е. повышается чувствительность метода;

2) не происходит соосаждения и экстрагируемое вещество количественно выделяют в чистом виде;

3) оказывается возможным выделять и разделять вещества, которые трудно или невозможно разделить другими способами.

Экстракцию в сочетании с другими методами применяют как для качественного, так и для количественного анализа.

Ионы железа(III) экстрагируют из солянокислого водного раствора эфиром в виде $HFeCl_4$. Ионы лития отделяют в виде LiCl от других щелочных металлов экстрагированием ацетоном, в котором нерастворимы хлориды натрия, калия и др. Роданидные комплексы железа, кобальта, молибдена экстрагируются смесью изоамилового спирта и эфира. Соединения некоторых металлов с органическими реагентами — купфероном, оксихинолином, дитизоном и др. — экстрагируются эфиром, хлороформом, четыреххлористым углеродом и т. д.

В качественном анализе экстракцию используют для разделения веществ и извлечения окрашенных в характерный цвет соединений.

Факторы, понижающие чувствительность реакций. Следует учитывать, что при изменении факторов, оказывающих существенное влияние

на реакции, чувствительность реакции может быть не только повышена, но и понижена.

Например, нагревание, способствующее увеличению скорости реакции, приводит к повышению растворимости осаждаемого соединения, в результате чего чувствительность реакции понижается.

Так, осаждение Na^+ с помощью антимоната калия $K[Sb(OH)_6]$ в виде $Na[Sb(OH)_6]$ лучше идет на холоду, так как растворимость $Na[Sb(OH)_6]$ при нагревании сильно увеличивается и осадок не выпадает.

Прибавление избытка реактива благоприятствует повышению чувствительности реакции, но иногда приводит к растворению осадка (вследствие образования комплексного иона) и чувствительность реакции уменьшается. Например, осаждение Hg^{2+} в виде красного кристаллического осадка HgI_2 при избытке добавляемого иодида приводит к растворению HgI_2 с образованием комплексного аниона:

$$Hg^{2+} + 2I^- \longrightarrow \downarrow HgI_2$$
$$HgI_2 + 2I^- \longrightarrow [HgI_4]^{2-}$$

Сильно влияет на чувствительность реакции pH среды. Многие реакции протекают в строго определенной среде, т. е. при определенных значениях pH. При несоблюдении этого условия реакции не происходят или протекают в нежелательном направлении.

Например, при окислении смеси, содержащей Cl^-, Br^- и I^-, перманганатом калия чувствительность реакции повышается по мере увеличения концентрации ионов водорода. При pH = 5 1 *М* раствор $KMnO_4$ окисляет только I^- до I_2, не оказывая действия на Br^- и Cl^-, при pH = 3 окисляется также Br^- до Br_2, а при pH $<$ 1 окисляется и Cl^- до Cl_2.

Поэтому, если нужно последовательно окислить указанные ионы, то следует придерживаться строго определенных значений pH среды. При несоблюдении этого условия реакция не пойдет совсем или сразу все ионы окислятся перманганатом.

§ 15. Маскировка и демаскировка ионов

Маскировка мешающих ионов. В процессе выполнения аналитических определений химики-аналитики часто встречаются с побочными реакциями, осложняющими ход анализа, когда одновременно с определяемым компонентом реактив взаимодействует с посторонними ионами, присутствующими в анализируемой смеси. Это может вызвать ряд нежелательных явлений: понижение чувствительности реакций (реактивов); осаждение наряду с основным осаждаемым веществом другого вещества, которое по ходу анализа должно остаться в растворе; частичное или полное растворение осаждаемого вещества; нежелательное изменение окраски раствора или осадка.

Влияние посторонних ионов подавляют применением комплексообразующих веществ, окислителей, восстановителей и др. Этот прием называют *маскировкой мешающих ионов.*

В качестве маскирующих неорганических веществ применяют цианиды, роданиды, фториды, фосфаты и тиосульфаты щелочных металлов и аммония. Известна также группа органических веществ, называемых *маскирующими комплексообразующими веществами.* К ним относятся аскорбиновая, винная, лимонная, щавелевая, салициловая кислоты и их соли, а также комплексоны, тиомочевина, этилендиамин,

диэтилдитиокарбамат, ацетилацетон, унитиол (2,3-димеркаптопропансульфонат натрия) и др.

Приемы маскировки широко используют в химическом анализе.

При взаимодействии Co^{2+} с роданидом аммония появляется интенсивно синее окрашивание:

$$Co^{2+} + 4SCN^- \rightleftarrows [Co(SCN)_4]^{2-}$$

Железо(III) мешает реакции вследствие образования роданидов железа, окрашенных в кроваво-красный цвет, поэтому синее окрашивание, вызываемое кобальтом, становится незаметным. С целью маскировки Fe^{3+} к исследуемому раствору добавляют фториды, фосфаты, оксалаты и т. п., образующие с ионами железа(III) в сильнокислой среде устойчивые комплексные анионы: FeF_6^{3-}, $Fe(PO_4)_2^{3-}$, $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ и т. п., не мешающие открытию Co^{2+}.

Вредное влияние Fe^{3+} можно также предотвратить путем восстановления их до Fe^{2+} действием восстановителей, например $SnCl_2$. Железо(II) не реагирует с роданидом и поэтому не мешает обнаружению Co^{2+}-ионов.

Другим примером может служить применение маскирующих веществ при открытии Ti^{IV} в присутствии Fe^{3+}. При взаимодействии Ti^{IV} в кислом растворе с перекисью водорода появляется характерное оранжево-желтое окрашивание.

Реакции мешают Fe^{3+}, CrO_4^{2-}, VO_3^- и другие ионы. Для устранения их влияния Fe^{3+} маскируют с помощью H_3PO_4, которая с Fe^{3+}-ионами образует комплексные анионы $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$. Соединения хрома, окрашенные в синий цвет извлекают эфиром. Надванадиевую кислоту, окрашенную в оранжево-красный цвет, восстанавливают в бесцветное соединение при помощи восстановителей.

Для обнаружения Cd^{2+} ионов в виде CdS в присутствии Cu^{2+} ионов, мешающих открытию Cd^{2+}, ионы меди маскируют цианидом калия или тиомочевиной, с которыми ионы меди образуют прочные комплексные соединения, не разлагаемые сероводородом.

Другими примерами маскировки путем связывания мешающих ионов в комплекс могут служить следующие реакции:

ионов Ge^{IV}, Al^{3+}, Be^{2+} и т. п.:

$$Al^{3+} + 6F^- \longrightarrow \mathbf{[AlF_6]^{3-}}$$

ионов Ag^+, Co^{2+}, Co^{3+}, Hg^{2+} и т. п.:

$$Ag^+ + 2CN^- \longrightarrow \mathbf{[Ag(CN)_2]^-}$$

катионов щелочноземельных металлов:

$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow 2H^+ + \mathbf{MgY^{2-}}$$

(H_2Y^{2-} — принятое в аналитической практике обозначение иона ЭДТА).

Следует отметить, что успешная маскировка зависит от многих факторов; одним из важнейших факторов является pH раствора.

Демаскировка замаскированных ионов. Очень часто замаскированные ионы выделяют в раствор в свободном (точнее, в гидратированном) состоянии, прибегая к различным методам. Одним из таких методов является действие на замаскированный ион реагентом, образующим с лигандами комплексного иона более прочный комплекс, осадок, слабый электролит и т. п.

Процесс, обратный маскировке — разложение комплексного иона с образованием ионов, несвязанных в комплекс, называют демаскировкой. Демаскировка, как и маскировка ионов, широко применяется в аналитической практике в качественном и количественном анализе.

Примерами демаскировки могут служить следующие реакции:

ионов никеля

$$2Ag^+ + [Ni(CN)_4]^{2-} \longrightarrow \mathbf{2[Ag(CN)_2]^-} + Ni^{2+}$$

ионов железа(III)

$$3Hg^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow \mathbf{3Hg(CN)_2} + Fe^{2+}$$

ионов цинка

$$Zn(CN)_4^{2-} + 4CH_2O \xrightarrow[\text{формальдегид}]{} Zn^{2+} + 4CH_2\begin{matrix}O^-\\ \diagdown\\ \diagup\\ CN\end{matrix}$$

ионов бериллия

$$[BeF_4]^{2-} + 2Ba^{2+} \longrightarrow Be^{2+} + \downarrow 2BaF_2$$

ионов титана

$$3Be^{2+} + 2[TiF_6]^{2-} \longrightarrow 3[BeF_4]^{2-} + 2Ti^{IV}$$

§ 16. Определение pH среды

При качественном анализе, как уже указывалось выше, большое значение имеет pH исследуемого раствора. Методы определения концентрации ионов водорода, или pH, разнообразны и достаточно точны.

Для быстрого и точного определения pH применяют pH-метры лабораторного типа, предназначенные для измерения pH водных растворов неорганических и органических солей, кислот и оснований, если активная концентрация ионов водорода в них находится в пределах от 10^{-1} до 10^{-10} моль/л (pH от 1 до 10). Действие прибора основано на измерении развиваемой электродной парой (датчиком) электродвижущей силы (э. д. с.), которая зависит от pH исследуемого раствора. Наиболее точные методы определения pH ввиду их сложности малопригодны для повседневных студенческих работ в лаборатории качественного анализа. Одним из более простых и наиболее часто применяемым методом является колориметрический метод определения pH. Этот метод основан на применении реактивов, изменяющих свою окраску в зависимости от концентрации ионов водорода. Такие реактивы получили название *индикаторов.*

Для определения pH исследуемого раствора в него добавляют индикатор и сравнивают появившуюся окраску с окраской, полученной от прибавления того же индикатора к буферным растворам-эталонам с известными, незначительно отличающимися друг от друга значениями pH. Концентрация ионов водорода исследуемого раствора соответствует значению pH одинаково окрашенного эталона.

Буферные растворы и индикаторы подбирают так, чтобы они охватывали значения pH от 0,5 до 14.

Колориметрическое определение pH применяют в тех случаях, когда химическая реакция должна протекать при строго определенных значениях pH. Колориметрический метод определения pH не пригоден для определения pH мутных и окрашенных растворов.

Можно определять pH более грубо, пользуясь последовательно несколькими индикаторами, изменяющими свою окраску при различных значениях pH.

В учебных лабораториях качественного анализа для определения pH раствора последовательно применяют пять индикаторов:

метиловый оранжевый (pH = 3,1—4,4, красный — желтый);

метиловый красный (pH = 4,4—6,2, красный — желтый);

лакмус (pH = 6—7, красный — синий);

феноловый красный (pH = 6,8—8, желтый — красный);

фенолфталеин (pH = 8,0—10, бесцветный — красный).

Применяют также следующие индикаторы:

метиловый фиолетовый (1-й переход: pH = 0,13—0,5, желтый — зеленый; 2-й переход: pH = 1,0—1,5, зеленый — синий; 3-й переход: pH = 2,0—3,0, синий — фиолетовый);

тимоловый синий (1-й переход: pH = 1,2—2,8, красный — желтый; 2-й переход: pH = 8,0—9,6, желтый — синий);

цитрамин (pH = 11,0—13,0, бесцветный — оранжевый).

Чаще всего пользуются лишь тремя индикаторами — метиловым оранжевым, лакмусом и фенолфталеином.

Для определения pH среды к отдельным пробам исследуемого раствора последовательно прибавляют по 1—2 капли каждого из указанных индикаторов. По изменению окраски индикатора судят о приблизительном значении pH.

Допустим, что при добавлении к испытуемому раствору появилась следующая окраска индикаторов: метиловый оранжевый — пожелтел; метиловый красный — покраснел; лакмус — покраснел; феноловый красный — пожелтел; фенолфталеин — остался бесцветным. На основании этих наблюдений можно сделать вывод: реакция раствора кислая (лакмус покраснел). Так как от прибавления к раствору метиловый оранжевый пожелтел, следовательно, pH $\geqslant$ 4,4 (при pH $<$ 4,4 метиловый оранжевый имел бы оранжевый или красный цвет). От прибавления к раствору метиловый красный покраснел, следовательно, pH среды соответствует интервалу значений 4,4—6,2.

В данном случае судить о значении pH можно, не прибавляя всех пяти индикаторов. Достаточно было прибавить лишь два индикатора — метиловый оранжевый и метиловый красный.

В настоящее время часто применяют универсальный индикатор или универсальную индикаторную бумагу, по изменению окраски которых сразу определяют pH.

Универсальные индикаторы представляют собой смеси обычных индикаторов. Составы универсальных индикаторов приводятся в справочниках.

§ 17. Регулирование pH среды в процессе аналитических определений

Поддержание pH исследуемого раствора в точно определенных пределах в процессе проведения аналитических реакций является важнейшим условием успешного их осуществления.

Необходимо твердо усвоить правило: *почти всякая аналитическая реакция в водном растворе протекает лишь при определенных значениях* pH *раствора.*

Однако некоторые аналитические реакции протекают в более или менее широком диапазоне значений pH раствора (например, осаждение $BaSO_4$).

Изменение pH раствора приводит к грубым ошибкам анализа и вынуждает экспериментатора проверять опыты.

При значениях pH раствора, отличающихся от требуемых, реакции практически не доходят до конца, идут в нежелательных направлениях, сопровождаются образованием продуктов, мешающих нормальному ходу анализа, или не протекают совсем.

Поясним это на примере хорошо известных реакций обнаружения ионов железа(III), открываемых при помощи $K_4[Fe(CN)_6]$ и NH_4SCN, с которыми Fe^{3+} реагирует с образованием соответственно темно-синего осадка берлинской лазури и кроваво-красного роданида железа. Эти реакции необходимо проводить в кислой среде (т. е. при pH $<$ 7). При несоблюдении этого условия Fe^{3+} уже в нейтральной среде, а в щелочной среде в особенности, образует красно-бурый осадок $Fe(OH)_3$; наличие свободной щелочи не только ведет к образованию осадка гидроокиси железа, но и к разложению берлинской лазури и роданида железа. Поэтому результаты обнаружения ионов железа оказываются ненадежными.

Регулирование pH в кислом растворе. Если среда исследуемого раствора кислая, а требуется довести ее до нейтральной или щелочной,

то к нему по каплям прибавляют раствор едкого кали, едкого натра, аммиака, карбоната натрия, карбоната калия, ацетата натрия или других солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями. Можно также добавить соответствующие определенным значениям pH буферные смеси. Если среда исследуемого раствора очень кислая, то раствор предварительно нейтрализуют сильным основанием, а затем прибавляют к нему буферную смесь.

Указанные операции проводят в присутствии соответствующих индикаторов. Выбор прибавляемого основания или буферной смеси должен быть согласован с последующими аналитическими операциями. Так, в случае последующего аналитического определения Na^+ нельзя применять для нейтрализации растворы NaOH, Na_2CO_3, CH_3COONa или буферные смеси, содержащие Na^+, и т. д.

Обычно применяют основания или буферные смеси, не мешающие дальнейшему анализу и не усложняющие последующие операции.

Особым случаем регулирования pH среды является поддержание pH раствора равным 0,5 в процессе осаждения сероводородом сульфидов и тиоангидридов IV аналитической группы (см. гл. VII, § 20). В этом случае проверка значения pH осуществляется с помощью индикатора метилового фиолетового и соответствующего эталонного раствора («свидетеля»).

Регулирование pH среды в щелочном растворе. Если среда исследуемого раствора щелочная, а требуется довести ее до нейтральной или кислой, то к раствору по каплям прибавляют хлористоводородную, азотную, уксусную кислоты, хлорид аммония, нитрат аммония или другие соли, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами, или соответствующие определенным значениям pH буферные растворы. Если раствор сильно щелочной, его предварительно нейтрализуют сильными кислотами, а затем прибавляют к нему буферный раствор.

В. РЕАКТИВЫ

§ 18. Понятие о химических реактивах

Исследуемые вещества химики-аналитики подвергают воздействию других веществ, состав которых известен.

Вещества, вызывающие химические превращения исследуемых веществ с образованием новых соединений, отличающихся характерными свойствами, называют *химическими реактивами.* В настоящее время синтезировано очень большое число химических реактивов.

Значение химических реактивов. Химические реактивы широко применяются для всех видов химического анализа. Химические реактивы в руках химика-аналитика являются средством исследования не только химического состава, но и строения анализируемых соединений.

Классификация химических реактивов. В зависимости от состава реактивы могут быть неорганическими и органическими.

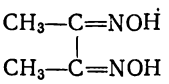
По степени чистоты реактивы делят на «химически чистые» (х. ч.), «чистые для анализа» (ч. д. а.), «чистые» (ч.) и «технические», применяемые в лабораториях и на производстве. Для подавляющего большинства анализов, проводимых в аналитических лабораториях, вполне пригодны реактивы «чистые для анализа». Наименьшее количество примесей содержится в реактивах марки «х. ч.», применяемых для точных аналитических работ и специальных целей.

Абсолютно чистых реактивов не существует, но содержание в них примесей может быть настолько ничтожным, что практически оно не отражается на аналитических определениях. Работа с сильно загрязненными реактивами может привести к совершенно искаженным результатам анализа.

Понятия «ч. д. а.», «х. ч.» и т. п. довольно относительные. В одних случаях (применительно для одних целей) «сильно загрязненные реактивы» оказываются вполне удовлетворяющими предъявляемым требованиям. В других случаях (применительно для других целей) даже реактивы марки «х. ч.» оказываются неудовлетворительными. Дело в том, что для анализа сверхчистых веществ, применяемых в атомной и полупроводниковой технике, или при решении проблем создания генераторов микроволн и светового излучения, счетно-решающих устройств и т. п., требуются и реактивы сверхвысокой чистоты, без которых невозможно решать актуальнейшие проблемы современной науки и новой техники.

Насколько эти требования высоки можно судить по тому, что и работа с такими сверхчистыми веществами должна проводиться в специализированных помещениях, снабжаемых абсолютно чистым воздухом, свободным от примесей посторонних веществ и в том числе микропримесей, со специальным лабораторным оборудованием, особой тарой для хранения реактивов (обычная стеклянная посуда в этом случае непригодна) и т. д. Отсутствие в лабораторных помещениях, где производятся работы с сверхчистыми веществами, надлежащей «сверхчистоты», ведет к загрязнению как самих анализируемых объектов, так и применяемых для них особо чистых реактивов. Вследствие чего совершенно искажаются данные результатов анализа, имеющие огромное значение для производства и применения особо чистых материалов.

Некоторые реактивы известны в аналитической практике по имени их авторов. Например, реактив Л. А. Чугаева на ионы никеля — диметилглиоксим:



Реактив Несслера, представляющий собой щелочной раствор тетраиодомеркуриата калия $K_2[HgI_4]$ и др.

Реактивы, применяемые в аналитических лабораториях, подразделяют на *специфические*, *избирательные*, или *селективные*, и *групповые*.

Специфические реактивы предназначаются для обнаружения искомых ионов в присутствии других ионов. Например, $K_4Fe(CN)_6$ является специфическим реактивом на железо(III), с которым он образует синий осадок берлинской лазури; $K_3[Fe(CN)_6]$ является специфическим реактивом на железо(II), реагируя с которым, он образует синий осадок турнбулевой сини; диметилглиоксим (реактив Л. А. Чугаева) является наиболее специфическим реактивом на ионы никеля и образует с Ni^{2+} в аммиачной среде кристаллический осадок диметилглиоксимата никеля розово-красного цвета.

Избирательные, или селективные, реактивы реагируют с ограниченным числом индивидуальных ионов, иногда принадлежащих к разным группам.

Особое значение в аналитической практике имеют *избирательные* (*селективные*) *растворители,* представляющие собой преимущественно жидкие органические соединения, растворяющие (или извлекающие) один или несколько компонентов из сложной смеси веществ.

Групповые реактивы реагируют с целой группой ионов.

Требования, предъявляемые к реактивам. Ценность и практическое значение аналитических реактивов определяется рядом требований,

предъявляемых к ним. К числу этих требований относятся главным образом чистота, чувствительность и специфичность. При пользовании загрязненными реактивами, содержащими вредные примеси (или определяемые ионы), получаются неверные результаты. Поэтому реактивы должны быть прежде всего чистыми.

Предельное содержание допустимых примесей в реактивах регламентируется техническими требованиями, приводимыми в ГОСТ или ТУ (т. е. в государственных стандартах или в технических условиях). Следует, однако, иметь в виду, что реактивы марки ч. д. а. или х. ч. не всегда требуются для проведения аналитической реакции. В исходном реактиве обычно недопустимо присутствие только таких примесей, которые затрудняют ход анализа или искажают его результаты. Во всех остальных случаях посторонние примеси не имеют значения.

§ 19. Концентрация применяемых реактивов

В лаборатории аналитической химии пользуются растворами реактивов определенной концентрации; для приготовления растворов реактивов требуемые соединения растворяют в дистиллированной воде или другом растворителе.

Если вещество растворимо в воде, но при стоянии его водных растворов появляется муть или осадок, образующиеся в результате гидролиза растворенного вещества, то к водному раствору прибавляют соответствующую кислоту (к хлоридам — HCl, к нитратам — HNO_3 и т. д.).

Нерастворимые в воде соединения растворяют в кислотах. Некоторые реактивы, особенно органические, в воде не растворяются и для их растворения применяют органические растворители (спирт, ацетон и др.).

Концентрацию растворов реактивов обычно выражают в единицах и долях нормальности или молярности. Например, в качественном анализе чаще всего пользуются 6 н. и 2 н. растворами кислот и щелочей.

Учебные растворы, предназначенные для обнаружения в них катионов, готовят растворением в дистиллированной воде химически чистых солей соответствующих элементов, преимущественно солей азотной кислоты (нитратов) или солей хлористоводородной кислоты (хлоридов). Учебные растворы, предназначенные для обнаружения анионов, готовят растворением в дистиллированной воде химически чистых солей щелочных металлов соответствующих кислот. Концентрацию учебных растворов солей выражают числом граммов или миллиграммов катиона или аниона в 1 мл раствора. Обычно работают с растворами, содержащими 0,01 г/мл (или 10 мг/мл) иона.

§ 20. Техника пользования реактивами

В лабораториях качественного анализа различают реактивы индивидуального и общего пользования. Набор реактивов индивидуального пользования хранят в штативах, реактивы общего пользования — на полках или в открытых шкафах лаборатории. Растворы реактивов хранят в узкогорлых склянках со стеклянными или иными пробками. Растворы реактивов, которые приходится добавлять в небольших количествах, хранят в капельницах. Твердые сыпучие реагенты хранят в широкогорлых банках.

В зависимости от задания и свойств исследуемых веществ пользуются реактивами в жидком, твердом или газообразном состоянии;

водными растворами реактивов или реактивами, растворенными в органических растворителях.

При работе с реактивами необходимо строго соблюдать правила пользования ими.

Жидкие реактивы следует применять определенной концентрации, вносить в исследуемый раствор по каплям, избегая их непроизводительного расхода. Необходимо помнить, что приливание большого избытка реактива (к чему очень часто прибегают начинающие работать в аналитической лаборатории), не вызываемого необходимостью, искажает результаты анализа. Реактивную склянку после употребления реактива нужно немедленно возвращать на предназначенное для нее место. *Взятую из реактивной склянки и неиспользованную часть реактива ни в коем случае нельзя сливать обратно во избежание загрязнения реактива.* Несоблюдение этого правила приводит к порче реактива.

Твердые реактивы необходимо применять в мелко измельченном виде и вводить их в анализируемый раствор шпателем или ложечкой.

Во время работы в лаборатории следует соблюдать особую аккуратность, необходимо защищать растворы реактивов от всяческих загрязнений. Для этого склянки с реактивами закрывают пробками или снабжают их специально приспособленными пипетками и сифонами. Реактивную склянку берут правой рукой, повернув этикеткой к себе, а пробку вынимают и кладут на стол так, чтобы часть, входящая в склянку, не соприкасалась с поверхностью стола во избежание внесения загрязнений. После взятия реактива склянку немедленно закрывают пробкой и ставят на прежнее место. При пользовании пипетками реактивные сосуды оставляют на месте. Нельзя прикасаться кончиком пипетки к пробирке или к поверхности предметного стекла, где обычно проводят реакции. Реактивную пипетку, чтобы не загрязнить реактив, нельзя класть на стол.

Г. ПОСУДА И ПРИБОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

§ 21. Химическая посуда

Оборудование рабочего места. Помимо общего оборудования, имеющегося в лаборатории качественного анализа, на каждом рабочем месте студента должны быть: газовая горелка, металлический штатив, штатив для пробирок, асбестированная сетка, держатель для пробирок, ерши для мытья посуды. Кроме того, на рабочем месте должен находиться штатив с набором реактивов, маленькая коническая колба или химический стакан, стеклянная воронка, капиллярные пипетки со штативом, часовое стекло, фарфоровая пластинка, фарфоровая чашка или тигель, промывалка, стеклянная палочка, воронка для ускоренного микрофильтрования и т. п.

Посуда, применяемая в лаборатории качественного анализа. Чаще всего в лаборатории качественного анализа применяют цилиндрические или конические пробирки.

Нагревать растворы в цилиндрических пробирках можно на голом огне. Конические пробирки нагревать на голом огне нельзя; их применяют при полумикрохимическом методе анализа и нагревают на маленькой водяной бане.

При работе с большими количествами осадков их отфильтровывают от раствора через бумажный фильтр, вложенный в стеклянную воронку. Размеры фильтра определяют по количеству осадка, а не по объему фильтруемой жидкости. Край фильтра должен быть на 5 мм ниже края воронки. Если угол конуса воронки равен 60°, то фильтр плотно прилегает к стенкам воронки. В противном случае между воронкой и фильтром образуются воздушные зазоры и фильтрование замедляется. Иногда применяют специальные фильтры, дно которых выполнено из спекшегося пористого стекла.

При работе с малыми количествами вещества лучше отделять осадки на центрифуге, а раствор над осадком удалять специальными пипетками. Чистые пипетки хранят в стеклянных штативах.

Для проведения цветных капельных реакций пользуются специальными фарфоровыми пластинками с углублениями.

Для перемешивания и сливания растворов на фильтр пользуются стеклянными палочками с оплавленными концами.

Применяемая посуда должна быть чистой. Для этого ее моют водой, кислотами, щелочами или хромовой смесью ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$). Однако следует помнить, что само стекло выщелачивается водой, сильно разрушается щелочами, а также подвержено действию других химически активных веществ.

§ 22. Приборы

Лаборатории качественного анализа оснащены относительно простыми приборами. Из нагревательных приборов в лаборатории пользуются спиртовыми и газовыми горелками, электрическими плитками, песочными и водяными банями (простыми и электрическими).

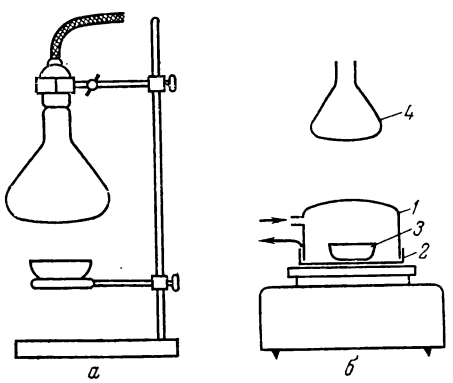


Рис. 12. Инфракрасная лампа (*а*) и схема закрытой установки для выпаривания (*б*):
1—колпак; *2*—чашка Петри; *3*—платиновая чашка; *4*—инфракрасная лампа.
В колпак поступает воздух, отфильтрованный от пыли.

Более удобно и безопасно пользоваться электронагревательными приборами, особенно в тех случаях, когда применение горелок сопряжено с возможностью взрыва или пожара, например при работах с летучими и легко воспламеняющимися веществами.

За последнее время в лабораторной практике все большее применение находят инфракрасные лампы ЗС-5 мощностью 250—500 Вт (рис. 12). Лампы такого рода используются для испарения жидкостей из растворов и высушивания твердых веществ.

Водяные, песочные и воздушные бани применяют в тех случаях, когда необходимо избежать прямого обогрева сосудов, в которых протекают химические реакции.

Для отделения осадков от растворов в качественном анализе часто пользуются центрифугами. Отделение осадка в центрифугах основано на действии центробежной силы, возникающей при вращении пробирок, установленных в приборе. При работе с центрифугой требуется соблюдать правила и меры предосторожности.

В лабораториях пользуются как ручными, так и электрическими центрифугами. В специальные гильзы вставляют небольшие конические пробирки с анализируемой жидкостью. Затем закрывают крышку электрической центрифуги и включают мотор. Через 3—5 мин мотор центрифуги останавливают; центрифугат отделяют от осадка при помощи капиллярных пипеток, как это показано на рис. 13.

Для промывания осадков пользуются промывалками.

Для ускоренного отделения осадков от растворов, особенно в тех случаях, когда обычное фильтрование протекает очень медленно, применяют фильтрование под вакуумом.

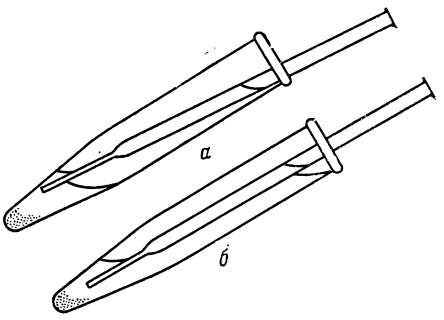


Рис. 13. Отделение центрифугата от осадка:
а — правильно; *б* — неправильно.

Одним из наиболее сложных приборов, применяемых в качественном анализе, является микроскоп. Короткофокусные микроскопы позволяют достигать увеличения в 80—100 раз.

Д. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ГРУППЫ

§ 23. Дробный и систематический анализ

Дробный анализ. Для обнаружения индивидуальных ионов, как было показано выше, берут отдельную порцию исследуемого раствора и приливают к нему при определенных условиях реактив, специфически реагирующий с обнаруживаемыми ионами. Применяя специфические реакции и используя отдельные порции исходного раствора, можно обнаружить ограниченное число ионов, так как для открытия отдельных ионов не всегда удается подобрать специальный реактив, который дает характерный осадок или окрашивание только с определяемыми ионами. Задача значительно затрудняется в присутствии посторонних ионов, которые могут давать аналогичные продукты реакции или вызывать другие затруднения в процессе анализа. Особенно усложняется анализ в тех случаях, когда концентрация посторонних ионов значительно превышает концентрацию обнаруживаемых ионов. Поэтому очень часто при анализе сложных смесей из отдельных порций исследуемого раствора предварительно выделяют искомые ионы, а затем с помощью характерных реакций доказывают их присутствие.

Метод анализа, основанный на применении реакций, при помощи которых можно в любой последовательности обнаружить искомые ионы в отдельных порциях исходного раствора, не прибегая к определенной схеме систематического хода обнаружения ионов, называют *дробным анализом.*

Метод дробного анализа детально разработан Н. А. Тананаевым. Метод заключается в том, что отдельные небольшие пробы исследуемого раствора обрабатывают такими реактивами (или смесями нескольких реактивов), чтобы устранить влияние всех ионов, мешающих открытию искомых ионов. Например, осаждают мешающие ионы в виде малорастворимых осадков. Выпавший осадок отфильтровывают и в фильтрате открывают искомые ионы при помощи характерных

реакций. При этом порядок обнаружения катионов или анионов не имеет особого значения. При дробном методе анализа в первую очередь используют высокочувствительные специфические реактивы, позволяющие открывать данный ион в присутствии других. Такой метод не требует много времени и позволяет открывать те или иные ионы, минуя длительные операции последовательного отделения одних ионов от других. Дробный анализ дает возможность быстро определять ограниченное число (от одного до пяти) ионов, содержащихся в смеси, состав которой приблизительно известен. В этом случае нет необходимости в полном качественном анализе исследуемого образца, требуется лишь установить присутствие или отсутствие в нем определенных компонентов.

Пример 1. Ионы свинца легко обнаруживаются при действии на них раствора хромата калия. При этом выпадает желтый осадок хромата свинца:

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow PbCrO_4$$

Обнаружению ионов свинца мешают некоторые другие ионы (Ag^+, $[Hg_2]^{2+}$, Hg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}), также образующие малорастворимые осадки хроматов. Поэтому для устранения влияния мешающих ионов необходимо предварительно отделить ионы свинца. Это можно достигнуть двумя методами: систематическим и дробным.

При обнаружении ионов свинца дробным методом поступают следующим образом. Предварительно Pb^{2+}-ионы осаждают в виде сульфата действием разбавленной H_2SO_4. При этом вместе с сульфатом свинца в осадок выпадают сульфаты других элементов (Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, $[Hg_2]^{2+}$). Но сульфаты этих элементов не растворяются, а осадок $PbSO_4$ растворяется в растворе ацетата аммония с образованием основного ацетата свинца.

Нерастворимые сульфаты выделяют из раствора центрифугированием или фильтрованием. Затем к полученному центрифугату или раствору добавляют хромат калия. В присутствии ионов свинца выпадает $PbCrO_4$. Образование желтого осадка служит доказательством наличия в исследуемом растворе Pb^{2+}-ионов.

Пример 2. Для обнаружения K^+-ионов из общей пробы предварительно удаляют кипячением с Na_2CO_3 все мешающие ионы (в том числе и NH_4^+), затем подкисляют фильтрат уксусной кислотой и добавляют $Na_3[Co(NO_2)_6]$, признаком присутствия K^+-ионов является образование желтого кристаллического осадка $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. Обнаружить K^+-ионы можно также реакцией с $Na[B(C_6H_5)_4]$ — образование белого кристаллического осадка $K[B(C_6H_5)_4]$, нерастворимого в минеральных кислотах (см. гл. IV, § 14).

Пример 3. Примером дробного анализа может служить также аналогичный метод обнаружения Na^+-ионов из общей пробы при помощи $K[Sb(OH)_6]$ — образование белого кристаллического осадка $Na[Sb(OH)_6]$, а также при помощи уранилацетата $(CH_3COO)_2UO_2$ — образование характерных зеленовато-желтых кристаллов $CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2UO_2$ (см. гл. IV, § 14).

Систематический анализ. Полный анализ исследуемого объекта можно провести, соблюдая определенную последовательность обнаружения индивидуальных ионов. Такой метод называют *систематическим анализом.*

При выполнении систематического анализа из анализируемой смеси выделяют отдельные группы ионов. Поэтому для исследования берут одну большую пробу анализируемого раствора.

Разделение ионов на группы выполняют в определенной последовательности. Для этого используют сходство или различия свойств ионов в отношении действия групповых реактивов. Группы ионов подразделяют на подгруппы, а затем в пределах данной подгруппы разделяют индивидуальные ионы и обнаруживают их при помощи характерных реакций.

Другими словами, при систематическом ходе анализа прибегают к обнаружению индивидуальных ионов после того, как все другие

ионы, реагирующие с избранным реактивом, будут отделены от них действием групповых реактивов.

Для разделения ионов на группы применяют различные методы:

1) осаждение ионов в виде малорастворимых соединений;

2) восстановление ионов металлами в соответствии с их нормальными окислительно-восстановительными потенциалами;

3) избирательную адсорбцию ионов и другие методы.

§ 24. Аналитическая классификация катионов

Аналитические группы. В качественном анализе неорганических веществ преимущественно исследуют растворы солей, кислот и оснований, которые в водных растворах находятся в диссоциированном состоянии. Поэтому *химический анализ водных растворов электролитов сводится к открытию отдельных ионов (катионов и анионов), а не элементов или их соединений.*

Для удобства обнаружения ионы делят на аналитические группы. Классификация катионов и анионов по аналитическим группам основана на отношении ионов к действию реактивов, на сходстве и различии растворимости некоторых образуемых ими соединений и на других признаках.

Принятая классификация катионов. В данной книге принята классификация катионов на пять аналитических групп, основанная на применении следующих групповых реактивов: хлористоводородной (соляной) кислоты, сероводорода, сульфида аммония и карбоната аммония, прибавляемых к анализируемой смеси катионов в определенной (как указано выше) последовательности. Основные черты этой классификации были приняты еще Н. А. Меншуткиным.

I аналитическая группа катионов: NH_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, Li^+, Na^+, Mg^{2+}. *К I аналитической группе относятся катионы, не имеющие общего (группового) реактива,* способного одновременно осадить все катионы этой группы при совместном их присутствии.

Она подразделяется на две подгруппы:

1-я подгруппа: NH_4^+, K^+, Rb^+, $Cs^+(Fr^+)$ — осаждаются следующими групповыми реактивами: $Na_3[Co(NO_2)_6]$ в виде $Kt_2Na[Co(NO_2)_6]$ и $NaHC_4H_4O_6$ в виде $KtHC_4H_4O_6$.

2-я подгруппа: Li^+, Na^+, Mg^{2+} — группового реактива не имеют.

II аналитическая группа катионов: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}. *К второй аналитической группе относятся катионы, осаждаемые общим (групповым) реактивом* $(NH_4)_2CO_3$ *в виде нерастворимых в воде карбонатов* $KtCO_3$. Катионы II группы, в отличие от катионов III, IV и V аналитических групп, не осаждаются сульфидом аммония или сероводородом в виде сульфидов.

III аналитическая группа катионов: Be^{2+}, Al^{3+}, Ti^{IV}, Cr^{3+}, Zr^{IV}, UO_2^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} (Ga^{3+}, In^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Hf^{IV}, Ac^{3+}, Th^{IV}).

К III аналитической группе катионов относят ионы, осаждаемые из нейтральных или щелочных растворов общим (групповым) реактивом $(NH_4)_2S$ *в виде нерастворимых в воде сульфидов и гидроокисей.* Она подразделяется на две подгруппы:

1-я подгруппа: Be^{2+}, Al^{3+}, Ti^{IV}, Cr^{3+}, Zr^{IV}, UO_2^{2+} (Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Hf^{IV}, Ac^{3+}, Th^{IV}) — осаждаются групповым реактивом $(NH_4)_2S$ в виде гидроокисей.

2-я подгруппа: Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} (Ga^{3+}, In^{3+}) — осаждаются групповым реактивом сульфидом аммония $(NH_4)_2S$ в виде сульфидов.

Катионы III аналитической группы, в отличие от катионов IV и V аналитических групп, не осаждаются сероводородом из хлористоводородного раствора в виде сульфидов.

IV аналитическая группа катионов: Hg^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Pd^{2+}, Tl^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{IV}, As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Ge^{IV}, Au^{3+}, Re^{VI}, Ir^{IV}, Pt^{IV}, V^{V}, W^{VI}, Mo^{VI}.

К IV аналитической группе катионов относят ионы, осаждаемые из кислого раствора общим (групповым) реактивом H_2S *в виде сульфидов и сернистых соединений.* Она подразделяется на две подгруппы:

1-я подгруппа: Hg^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Pd^{2+}, Tl^{3+}, сульфиды которых нерастворимы в многосернистом аммонии.

2-я подгруппа: Sn^{2+}, Sn^{IV}, As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Ge^{IV}, Au^{3+}, Re^{IV}, Ir^{IV}, Pt^{IV}, V^{V}, W^{VI}, Mo^{VI}, сернистые соединения которых растворимы в многосернистом аммонии.

Ионы IV аналитической группы в отличие от катионов V аналитической группы не осаждаются хлористоводородной кислотой в виде нерастворимых хлоридов.

V аналитическая группа катионов: Ag^{+}, Pb^{2+}, $[Hg_2]^{2+}$, Cu^{+}, Au^{+}, Tl^{+}, Pt^{2+}.

К V аналитической группе катионов относят ионы, осаждаемые общим (групповым) реактивом хлористоводородной кислотой в виде нерастворимых хлоридов. С нее обычно начинают анализ смеси катионов всех групп.

Указанное разделение катионов на пять аналитических групп дает возможность, действуя соответствующими реактивами [HCl, H_2S, $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2CO_3$] в определенном порядке, проводить систематический анализ сложных смесей катионов.

§ 25. Сводные таблицы действия реактивов на катионы и анионы

В курсе качественного анализа обнаружению отдельных ионов предшествует изучение действия различных реактивов на эти ионы, а также изучение свойств получаемых при этом соединении.



Н. А. Меншуткин (1842—1907).

В связи с этим Н. А. Меншуткин писал, что «*изучение свойств получаемых соединений, равно как правильное применение этих свойств к решению вопросов химического анализа весьма важно при занятиях аналитической химией*».

При проведении общих реакций изучают практические приемы открытия и разделения ионов данной группы и основные теоретические вопросы аналитических процессов, с которыми впервые приходится сталкиваться аналитику. При выполнении частных реакций изучают наиболее характерные из них согласно указанию преподавателя.

Для сравнения отдельных реакций обнаружения и отделения ионов рекомендуется

составлять таблицы, в которых следует отмечать результаты действия реактивов на ионы, получаемые при этом соединения, их формулы и характерные особенности, растворимость, цвет и т. п. Такая сводка действия реактивов на катионы I аналитической группы приведена в табл. 8 (см. гл. IV, § 12).

При составлении сводных таблиц проверяют действие одного реактива последовательно на все катионы изучаемой аналитической группы.

Е. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ИОНОВ

§ 26. Значение периодического закона в аналитической химии

Огромное значение в развитии аналитической химии имело открытие в 1869 г. Д. И. Менделеевым (1834—1907) периодического закона, оказавшего исключительно большое влияние на развитие всех областей химии, физики и других наук. Работы Д. И. Менделеева послужили прочным фундаментом, на который стала опираться теория аналитической химии. Начиная с этого периода, аналитическая химия стала формироваться в самостоятельную ветвь химической науки.

По положению элементов в периодической системе возможно предвидеть свойства этих элементов и образуемых ими ионов и отношение простых и сложных ионов к действию тех или иных химических реактивов. Зная положение элемента в периодическоей системе, можно предсказать максимальную положительную и отрицательную зарядность его ионов, тип образуемых этими элементами соединений и их свойства; характер электролитической диссоциации, растворимость в воде, кислотах и щелочах, окислительно-восстановительные свойства и т. п.

Изучение периодического закона развивает у начинающих аналитиков химическое мышление, приучает их к самостоятельной работе, облегчает понимание путей отыскания новых аналитических реакций, помогает обосновывать схемы анализа катионов и анионов и т. д.

§ 27. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева как классификация атомов по их строению

Существуют разные формы периодической системы, современная короткопериодная (восьмиклеточная) форма периодической системы, изданная в виде многоцветной таблицы издательством «Химия», является вариантом системы, предложенной Д. И. Менделеевым. По сравнению с прежним вариантом новая форма таблицы отличается некоторыми особенностями:

1. Таблица пополнилась вновь открытыми и полученными искусственным путем химическими элементами.

2. Прежняя нулевая группа элементов (благородные газы), которая предшествовала I группе (щелочных металлов) и стояла слева таблицы, теперь помещается справа под номером VIII.

3. Водород из первой группы отнесен к VII группе и в то же время оставлен в скобках в I группе. Это перемещение обусловлено тем, что аналогия в свойствах водорода и галогенов выражена более резко, чем между водородом и щелочными металлами.

4. Редкоземельные элементы (лантаноиды) и актиноиды [в том числе 11 элементов (93—103), синтезированных искусственным путем], которые не умещаются в короткопериодную таблицу, вынесены в две самостоятельные горизонтальные строчки.

5. Fe, Ru и Os составляют VIII B-подгруппу, а Co, Ni, Ph, Pd и Ir, Pt выведены за пределы VIII группы.

6. В восьмиклеточном варианте таблицы большие периоды, содержащие более восьми элементов, ломаются надвое и располагаются в виде двух строчек; вследствие этого разные типы *s*- и *d*-, *p*- и *d*-элементов подгрупп A (главных) и B (побочных), различающиеся по конфигурации электронных оболочек атомов, располагаются в одних и тех же группах.

При изучении аналитической химии по ряду причин и соображений удобнее пользоваться длиннопериодной формой периодической системы элементов Д. И. Менделеева, в которой наиболее полно раскрывается периодическое изменение химических свойств элементов в связи с периодическим повторением структуры электронной оболочки атомов.

Длиннопериодная форма периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Длиннопериодный (32-клеточный) вариант периодической системы (в самом длинном периоде — 32 элемента) содержит семь периодов (горизонтальных рядов): три малых и четыре больших, обозначаемых арабскими цифрами, и восемь групп (вертикальных колонок), обозначаемых римскими цифрами. Каждая группа состоит из двух подгрупп A (главная) и B (побочная).

Длиннопериодный вариант таблицы напечатан на форзаце книги.

Все периоды и группы в этой таблице ясно выделены; четко расположены *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы, характеризующиеся своеобразным электронным строением их атомов; все элементы разделены на подгруппы аналогов; определено положение и выявлены особенности семейства лантаноидов и актиноидов, гармонично вписываемых в периодическую систему.

Периоды представляют собой ряды химических элементов, в атомах которых последовательно заполняются электронами одинаковые числа квантовых слоев. Исключение составляет Pd (№ 46), у которого всего 4 квантовых слоя, хотя расположен он в периоде 5. Периоды содержат 2, 8, 8, 18, 18, 32 и 18 (в седьмом, незаконченном) элементов.



Д. И. Менделеев (1834—1907).

В атоме максимальное число электронов в *s*-состоянии равно 2, в *p* — 6, в *d* — 10, в *f* — 14.

Номер периода, в котором располагается данный элемент, совпадает со значением главного квантового числа внешнего квантового слоя, определяющего возможные значения уровней энергии атома.

Электронная структура невозбужденного атома определяется зарядом ядра. Согласно правилу Гунда, в данном подуровне относящиеся к нему электроны стремятся занять максимальное число свободных энергетических ячеек, т. е., другими словами, каждая орбиталь данного подуровня заполняется сначала одним, а затем вторым электроном.

У двух элементов первого периода заполняется K-слой; у элементов второго периода — L-слой: сначала заполняется орбиталь $2s$-подуровня, затем три орбитали $2p$-подуровня. Например, у азота (№ 7) следующее электронное строение: $1s^22s^22p^3$.

Начиная с кислорода, заполняются $2p$-орбитали вторым электроном. Например, неону (№ 10) отвечает такое распределение электронов: $1s^22s^22p^6$.

У элементов третьего периода заполняется M-слой: у натрия и магния заполняется $3s$-подуровень; у остальных элементов $3p$-подуровень. В качестве примера приведем электронное строение фосфора (№ 15): $1s^22s^22p^63s^23p^33d^0$.

Как видно из электронно-структурной формулы атома фосфора и атомов других элементов третьего периода, внешний слой заполняется не полностью, остаются свободными орбитали $3d$-подуровня.

У s-элементов четвертого периода (калия и кальция) заполняется $4s$-подуровень. Затем, начиная со скандия (№ 21), идет заполнение $3d$-подуровня, так как $3d$-состояние оказывается энергетически более выгодным, чем $4p$-состояние. После завершения построения $3d$- и $4s$-подуровней заполняется $4p$-подуровень внешнего слоя у шести последних элементов этого периода (Ga — Kr).

У элементов пятого периода происходит аналогичное заполнение электронами уровней и подуровней, как и в четвертом периоде. У рубидия и стронция $5s$-состояние оказывается более выгодным, чем $4d$-состояние, но начиная с Y (№ 39) идет заполнение $4d$-оболочек; $4f$-орбитали остаются свободными вплоть до церия (№ 58). Начиная с церия заполняются $4f$-орбитали (лантаноиды). Другая группа из 14 элементов (актиноидов) с достраивающимися $5f$-орбиталями располагается в периоде 7.

Таким образом: 1 период содержит два s-элемента (H — He);

2 и 3 периоды — по два s- (Li, Be и Na, Mg) и по шесть p-элементов (B — Ne и Al — Ar);

4 и 5 периоды — по два s- (K, Ca и Rb, Sr), по десять d- (Sc — Zn и Y — Cd) и по шесть p-элементов (Ga — Kr и In — Xe);

6 период — два s- (Cs, Ba), десять d- (La — Hg), четырнадцать f- (Ce — Lu) и шесть p-элементов (Tl — Rn);

7 период (не закончен) — два s- (Fr — Ra), два d- (Ac, Ku) и четырнадцать f-элементов (Th — Lr).

Все периоды начинаются с s-элементов (в атомах которых появляется первый s-электрон в новом квантовом слое), т. е. с водорода и щелочных металлов, и заканчиваются благородными газами, характеризующимися (за исключением He) наличием шести p-электронов и двух s-электронов на внешнем уровне (всего 8 электронов). Благородным газам предшествуют элементы, образующие типичные неметаллы (H, F, Cl, Br, I, At). Из сказанного следует, что по горизонтальным направлениям (периодам) расположены химические элементы, относящиеся к различным группам периодической системы. Следуя по горизонталям слева направо, можно наблюдать постепенное ослабление металлических и усиление неметаллических свойств элементов. Появление же элементов, образующих благородные газы, служит указанием границы, разделяющей один период от другого.

Группы представляют собой вертикальные колонки элементов-аналогов, объединяемых по признаку химического сходства и отличающихся закономерной периодически повторяющейся сходной электронной структурой их атомов. Они обозначаются римскими цифрами и

буквами А и В. Число групп (восемь) определяется максимально возможным числом внешних электронов. Буквой А обозначают элементы, в атомах которых происходит заполнение в *s*- и *p*-подуровнях внешнего слоя, т. е. *s*- и *p*-элементы. Буквой В — элементы, в атомах которых происходит заполнение в *d*-подуровне, т. е. *d*-элементы.

Положение в подгруппах А *s*- и *p*-элементов обусловливается общим числом электронов внешнего слоя. Например, калий (№ 19): $\overline{|K|L|}\,3s^23p^63d^04s$, фосфор (№ 15): $\overline{|K|L|}\,3s^23p^3$ и аргон (№ 18): $\overline{|K|L|}\,3s^23p^6$, имеющие на внешнем слое соответственно 1, 5 и 8 электронов, относящихся к IA, VA и VIIIA подгруппам I, V и VIII групп.

Положение в подгруппах В *d*-элементов обусловливается общим числом электронов во внешнем слое и *d*-электронов в предвнешнем слое. Например, титан (№ 22): $\overline{|K|L|}3s^23p^63d^24s^2$ и марганец (№ 25); $\overline{|K|L|}3s^23p^63d^54s^2$, имеющие соответственно 4 и 7 электронов в этих слоях, относятся к IVB и VIIB подгруппам IV и VII групп.

Таким образом, по вертикальным колонкам расположены родственные химические элементы (аналоги), характеризующиеся аналогичными химическими свойствами: в IA — атомы щелочных металлов, во IIA — атомы щелочноземельных металлов и т. д. По вертикальным направлениям сверху вниз, в особенности в подгруппах А, происходит нарастание металлических свойств. В то же время по вертикальным направлениям снизу вверх, в особенности в последних подгруппах А, наблюдается нарастание неметаллических свойств элементов.

§ 28. Зависимость некоторых химико-аналитических свойств элементов от положения их в периодической системе Д. И. Менделеева

1. Наиболее четко периодичность химических свойств элементов проявляется в образовании ими определенных химических соединений. Состав соединений обусловливается степенью окисления элементов, образующих эти соединения. Положительная и отрицательная степень окисления элемента, как известно, определяется его положением в периодической системе Д. И. Менделеева.

С известным допущением можно принять, что:

а) в соединениях с неметаллами ионы водорода можно рассматривать как однозарядные положительные ионы, т. е. как ионы со степенью окисления +I. В гидридах (например, CaH_2) ионы водорода несут по одному отрицательному заряду;

б) ионы кислорода в соединениях с металлами и неметаллами можно рассматривать как двузарядные отрицательные ионы (за исключением особых случаев соединений, например с фтором, OF_2); т. е. как ионы со степенью окисления — II;

в) максимальная степень окисления элемента определяется номером группы периодической системы. Встречаются и отступления от этого правила. Например, элементы подгруппы IB, у атомов которых предпоследний электронный слой является восемнадцатиэлектронным $ns^2\,np^6\,nd^{10}(n+1)s$, проявляют не только степень окисления +I, но и +II, и +III, например Cu^{I}, Cu^{II}, Cu^{III}, Ag^{I}, Ag^{II}, Au^{I}, Au^{III}. Это объясняется тем, что элементы данной подгруппы относятся к *d*-элементам, *d*-электроны которых связаны менее прочно с ядром, чем *s*- и *p*-электроны предпоследних слоев электронных оболочек атомов элементов

подгруппы IA (Li — Fr). Поэтому они способны терять не только по одному, но и по два, и по три электрона (исключение составляет также фтор, его характерная степень окисления — I);

г) металлы не дают соединений, в которые они входили бы в виде отрицательно заряженных ионов; неметаллы образуют соединения, в которые они входят в виде отрицательных ионов, причем максимальная отрицательная степень окисления их равна: 8 минус номер группы периодической системы, в которую входит данный элемент. Например, максимальная отрицательная степень окисления хлора и серы соответственно равны: 8 — 7 = 1; 8 — 6 = 2;

д) помимо соединений с максимальной положительной или отрицательной степенью окисления встречается много соединений с промежуточной степенью окисления элементов. Например, для элементов подгруппы VA (N, P, As, Sb, Bi), для которых внешний электронный слой имеет ns^2np^3-строение, известны соединения, отвечающие различным степеням окисления, например, — III, +III, +V и т. п.; для Mn, относящегося к d-элементам и характеризующемуся следующей электронной конфигурацией $\overline{|K|L|}3s^23p^63d^54s^2$, известны соединения, характеризующиеся положительной, I, II, III, IV, V, VI, VII степенью окисления.

2. Периодичность химических свойств ясно проявляется и в отношении кислотно-основных функций, образуемых элементами гидроокисей и водородистых соединений:

а) основные свойства гидроокисей увеличиваются по мере увеличения электроположительного характера образующих их элементов. Наиболее сильными основаниями являются гидроокиси наиболее электроположительных элементов (т. е. элементов I и II главных групп). В главных подгруппах электроположительный характер элементов убывает по мере увеличения номера группы. В пределах одной главной подгруппы электроположительный характер усиливается с увеличением порядковых номеров (т. е. по мере увеличения радиусов ионов).

Атомы подгрупп B, например Cu ($r_{ат} = 1{,}28$ Å), Ag ($r_{ат} = 1{,}44$ Å), Au ($r_{ат} = 1{,}44$ Å), обладают меньшими радиусами, чем атомы соответствующих элементов подгрупп A — K ($r_{ат} = 2{,}36$ Å), Rb ($r_{ат} = 2{,}48$ Å), Cs ($r_{ат} = 2{,}68$ Å). Вследствие этого у элементов побочных (B) подгрупп энергия химической связи с кислородом больше, чем у элементов главных (A) подгрупп. Поэтому гидроокиси элементов подгрупп (B) являются более слабыми основаниями;

б) кислотный характер гидроокисей проявляется тем сильнее, чем более ослаблена связь атомов кислорода в гидроокисях с водородом. В одном и том же ряду периодической системы для сравниваемых элементов сила образуемых ими кислородсодержащих кислот возрастает слева направо: $H_2SiO_3 < H_3PO_4 < H_2SO_4 < HClO_4$ и убывает в пределах одной и той же группы сверху вниз $HNO_3 > H_3PO_4 > H_3AsO_4 > H_3SbO_4 > HBiO_3$;

в) кислотный характер водородистых соединений возрастает по мере увеличения электроотрицательного характера связанных с водородом элементов (в каждом ряду слева направо; в каждой группе сверху вниз).

3. Очень четко периодичность химических свойств элементов проявляется в отношении их окислительно-восстановительных функций:

а) чтобы оторвать электрон от атома или иона и удалить его на бесконечно далекое расстояние, нужно затратить определенную энергию

(или работу). Меру этой работы называют *ионизационным потенциалом* или *потенциалом ионизации.*

Чем дальше электроны отстоят от ядра, тем слабее они удерживаются атомами и тем легче их удалить.

В периодах ионизационные потенциалы растут в направлении увеличения порядковых номеров элементов. Группа щелочных металлов отличается наименьшими значениями ионизационных потенциалов (Li — 5,37, Na — 5,09, K — 4,32, Rb — 4,159, Cs — 3,86); группа инертных газов — наибольшими (He — 24,48, Ne — 21,47, Ar — 15,68, Kr — 13,94, Xe — 12,08, Rn — 10,69).

В тесной связи с ионизационными потенциалами находятся восстановительные свойства атомов, меняющиеся в том же направлении, т. е. восстановительные свойства атомов падают в периодах слева направо, а в группах — снизу вверх по мере возрастания ионизационных потенциалов.

Наиболее сильными восстановителями являются щелочные металлы и некоторые другие элементы, занимающие наиболее низкие места на кривой ионизационных потенциалов;

б) окислительные свойства элементов, атомы которых имеют во внешнем слое $\geqslant 4$ электронов, растут в периодах по мере увеличения порядковых номеров, а в группах — снизу вверх.

Наиболее сильными окислителями являются фтор, хлор, кислород и другие элементы (неметаллы), находящиеся в VIIA и VIA подгруппах периодической системы;

в) восстановительные свойства также проявляют отрицательно заряженные ионы (H^-, I^-, S^{2-} и др.), образующиеся в результате присоединения электронов к нейтральным атомам. Причем восстановительная способность ионов, несущих отрицательные заряды, растет в подгруппах по мере увеличения радиуса иона. Среди отрицательно заряженных галоген-ионов самыми сильными восстановителями являются I^--ионы, имеющие наибольший радиус, самыми слабыми — F^--ионы, отличающиеся исключительной стабильностью и неспособностью окисляться самыми сильными окислителями;

г) ясно выраженные восстановительные свойства проявляются у некоторых положительных ионов металлов, способных окисляться в более положительно зарядные ионы. Такими восстановителями являются соединения Cr^{2+}, Sn^{2+}, Fe^{2+}, Ti^{3+}, Ce^{3+}, Tl^+;

д) сильными окислителями являются сложные кислородсодержащие ионы неметаллов (ClO_3^-, BrO_3^-, NO_3^- и др.) и металлов (CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- и др.), производные ионов неметаллов и металлов с максимальной положительной зарядностью и отрицательно зарядными ионами кислорода. Причем для элементов, занимающих верхние места в V, VI и VII группах (гомологических рядах) периодической системы, окислительная способность указанного типа сложных ионов, как правило, выше по сравнению с элементами тех же групп, расположенных ниже. Например, окислительная способность $HClO_3 > HBrO_3 > HIO_3$; $HNO_3 > HPO_3$, $H_3AsO_4 > H_3Sb_3O_4$ и т. д.

4. Определенные закономерности наблюдаются в способности элементов к комплексообразованию в связи с их положением в периодической системе Д. И. Менделеева:

а) элементы отличающиеся наиболее стабильными электронными оболочками (нулевая группа и главные подгруппы I и VII групп), обладают минимумом способности к комплексообразованию;

Таблица 7. **Изменение радиусов ионов некоторых элементов в зависимости от положения их в периодической системе**

Группа	Заряд	Элементы; радиусы ионов				
IA	1+	Li 0,68	Na 0,98	K 1,33	Rb 1,49	Cs 1,65
IIA	2+	Be 0,34	Mg 0,74	Ca 1,04	Sr 1,20	Ba 1,38
IIB	2+	—	—	Zn 0,83	Cd 0,99	Hg 1,12
IIIA	3+	B 0,21	Al 0,57	Ga 0,62	In 0,92	Tl 1,05
IIIB	3+	—	—	Sc 0,83	Y 0,97	La 1,04
VIIA	1—	F 1,32	Cl 1,81	Br 1,96	I 2,20	—

б) максимумом способности к образованию комплексов обладают элементы VIII группы (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) и расположенные в центре больших периодов (Cr, Mn, Cu, Zn); (Mo, Ag, Cd); (W, Re, Au, Hg) и др.;

в) в главных подгруппах I и II групп способность к комплексообразованию падает с увеличением порядкового номера элемента; а в главных подгруппах IV, V, VI и VII групп растет с увеличением порядкового номера; главная подгруппа III группы занимает в этом отношении промежуточное положение;

г) в ряде побочных подгрупп наблюдается увеличение способности к комплексообразованию по мере увеличения порядковых номеров (Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg; Ga, In, Tl; Mn, Re).

Таким образом, состав образуемых химическими элементами разнообразных соединений, кислотно-основной характер гидроокисей и водородистых соединений, окислительно-восстановительные свойства атомов, ионов и способность к комплексообразованию, обусловливаемые положением элементов в периодической системе, в известной мере объясняются электронной конфигурацией атомов и размерами радиусов атомов и ионов (табл. 7).

§ 29. Растворимость химических соединений в связи с положением элементов в периодической системе Д. И. Менделеева

Растворимость некоторых соединений находится в тесной связи с положением в периодической системе элементов, образующих эти соединения. Например:

1. Катионы щелочных металлов образуют растворимые в воде гидроокиси, причем гидроокись лития, радиус иона которого мал, менее растворима, чем гидроокиси остальных щелочных металлов. Гидроокиси щелочноземельных металлов менее растворимы в воде, чем гидроокиси щелочных металлов, причем растворимость их понижается от радия к бериллию, отличающемуся, так же как и литий, наименьшим радиусом иона среди остальных катионов щелочноземельных металлов. Гидроокиси $Mg(OH)_2$ и $Be(OH)_2$ считаются практически нерастворимыми в воде. В этом отношении LiOH напоминает гидроокиси катионов второй группы периодической системы.

2. Растворимость сульфатов элементов второй группы периодической системы уменьшается от бериллия к радию; наиболее растворим сульфат бериллия, малорастворимы сульфаты стронция, бария и радия.

3. Растворимость галогенидов серебра падает от фторида к иодиду.

4. Трех- и четырехзарядные катионы элементов, отличающихся $8+3$; $8+4$; $8+5$ электронным внешним слоем (а также Be^{2+} и Cr^{3+}), при действии $(NH_4)_2S$ образуют малорастворимые гидроокиси.

5. Все катионы, обладающие внешней электронной структурой 18 и 18 + 2, образуют малорастворимые сульфиды. Они выпадают в осадок из кислых растворов под действием H_2S и относятся к IV и V аналитическим группам.

6. Сернистые соединения элементов последних групп четвертого и пятого периодов, образующиеся при действии H_2S на соответствующие ионы, обладают свойствами тиоангидридов и растворимы в щелочах с образованием тиосолей и т. д.

Сходства и различия в свойствах ионов. При изучении аналитической химии приходится иметь дело преимущественно с растворами, в которых анализируемые вещества находятся в виде ионов, поэтому следует обращать особое внимание на сходство и различия не только самих элементов, но и ионов, образуемых этими элементами.

Например, ионы элементов подгруппы IIA: Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} и Ra^{2+}, для которых (за исключением Be^{2+}, у которого всего 2 электрона) характерна конфигурация внешней электронной оболочки $ns^2np^6(n+1)s^0$ (8 внешних электронов), отличаются от ионов элементов подгруппы IIB Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, для которых характерна следующая конфигурация внешней электронной оболочки $ns^2np^6nd^{10}\cdot(n+1)s^0$ (18 внешних электронов). Все они образуют гидроокиси типа $Kt(OH)_2$. Однако $Be(OH)_2$ имеет амфотерный характер вследствие малого радиуса Be^{2+} (0,35 Å); $Mg(OH)_2$ — слабое основание ($r_{ат} = 0{,}66$ Å), $Ca(OH)_2$ — сильное основание ($r_{ат} = 0{,}99$ Å), $Ba(OH)_2$ и $Ra(OH)_2$ — очень сильные основания ($r_{Ba} = 1{,}34$ Å и $r_{Ra} = 1{,}43$ Å).

Радиусы Zn^{2+} (0,83 Å), Cd^{2+} (0,97 Å) и Hg^{2+} (1,10 Å) меньше радиусов соответствующих (соседних) элементов подгруппы IIA. Кроме того, заряд ядра этих ионов значительно больше заряда ядер элементов подгруппы IIA: Ca(+20) — Zn(+30); Sr(+38) — Cd(+48); Ba(+56) — Hg(+80). Поэтому гидроокиси, образуемые ионами подгруппы IIA, сильнее соответствующих гидроокисей, которые образуют ионы подгруппы IIB: $Zn(OH)_2$ — амфотерное соединение [сходство с $Be(OH)_2$], $Cd(OH)_2$ — слабое основание, $Hg(OH)_2$ — неустойчива и разлагается: $Hg(OH)_2 \rightarrow HgO + H_2O$.

Ионы бора и алюминия сильно отличаются от ионов галлия, индия и таллия, хотя вместе они составляют подгруппу IIIA. $B(OH)_3$ проявляет кислые свойства, $Al(OH)_3$ — амфотерное соединение и согласно правилу увеличения основных свойств в направлении сверху вниз (вследствие увеличения радиусов ионов) следовало бы ожидать увеличения основных свойств у остальных гидроокисей элементов этой подгруппы. Однако этого не наблюдается: $Ga(OH)_3$ проявляет амфотерные свойства, у $In(OH)_3$ и $Tl(OH)_3$ основные свойства выражены слабо. Такое явление объясняется тем, что радиус иона алюминия сильно отличается от радиуса иона бора (0,51 Å и 0,23 Å), а радиусы ионов остальных элементов этой подгруппы увеличиваются относительно незначительно ($r_{Ga^{3+}} = 0{,}62$Å, $r_{In^{3+}} = 0{,}81$Å, $r_{Tl^{3+}} = 0{,}95$Å), хотя порядковые номера элементов возрастают сильно (5, 13, 31, 49, 81). Наружные оболочки ионов бора и алюминия напоминают оболочки благородных газов, а наружные оболочки ионов галлия и других элементов этой подгруппы обладают восемнадцатиэлектронной структурой. Например, электронная структура индия: $4s^24p^64d^{10}5s^25p^0$.

§ 30. Открытие новых аналитических реакций

Пользуясь методом аналогий, можно при помощи периодической системы Д. И. Менделеева находить новые аналитические реакции.

Рассмотрим, например, поведение ионов германия по отношению к действию различных реактивов.

Германий (№ 32) — элемент IV группы периодической системы, аналог кремния (№ 14) и олова (№ 50), расположен между галлием (№ 31) и мышьяком (№ 33), находящимися в соседних группах. Реакции германия должны быть сходны с реакциями кремния и олова и в какой-то мере напоминать реакции галлия и мышьяка. Соединения германия должны больше отличаться от аналогичных соединений галлия и мышьяка, чем от соединений кремния и олова. В действительности германий, как Sn^{IV}, Ga^{III} и As^{V}, осаждается сероводородом (в виде GeS_2). Подобно SnS_2, сульфид германия растворим в $(NH_4)_2S$, Na_2S и NaOH с образованием $[GeS_3]^{2-}$. По отношению к действию сероводорода и по свойствам образуемого сульфида германий(IV) относят к IV аналитической группе катионов (вместе с Sn^{IV} и As^{V}).

Ионы Ge^{IV}, подобно Sn^{IV} и Ga^{III}, осаждаются едким натром в виде $Ge(OH)_4$, которая растворяется в избытке NaOH. Подобно SiO_3^{2-}, GeO_3^{2-} образует с молибдатом аммония гетерополикислоту $H_8[Ge(Mo_2O_7)_6]$ желтого цвета, продукты восстановления которой синего цвета.

Сопоставляя по аналогии другие реакции, известные для аналогов Ge^{IV}, можно предсказать для него новые реакции. Зная реакции германия, можно по аналогии найти реакции для его аналогов.

Из сказанного можно сделать вывод, что периодический закон и периодическая система Д. И. Менделеева имеют большое значение в аналитической химии.

§ 31. Аналитические группы и периодическая система элементов Д. И. Менделеева

При разделении катионов на аналитические группы казалось бы естественным распределить их по группам периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Однако такое деление не представляет того удобства, какое получается при размещении катионов по аналитическим группам, основанным на различии растворимости хлоридов, сульфидов, гидроокисей и карбонатов различных элементов. С другой стороны, если бы и можно было разделить катионы по группам в соответствии с положением элементов в периодической системе, то разместить по этому признаку анионы оказалось бы невозможным, так как один и тот же элемент, относящийся к группе неметаллов, дает по нескольку анионов, характеризующихся различными свойствами, как, например, анионы сернистой, серной, сероводородной и тиосерной кислот и т. п.

Некоторые элементы, относящиеся к металлам, образуют не один, а несколько типов ионов (в том числе и анионов), обладающих различными свойствами, например Cr^{2+}, Cr^{3+}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, Mn^{2+}, Mn^{3+}, MnO_3^{2-}, MnO_4^{2-}, MnO_4^{-}, V^{2+}, V^{3+}, VO^{3+}, VO_2^{+}, $V_2O_2^{4+}$, VO_3^{-}, VO_4^{3-}, $V_2O_7^{4-}$ и т. д.

Таким образом, в то время как в основу распределения элементов в периодической системе положены их порядковые номера, т. е. заряды их ядер, размещение катионов и анионов по аналитическим группам основано на свойствах соединений элементов.

Аналитическая классификация катионов, согласно Н. И. Блок, находится в тесной связи с их электронной структурой, а также с энергетической характеристикой ионов — *ионными потенциалами*, которые определяются как отношение заряда иона Z к его радиусу r, т. е. Z/r.

Катионы с низкими ионными потенциалами образуют сульфиды, которые не растворимы в сульфиде аммония и едких щелочах. Катионы с высокими ионными потенциалами образуют тиоангидриды — соединения, растворимые в сульфиде аммония и едких щелочах.

Кроме ионных потенциалов другими энергетическими характеристиками ионов, определяющими их поведение в растворах, являются электростатическая характеристика Z^2/r (частное от деления квадрата заряда иона на его радиус) и сродство к электрону в водном растворе K (К. Б. Яцимирский).

К. Б. Яцимирский указал, что Н. И. Блок несколько переоценивает значение электростатической характеристики (Z/r) и явно недооценивает значение ковалентной характеристики (электросродства).

Исходя из значений Z^2/r, К. Б. Яцимирский предложил аналитическую классификацию катионов и катионоидов, которая в наиболее существенных чертах совпадает с классификацией катионов по Н. А. Меншуткину, и показал связь рассматриваемой аналитической классификации с периодическим законом Д. И. Менделеева.

Распределение ионов по аналитическим группам указывает на существование связи между аналитической классификацией ионов и периодической системой элементов Д. И. Менделеева. Однако из этого не следует делать вывода о том, что аналитическая классификация ионов является по существу распределением химических элементов по группам периодической системы. Аналитическая классификация ионов в принципе отличается от распределения химических элементов по группам периодической системы Д. И. Менделеева, основанного на общем законе природы.

Таким образом, демонстрируя на ряде примеров генетическую связь между аналитической классификацией ионов и периодической системой элементов, следует учитывать принципиальное различие между ними.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КАТИОНОВ И АНАЛИЗ СМЕСЕЙ КАТИОНОВ

Глава IV

ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ NH_4^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, Mg^{2+}

§ 1. Характеристика первой аналитической группы катионов

К I аналитической группе относятся катионы, не имеющие общего группового реактива. Это отличает I группу катионов от всех остальных групп, имеющих групповые реактивы.

Ионам I группы NH_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+ свойственны многочисленные реакции с реактивами, с которыми Li^+, Na^+, Mg^{2+} не реагируют. Поэтому катионы I аналитической группы делят на две подгруппы.

Первая подгруппа: NH_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, осаждаемые общими реактивами $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $NaHC_4H_4O_6$ и $H_2[PtCl_6]$.

Вторая подгруппа: Li^+, Na^+, Mg^{2+} общего реактива не имеет.

Большинство соединений катионов I группы хорошо растворимо в воде и образует бесцветные растворы. Окрашенными соединениями являются хроматы (желтые), бихроматы (оранжевые), манганаты (зеленые), перманганаты (малиново-красные), ферроцианиды (желтые), феррицианиды (красные) и гексанитрокобальтаты(III) (желтые и красные).

Все катионы I группы, кроме NH_4^+-ионов, устойчивы к действию восстановителей и окислителей, а NH_4^+-ионы способны окисляться.

По своим аналитическим свойствам Li^+-ионы отличаются двойственным характером. С одной стороны, Li^+-ионы образуют аналогично ионам щелочных металлов умеренно растворимое в воде сильное основание LiOH. В этом отношении Li^+-ионы напоминают Na^+-ионы. С другой стороны, подобно ионам магния и катионам II аналитической группы, Li^+-ионы образуют малорастворимые карбонат, фосфат и фторид, отличаясь этим от Na^+-ионов.

Катион NH_4^+ по своим свойствам занимает промежуточное положение между Rb^+ и Cs^+, но больше напоминает Rb^+ (радиус NH_4^+-иона равен 1,43 Å, а радиус Rb^+-иона — 1,49 Å).

Ионы магния во многих отношениях напоминают катионы II аналитической группы; с другой стороны, они напоминают катионы I аналитической группы.

Например $(NH_4)_2CO_3$ в присутствии буферной смеси $NH_3 + NH_4Cl$ не осаждает карбоната магния (сходство с катионами I группы).

§ 2. Общие реакции катионов первой аналитической группы

Катионы I аналитической группы образуют характерные соединения лишь с некоторыми реактивами. Чтобы изучить действие часто применяемых в анализе реактивов на ионы данной группы, следует сначала изучить действие этих реактивов на каждый из катионов группы. Представляет интерес проверить действие щелочей, карбонатов аммония, калия и натрия, гидрофосфата натрия, оксалата аммония, антимоната калия, гидротартрата натрия и гексанитрокобальтата(III) натрия на все катионы этой группы.

В процессе выполнения рекомендуемых преподавателем общих реакций катионов данной изучаемой аналитической группы поступайте следующим образом.

Налейте в пробирки по 2—3 капли растворов солей катионов I аналитической группы. Расположите указанные пробирки в штативе в определенном порядке и прибавьте в каждую пробирку по 1—2 капли какого-либо одного реактива. Перемешайте содержимое каждой пробирки стеклянной палочкой и наблюдайте происходящие изменения.

Если при этом изменится окраска раствора, выпадет осадок или будет выделяться газ, то изучите свойства вновь полученных соединений (растворимость в воде, щелочах и кислотах, запах, цвет и т. п.) и условия их образования.

Если данный реактив образует характерное соединение только с одним из катионов, то, следовательно, при известных условиях его можно использовать для обнаружения этого катиона при анализе неизвестного вещества.

Изучив действие одного реактива последовательно на все катионы данной группы, переходите к изучению действия следующего реактива на все катионы группы.

Работу проводите чисто и точно. Малейшая неаккуратность может привести к загрязнению испытуемого раствора другими ионами, а следовательно, и к ошибкам. Результаты опытов запишите в свой лабораторный журнал.

Действие едкого натра, едкого кали и аммиака. При действии сильных оснований на растворы солей лития, натрия, калия, рубидия, цезия никаких видимых изменений не наблюдается. Растворы солей аммония при нагревании с NaOH или KOH разлагаются с выделением аммиака. Этой реакцией часто пользуются для обнаружения NH_4^+-ионов.

При добавлении сильных оснований к растворам солей магния (при $pH \geqslant 10{,}5$) выпадает белый осадок $Mg(OH)_2$. При добавлении слабого основания NH_3 осаждение $Mg(OH)_2$ неполное, а в присутствии солей аммония осадок не выпадает совсем. При понижении pH раствора осадок растворяется. Этим объясняется растворимость $Mg(OH)_2$ в кислотах, а также в растворах солей аммония, присутствие которых также понижает pH раствора. Следовательно, если в испытуемом растворе присутствуют соли аммония, осаждение $Mg(OH)_2$ будет неполным даже при действии NaOH.

Следовательно, *для полноты осаждения гидроокиси магния* $Mg(OH)_2$ *реакцию осаждения ведут в отсутствие солей аммония и, наоборот, чтобы* $Mg(OH)_2$ *не выпала в осадок с другими соединениями, осаждаемыми в щелочной среде, к раствору прибавляют соли аммония.*

Пример. Произойдет ли осаждение $Mg(OH)_2$ из 0,01 *М* раствора соли магния при действии разбавленного раствора NaOH при pH = 8?

Решение. $Mg(OH)_2$ выпадает в осадок в том случае, когда

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 > ПР_{Mg(OH)_2} = 5{,}5 \cdot 10^{-12}$$

Тогда

$$[OH^-] > \sqrt{ПР_{Mg(OH)_2}/[Mg^{2+}]} > \sqrt{5{,}5 \cdot 10^{-12}/10^{-2}} = 2{,}35 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$pOH = 5 - \lg 2{,}35 = 5 - 0{,}37 = 4{,}63$ или $pH = 14 - 4{,}63 = 9{,}37$.

Вычисление показывает, что для осаждения $Mg(OH)_2$ необходима щелочная среда, соответствующая $pH \geqslant 9{,}37$.

Следовательно, в нашем случае осаждения $Mg(OH)_2$ не произойдет, так как в растворе pH = 8, что значительно меньше pH = 9,37.

Реакцию образования $Mg(OH)_2$ применяют в качественном анализе для отделения Mg^{2+} от катионов щелочных металлов.

Действие карбоната аммония. Раствор $(NH_4)_2CO_3$ с солями натрия, калия, рубидия, цезия и аммония не реагирует. При добавлении $(NH_4)_2CO_3 + NH_3$ к концентрированному раствору солей лития и нагревании выделяется Li_2CO_3. Другие соли аммония мешают осаждению, поэтому в присутствии NH_4Cl карбонат лития не выпадает. Соли магния (в отсутствие других солей аммония) образуют при кипячении или стоянии белый осадок основных солей магния, например оксикарбонат магния переменного состава $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$ или $Mg_2(OH)_2CO_3$:

$$2MgCl_2 + 2(NH_4)_2CO_3 + 2HOH \rightleftarrows \downarrow \mathbf{MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2} + 4NH_4Cl + H_2CO_3(H_2O + CO_2)$$

Однако осаждение неполное. Полнота осаждения оксикарбоната достигается в отсутствие солей аммония при $pH \geqslant 10 - 10{,}5$. При $pH < 10$ оксикарбонат магния не выпадает.

Оксикарбонат магния, подобно $Mg(OH)_2$, легко растворяется в растворах солей аммония. Эту способность оксикарбоната магния с успехом используют для отделения катионов II аналитической группы от Mg^{2+}. Для этого Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} осаждают карбонатом аммония $(NH_4)_2CO_3$ в присутствии NH_4Cl при $pH < 10$ (а именно, при $pH \approx 9$).

Действие карбонатов натрия и калия. Na_2CO_3 и K_2CO_3 с солями натрия, калия, рубидия и цезия осадков не образуют. Соли аммония при нагревании с растворами Na_2CO_3 или K_2CO_3 разлагаются с выделением аммиака:

$$2NH_4Cl + Na_2CO_3 \longrightarrow \mathbf{2NH_3}\uparrow + 2NaCl + H_2O + \mathbf{CO_2}\uparrow$$

С избытком Na_2CO_3 двуокись углерода образует $NaHCO_3$:

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow 2NaHCO_3$$

Li^+ образует осадок Li_2CO_3:

$$2LiCl + Na_2CO_3 \longrightarrow \downarrow \mathbf{Li_2CO_3} + 2NaCl$$

Соли магния с Na_2CO_3 и K_2CO_3 образуют белый осадок карбоната магния (а), легко гидролизующийся водой (в особенности при кипячении) с образованием оксикарбоната (б):

$$MgCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow \downarrow \mathbf{MgCO_3} + 2NaCl \quad \text{(а)}$$

$$2MgCO_3 + 2HOH \longrightarrow \downarrow \mathbf{Mg_2(OH)_2CO_3} + H_2CO_3(H_2O + CO_2) \quad \text{(б)}$$

Реакции с Na_2CO_3 или K_2CO_3 применяют для отделения Li^+ и Mg^{2+} от других катионов I аналитической группы.

В присутствии двуокиси углерода (даже при поглощении ее из воздуха) $MgCO_3$ переходит в легкорастворимый гидрокарбонат (бикарбонат) магния:

$$MgCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftarrows Mg(HCO_3)_2$$

Действие гидрофосфата натрия. С солями натрия, калия, рубидия и цезия Na_2HPO_4 или K_2HPO_4 не образуют осадков. Водный раствор гидрофосфата натрия (как и тринатрийфосфата) имеет щелочную реакцию, поэтому при кипячении раствора солей аммония с Na_2HPO_4 (или Na_3PO_4) выделяется аммиак. Гидрофосфаты с растворимыми солями лития при $pH > 10$ образуют белый осадок Li_3PO_4:

$$3LiCl + Na_2HPO_4 + NaOH \longrightarrow \downarrow \mathbf{Li_3PO_4} + H_2O + 3NaCl$$

Наряду с Li_3PO_4 в присутствии NaOH выпадает осадок Li_2NaPO_4.

С солями магния Na_2HPO_4 образует белый осадок гидрофосфата магния. В присутствии NH_3 выпадает кристаллический осадок двойной соли магний-аммоний-фосфата $MgNH_4PO_4$, менее растворимой, чем

$MgHPO_4$. Эту реакцию применяют для обнаружения Mg^{2+} в присутствии Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ и NH_4^+.

Осадок $MgNH_4PO_4$ легко растворяется в разбавленных кислотах, даже в уксусной. При $pH \geqslant 10$ в отсутствие NH_3 выпадает средний фосфат магния $Mg_3(PO_4)_2$.

Реакцию с Na_2HPO_4 или с K_2HPO_4 применяют для отделения Li^+ и Mg^{2+} от остальных катионов I группы.

Действие оксалата аммония. С катионами щелочных металлов $(NH_4)_2C_2O_4$ осадков не образует. Лишь из концентрированных растворов солей магния при добавлении оксалата аммония выпадает осадок MgC_2O_4.

Хотя MgC_2O_4 относится к малорастворимым солям, ионы магния не осаждаются из разбавленных растворов при добавлении $(NH_4)_2C_2O_4$, так как MgC_2O_4 растворяется в растворах солей аммония. Объясняется это повышенной кислотностью раствора, выходящей за пределы тех значений pH, при которых происходит осаждение MgC_2O_4. Следует, однако, иметь в виду, что MgC_2O_4 из концентрированных растворов соосаждается с оксалатом кальция CaC_2O_4.

Действие антимоната калия *. $K[Sb(OH)_6]$ при действии на растворы солей натрия в нейтральной среде образует белый кристаллический осадок антимоната натрия $Na[Sb(OH)_6]$. Это одна из немногих реакций, при помощи которой можно установить присутствие ионов натрия, поэтому ее широко применяют для этой цели.

Реакция протекает согласно уравнению:

$$NaCl + K[Sb(OH_6)] \longrightarrow \downarrow \mathbf{Na[Sb(OH)_6]} + KCl$$

или в ионной форме:

$$Na^+ + [Sb(OH)_6]^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{Na[Sb(OH)_6]}$$

Из концентрированных растворов Li^+ также образует осадок с $K[Sb(OH)_6]$ (осаждение неполное). Осаждению ионов лития способствует потирание стенок пробирки стеклянной палочкой. Ионы, осаждаемые реактивом $K[Sb(OH)_6]$, также способствуют соосаждению Li^+. Поэтому следует иметь в виду, что при действии антимоната калия наряду с Na^+, Mg^{2+} и другими ионами, осаждаемыми в виде антимонатов, в осадок может перейти и Li^+. Из разбавленных растворов солей лития, содержащих меньше 0,01 г/мл, осадок не выпадает.

С солями калия, рубидия и цезия $K[Sb(OH)_6]$ осадков не образует.

С аммонийными солями сильных кислот, гидролизующимися с образованием свободной кислоты, антимонат калия образует белый аморфный осадок сурьмяной кислоты, который ошибочно может быть принят за осадок антимоната:

$$NH_4Cl + HOH \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+ + Cl^-$$

$$K[Sb(OH)_6] + H_3O^+ \longrightarrow \downarrow \mathbf{H[Sb(OH)_6]} + K^+ + H_2O$$

$$H[Sb(OH)_6] \rightleftarrows \downarrow HSbO_3 + 3H_2O$$

При действии $K[Sb(OH)_6]$ на растворы солей магния при $pH = 7$ выпадает белый кристаллический осадок антимоната магния $Mg[Sb(OH)_6]_2$; при $pH > 7$ образуется смесь $Mg[Sb(OH)_6]_2$ и $Mg(OH)_2$.

Следует иметь в виду, что при обнаружении Na^+ этим реактивом NH_4^+, Li^+ и Mg^{2+} должны быть предварительно удалены.

* Антимонаты — соли гексаоксисурьмяной кислоты $H[Sb(OH)_6]$; эту формулу можно написать в виде $HSbO_3 \cdot 3H_2O$ или $H_3SbO_4 \cdot 2H_2O$. Формулу антимоната калия выражают в виде $K[Sb(OH)_6]$ (или $KSbO_3 \cdot 3H_2O$, или же $KH_2SbO_4 \cdot 2H_2O$).

Действие гидротартрата натрия. Винная кислота образует два типа солей: кислые — гидротартраты и средние — тартраты.

Гидротартрат натрия $NaHC_4H_4O_6$ с K^+ образует малорастворимый белый кристаллический осадок — гидротартрат калия $KHC_4H_4O_6$. В отличие от гидротартрата калия средняя соль калия $K_2C_4H_4O_6$ и смешанная соль $KNaC_4H_4O_6$ хорошо растворимы в воде.

$KHC_4H_4O_6$ — бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в горячей воде, сильных кислотах и щелочах, а также в больших количествах холодной воды.

Гидротартрат натрия образует белые кристаллические осадки — гидротартраты аммония $NH_4HC_4H_4O_6$, рубидия $RbHC_4H_4O_6$ и цезия $CsHC_4H_4O_6$. Все эти соединения, как и соответствующая соль калия, растворяются в щелочах и кислотах. Из гидротартратов щелочных металлов наименее растворим $KHC_4H_4O_6$ и наиболее $CsHC_4H_4O_6$.

Для обнаружения K^+ в присутствии NH_4^+, Rb^+ и Cs^+ необходимо их предварительно удалить.

Гидротартрат натрия с Li^+ и Mg^{2+} осадка не образует.

Следовательно, Li^+ и Mg^{2+} не мешают обнаружению K^+ при помощи $NaHC_4H_4O_6$.

Вместо гидротартрата натрия можно применять винную кислоту:

$$K^+ + H_2C_4H_4O_6 \rightleftarrows KHC_4H_4O_6 + H^+$$

Реакция обратима. С целью уменьшения концентрации H^+ добавляют ацетат натрия, который с H^+ образует малодиссоциирующие молекулы уксусной кислоты ($K_{1,\ H_2C_4H_4O_6} = 1{,}04 \cdot 10^{-3}$; $K_{CH_3COOH} = 1{,}82 \cdot 10^{-}$

$$CH_3COO^- + H^+ \longrightarrow CH_3COOH$$

В результате образуется буферная смесь $CH_3COOH + CH_3COONa$ (см. гл. I, § 16), характеризующаяся определенным значением pH.

На примере $KHC_4H_4O_6$ рассмотрим, почему нерастворимые в воде гидротартраты растворяются в кислотах и почему при осаждении их винной кислотой добавляют ацетат натрия.

Растворимость $KHC_4H_4O_6$ в кислотах равна:

$$P_{KHC_4H_4O_6} = [K^+] = \sqrt{3{,}8 \cdot 10^{-4}[(H^+/1{,}04 \cdot 10^{-3}) + 1]}$$

При действии 0,1 н. раствора HCl имеем:

$$P_{KHC_4H_4O_6} = [K^+] = \sqrt{3{,}8 \cdot 10^{-4}(10^{-1}/1{,}04 \cdot 10^{-3} + 1)} = \sqrt{3{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot 101} = 1{,}96 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$$

Растворимость в воде $KHC_4H_4O_6$:

$$P_{KHC_4H_4O_6} = \sqrt{3{,}8 \cdot 10^{-4}} = 1{,}95 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Следовательно, растворимость $KHC_4H_4O_6$ в 0,1 н. HCl в 10 раз больше, чем в воде:

$$ПР_{KHC_4H_4O_6} = [K^+][HC_4H_4O_6^-] = 3{,}8 \cdot 10^{-4}$$

откуда

$$[HC_4H_4O_6^-] = 3{,}8 \cdot 10^{-4}/[K^+]$$

Соединение считается практически нерастворимым, когда его растворимость (P) не превышает 10^{-4}—10^{-5} моль/л.

Подставляя значения растворимости в уравнение, можно вычислить, какой должна быть $[HC_4H_4O_6^-]$, чтобы гидротартрат количественно выпал в осадок:

$$[HC_4H_4O_6^-] = 3{,}8 \cdot 10^{-4}/10^{-4} = 3{,}8 \text{ моль/л}$$

$$K_{1\ H_2C_4H_4O_6} = [H^+][HC_4H_4O_6^-]/[H_2C_4H_4O_6] = 1{,}04 \cdot 10^{-3}$$

$$[H_2C_4H_4O_6] \approx C_{H_2C_4H_4O_6}$$

Если исходная концентрация кислоты 1 *М*, то при $[HC_4H_4O_6^-] = 3{,}8$ моль/л концентрация ионов водорода будет равна:

$$[H^+] = 1{,}04 \cdot 10^{-3}/3{,}8 = 2{,}7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$
$$pH = 4 - \lg 2{,}7 = 4 - 0{,}43 = 3{,}57$$

Так как для ацетатного буферного раствора

$$[H^+] = K_{CH_3COOH} C_{CH_3COOH}/C_{CH_3COONa}$$

то для поддержания значения pH, равным 3,57, необходима смесь равных количеств растворов CH_3COOH и CH_3COONa с примерно равными концентрациями. Если

$$C_{CH_3COOH} = C_{CH_3COONa}, \text{ то } [H^+] = K_{CH_3COOH}$$
$$K_{CH_3COOH} = 1{,}82 \cdot 10^{-5} \quad pK \approx 5$$
$$K_{1\ H_2C_4H_4O_6} = 1{,}04 \cdot 10^{-3} \quad pK = 3$$

т. е. $[H^+]$ будет лежать в пределах $1{,}82 \cdot 10^{-5}$—$1{,}04 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а pH — в пределах 5—3. Обычно пользуются смесью равных количеств 1 н. растворов CH_3COOH и CH_3COONa.

Действие гексанитрокобальтата(III) натрия. Гексанитрокобальтат(III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ с солями калия, рубидия, цезия и аммония образует желтые кристаллические осадки гексанитрокобальтатов(III) переменного состава: $Rb_2Na[Co(NO_2)_6]$, $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, $K_3[Co(NO_2)_6]$, $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$, $(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$, $Cs_2Na[Co(NO_2)_6]$ и др.

Эту реакцию применяют для обнаружения K^+ в растворах, из которых NH_4^+ Rb^+ и Cs^+ предварительно удалены.

Гексанитрокобальтат(III) натрия с ионами магния, натрия и лития не реагирует, и в данном случае эти ионы не мешают обнаружению K^+.

Действие платинохлористоводородной кислоты. $H_2[PtCl_6]$ выделяет из растворов солей калия, рубидия, цезия и аммония желтые кристаллические осадки хлороплатинатов $K_2[PtCl_6]$ и т. п. Например:

$$2Cs^+ + H_2[PtCl_6] \longrightarrow \mathbf{Cs_2[PtCl_6]} + 2H^+$$

Реакции мешают вещества, восстанавливающие $[PtCl_6]^{2-}$. Иодиды, цианиды и другие комплексующие агенты превращают $[PtCl_6]^{2-}$ в растворимые комплексные платиноиодистые, платиноцианистые и т. п. соединения: иодоплатинат, цианоплатинат и т. п.

Наиболее малорастворим хлороплатинат цезия $Cs_2[PtCl_6]$, больше $K_2[PtCl_6]$, а $Rb_2[PtCl_3]$ в этом отношении занимает промежуточное положение.

Хлороплатинаты калия, рубидия и цезия можно разделить многократной перекристаллизацией. При этом соли рубидия и калия переходят в раствор, а $Cs_2[PtCl_6]$ остается в осадке. Хлороплатинат аммония $(NH_4)_2[PtCl_6]$ отличается от соответствующих солей щелочных металлов следующими свойствами:

1) при нагревании с едкими щелочами он разлагается с выделением аммиака:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] + 2OH^- \longrightarrow \mathbf{2NH_3\uparrow} + [PtCl_6]^{2-} + 2H_2O$$

2) при прокаливании он диспропорционирует с образованием металлической платины:

$$3(NH_4)_2[PtCl_6] \xrightarrow{t} \mathbf{2N_2\uparrow + 2NH_3\uparrow} + 3Pt + \mathbf{18HCl\uparrow}$$

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ 1-й ПОДГРУППЫ

§ 3. Обнаружение NH_4^+-ионов

Действие щелочей. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора соли аммония, добавьте несколько капель раствора сильного основания (KOH, NaOH) и подогрейте содержимое пробирки.

Щелочи разлагают соли аммония с выделением аммиака:

$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow \mathbf{NH_3\uparrow} + NaCl + H_2O$$

или в ионной форме:

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow \mathbf{NH_3\uparrow} + H_2O$$

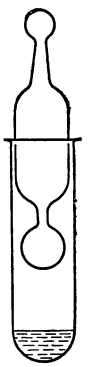


Рис. 14. Пробирка с насадкой.

Выделяющийся аммиак может быть обнаружен:

1. По запаху.

2. По посинению красной лакмусовой или по покраснению бесцветной фенолфталеиновой бумаги, смоченных дистиллированной водой и внесенных в пары. При этом бумажку следует держать над пробиркой, не касаясь стекла во избежание попадания щелочи на нее.

3. По образованию «дыма» хлорида аммония при поднесении к отверстию пробирки стеклянной палочки, смоченной концентрированной хлористоводородной кислотой.

4. По почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором нитрата ртути(I).

Реакция очень чувствительна: открываемый минимум — 0,01 мкг; предельная концентрация — $1 : 5 \cdot 10^6$, предельное разбавление — 5 000 000.

Определение очень малых количеств солей аммония по выделению аммиака можно также проводить в специальной пробирке (рис. 14), закрываемой насадкой с шариком, смачиваемым раствором фенолфталеина, или в так называемой газовой камере (рис. 15). При работе с пробиркой 1—2 капли исследуемого раствора и 2—3 капли раствора щелочи помещают на дно пробирки, которую закрывают насадкой. Шарик насадки предварительно смачивают раствором фенолфталеина.

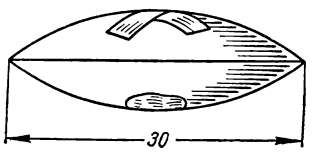


Рис. 15. Газовая камера.

При работе с газовой камерой 1—2 капли исследуемого раствора и 2—3 капли раствора щелочи помещают на часовое стекло, которое закрывают другим часовым стеклом. Предварительно к вогнутой стороне второго стекла прикрепляют кусочек влажной красной лакмусовой или бесцветной фенолфталеиновой бумаги.

Пробирку или газовую камеру нагревают на водяной бане. Через стекло наблюдают изменение цвета индикатора. Посинение лакмуса или покраснение фенолфталеина указывает на присутствие NH_4^+-ионов.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят в щелочной среде, лучше всего при $pH > 9$.

2. Вместо NaOH или KOH для реакции можно взять Na_2CO_3, K_2CO_3, Na_3PO_4 и другие соединения, реагирующие с водой с образованием свободных ионов гидроксила (CaO, MgO и др.).

3. Для интенсивного выделения паров аммиака раствор нужно нагревать до 100 °C.

4. Летучие амины, выделяющиеся из их солей при действии щелочей, мешают реакции. Для избежания вредного влияния аминов вместо

щелочей применяют для разложения солей аммония окись магния, которая не разлагает соли аминов.

5. Амидо-ртутные соединения дают аналогичный эффект. Поэтому в их присутствии нельзя обнаружить NH_4^+.

6. Цианиды должны отсутствовать. Они также образуют аммиак при нагревании их растворов в присутствии щелочей:

$$CN^- + 2H_2O \xrightarrow{OH^-} HCOO^- + NH_3\uparrow$$

и поэтому ошибочно могут быть приняты за соли аммония. Для устранения вредного влияния цианидов в исследуемый раствор добавляют соли ртути(II), образующие с CN^- недиссоциирующий цианид ртути:

$$Hg^{2+} + 2CN^- \longrightarrow Hg(CN)_2$$

Действие реактива Несслера $K_2[HgI_4] + KOH$. Прибавьте к капле разбавленного раствора соли аммония 1—2 капли раствора реактива. В присутствии NH_4^+ или NH_3 образуется характерный желто-бурый осадок; при наличии следов NH_4^+ раствор окрашивается в желтый цвет:

$$NH_4^+ + 2[HgI_4]^{2-} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow\left[\begin{matrix} I-Hg \\ \diagdown \\ NH_2 \\ \diagup \\ I-Hg \end{matrix}\right] I + 5I^- + 2H_2O$$

Обнаружение очень малых количеств ионов аммония можно проводить в специальной пробирке или на часовом стекле, как это делается при реакции со щелочами. Только вместо лакмуса или фенолфталеина пользуются реактивом Несслера. Выделяющийся при нагревании аммиак вызывает появление красно-бурого или желтого окрашивания.

§ 4. Методы разложения и удаления солей аммония

Как уже упоминалось, соли аммония в ряде случаев мешают обнаружению некоторых ионов, например ионов калия, рубидия и цезия при помощи гидротартрата натрия, гексанитрокобальтата(III) натрия и хлороплатината. В присутствии NH_4^+ затруднено осаждение $Mg(OH)_2$ и $MgCO_3$, происходит разложение антимонатов и т. д.

В тех случаях, когда NH_4^+ мешает отделению и обнаружению других ионов, соли аммония предварительно удаляют. Существуют различные методы удаления солей аммония.

Термическое разложение. Соли аммония при нагревании на пламени обычной газовой горелки в фарфоровой чашке или тигле разлагаются и улетучиваются (термическое разложение). При этом следует избегать чрезмерного нагревания и прокаливания ввиду того, что соли калия и натрия при температуре больше 800 °С начинают улетучиваться или сплавляться с материалом тигля.

Различают несколько случаев термического разложения солей аммония.

1. Соли летучих кислот при нагревании полностью разлагаются с образованием летучих продуктов реакции:

$$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{t} 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow$$

$$NH_4Cl \xrightarrow{t} NH_3\uparrow + HCl\uparrow$$

2. Соли нелетучих кислот разлагаются только частично. Так, например, при нагревании сульфата аммония до 360 °С частично происходит реакция:

$$(NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{t} \mathbf{NH_3\uparrow} + NH_4HSO_4$$

Расплавленная масса сульфата аммония, нагретая до 360 °С, состоит из смеси неразложившегося сульфата аммония и образовавшегося бисульфата аммония. Насколько устойчива к нагреванию получаемая смесь, можно видеть из того, что бисульфат аммония кипит при 490 °С без разложения.

3. В некоторых случаях аммонийные соли нелетучих кислот разлагаются до конца с образованием аммиака и кислот:

$$(NH_4)_3PO_4 \xrightarrow{t} \mathbf{3NH_3\uparrow} + H_3PO_4$$

$$H_3PO_4 \xrightarrow{t} HPO_3 + \mathbf{H_2O\uparrow}$$

или аммиака и соли:

$$2MgNH_4PO_4 \xrightarrow{t} Mg_2P_2O_7 + \mathbf{2NH_3\uparrow} + \mathbf{H_2O\uparrow}$$

$$NaNH_4HPO_4 \xrightarrow{t} NaPO_3 + \mathbf{NH_3\uparrow} + \mathbf{H_2O\uparrow}$$

Аммонийные соли нелетучих кислот удаляются с трудом и лишь при температуре красного каления (>600 °С).

В. В. Васильев и Н. А. Родичева доказали, что в условиях качественного химического полумикроанализа соли аммония могут быть полностью удалены путем их прокаливания при 700—800 °С в течение 5—10 мин. Следует иметь в виду, что при 1000 °С после 5 мин прокаливания наряду с аммонийными солями практически полностью теряются NaCl и KCl.

Для удаления солей аммония перенесите испытуемый раствор в чашку или тигель и выпаривайте на горелке. Не переполняйте чашку раствором, чтобы не происходило разбрызгивания, поставьте ее на асбестированную сетку. После выпаривания раствора досуха остаток прокалите до прекращения выделения белого дыма. Трудноразлагаемые соли следует прокаливать при более высокой температуре. Однако чрезмерное прокаливание может привести к потере других ионов. Смачивание сухих солей аммония концентрированной хлористоводородной кислотой благоприятствует их термическому разложению, так как при этом соли нелетучих кислот превращаются в летучую соль хлористоводородной кислоты — хлорид аммония.

После окончания прокаливания и охлаждения растворите сухой остаток в небольшом количестве воды и при помощи наиболее чувствительных поверочных реакций (см. § 3), проведенных с отдельными порциями раствора, убедитесь в полноте удаления солей аммония. При отсутствии NH_4^+-ионов раствор используйте для обнаружения K^+-ионов и др.

Кипячение с едкими щелочами или карбонатами натрия или калия. При нагревании с едкими щелочами, карбонатами натрия или калия соли аммония разлагаются с выделением газообразного аммиака:

$$NH_4^+ + OH^- \xrightarrow{t} \mathbf{NH_3\uparrow} + H_2O$$

Диспропорционирование (самоокисление — самовосстановление) солей аммония. Некоторые соли аммония при нагревании склонны к реакциям диспропорционирования. При этом образуются полностью

летучие (а) или частично летучие (б) продукты реакции:

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{t} \mathbf{N_2O\uparrow} + \mathbf{2H_2O\uparrow} \quad (а)$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} \mathbf{N_2\uparrow} + 4H_2O + Cr_2O_3 \quad (б)$$

Этим свойством солей аммония пользуются для их удаления. Для удаления солей аммония к анализируемому раствору можно также прибавить нитрит натрия $NaNO_2$ и уксусную кислоту. При кипячении происходит реакция:

$$NO_2^- + CH_3COOH \rightleftarrows HNO_2 + CH_3COO^-$$

$$NH_4^+ + HNO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O + H^+$$

Окисление солей аммония сильными окислителями. При действии сильных окислителей соли аммония окисляются:

$$2NH_4^+ + 3Cl_2 \longrightarrow \mathbf{N_2\uparrow} + 6Cl^- + 8H^+$$

На этом свойстве основан ряд методов разложения солей аммония. В качестве окислителей применяют царскую водку, азотную кислоту, гипобромиты, гипохлориты и т. п.

Соли аммония можно разрушить при действии белильной извести [содержащей $CaOCl_2$, CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCl_2$ и др.]:

$$2NH_4^+ + 3OCl^- + 2OH^- \longrightarrow \mathbf{N_2\uparrow} + 5H_2O + 3Cl^-$$

Восстановление солей аммония металлическим магнием. А. Н. Агте предложил способ удаления солей аммония, основанный на восстановлении NH_4^+-ионов металлическим магнием. Реакция протекает согласно уравнению:

$$Mg + 2NH_4^+ \longrightarrow Mg^{2+} + \mathbf{2NH_3\uparrow} + \mathbf{H_2\uparrow}$$

Реакция начинается на холоду и протекает с возрастающей скоростью благодаря саморазогреванию. По мере восстановления ионов аммония скорость реакции постепенно уменьшается. Для достижения полного разложения соли аммония реагирующую смесь осторожно нагревают и затем кипятят. Кипячение смеси сопровождается выделением газообразных продуктов и образованием гидроокиси магния:

$$Mg + 2HOH \longrightarrow Mg(OH)_2 + \mathbf{H_2\uparrow}$$

В присутствии ионов аммония пленка гидроокиси магния, образующаяся на поверхности металлического магния, растворяется:

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \longrightarrow Mg^{2+} + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

Кипячение способствует удалению аммиака, вследствие чего реакция протекает до конца.

Окончание реакции устанавливают по прекращению вскипания реагирующей смеси (нагретой примерно до 100 °С) в момент добавления к ней очередной порции порошка магния или с помощью красной лакмусовой бумаги.

Разложение ионов аммония металлическим магнием сопровождается также восстановлением нитратов до нитритов (а), гидроксиламина (б), гидразина (в) и аммиака (г):

$$NO_3^- + Mg + H_2O \longrightarrow NO_2^- + Mg(OH)_2 \quad (а)$$

$$NO_3^- + 3Mg + 5H_2O \longrightarrow 3Mg(OH)_2 + NH_2OH + OH^- \quad (б)$$

$$2NO_3^- + 7Mg + 10H_2O \longrightarrow 7Mg(OH)_2 + N_2H_4 + 2OH^- \quad (в)$$

$$NO_3^- + 4Mg + 6H_2O \longrightarrow 4Mg(OH)_2 + NH_3\uparrow + OH^- \quad (г)$$

Опытным путем установлено, что образование аммиака в результате восстановления нитратов происходит лишь частично и значительно медленнее, чем в результате разложения аммония.

Как показали опыты А. Н. Агте, водные растворы гидроксиламина и гидразина любых концентраций, так же как и разбавленные растворы аммиака (~0,02%), не мешают дальнейшему обнаружению ионов калия (при содержании калия около 5 мг/мл и соотношении между ионами калия и аммония, не превышающем 1 : 100).

При практическом выполнении работы измельченный металлический магний вводят небольшими порциями (0,02—0,04 г) в предварительно нейтрализованный анализируемый раствор. Продолжительность реакции разложения не превышает 15 мин. По мере выкипания раствора в пробирку добавляют воду.

Связывание аммиака в уротропин $(CH_2)_6N_4$. При действии формальдегида на соли аммония в щелочной среде образуется уротропин:

$$6CH_2O + 4NH_4^+ + 4OH^- \longrightarrow (CH_2)_6N_4 + 10H_2O$$

Эта реакция была успешно использована для удаления аммония. Метод заключается в том, что к нескольким каплям исследуемого раствора, содержащего соль аммония, прибавляют равный объем 40%-ного водного раствора формальдегида (формалина) и двойной объем раствора Na_2CO_3 до щелочной реакции (индикатор — фенолфталеин). При нагревании образуется уротропин, который растворяется в воде, но не является электролитом.

§ 5. Обнаружение K^+-ионов

Реакция с гексанитрокобальтатом(III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Поместите в пробирку 1—2 капли раствора какой-либо соли калия, прибавьте 2 капли раствора гексанитрокобальтата(III) натрия и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. При этом выпадает желтый кристаллический осадок двойной соли гексанитрокобальтата(III) калия-натрия:

$$2KCl + Na_3[Co(NO_2)_6] \longrightarrow \downarrow\mathbf{K_2Na[Co(NO_2)_6]} + 2NaCl$$

или в ионной форме:

$$2K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} \longrightarrow \downarrow\mathbf{K_2Na[Co(NO_2)_6]}$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить в кислой среде, желательно при pH = 3, что соответствует разбавленным растворам уксусной кислоты; ни в коем случае pH не должен быть больше 7.

В сильнокислой среде осадок может не выпасть, так как при этом образуется крайне нестойкая кислота $H_3[Co(NO_2)_6]$, разлагающаяся в момент выделения.

В щелочной среде выпадает бурый осадок $Co(OH)_3$, мешающий обнаружению K^+-ионов.

$$Na_3[Co(NO_2)_6] + 3NaOH \longrightarrow 6NaNO_2 + \downarrow\mathbf{Co(OH)_3}$$

2. Ионы, образующие с гексанитрокобальтатом(III) натрия осадки, в том числе NH_4^+, мешающие обнаружению K^+, должны быть предварительно удалены.

3. Окислители или восстановители, реагирующие с реактивом, должны отсутствовать. Например, иодистоводородная кислота восстанавливает нитрит до окиси азота; при этом выделяется иод, и реактив

разрушается. Вредно действуют также перекись водорода, сероводород и т. п.

4. Для проведения реакции следует применять свежеприготовленный реактив, так как он со временем разлагается.

5. В разбавленных растворах осадок образуется только после долгого стояния.

6. Вследствие образования пересыщенных растворов потирание стеклянной палочкой о стенки сосуда или встряхивание ускоряет процесс образования осадка.

7. Прибавление к анализируемому раствору равного объема 0,05%-ного раствора $AgNO_3$ значительно повышает чувствительность реакции. Выпадающая при этом соль $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$ менее растворима, чем $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.

Реакцию с $AgNO_3$ нельзя проводить в присутствии ионов, образующих малорастворимые соединения серебра.

8. Вместо $Na_3[Co(NO_2)_6]$ можно воспользоваться реактивом $NaPb[Co(NO_2)_6]$, с которым K^+ образует желтый кристаллический осадок $KPb[Co(NO_2)_6]$.

Реакцию с указанным реактивом нельзя проводить в присутствии SO_4^{2-}, Cl^-, Br^-, I^- и других ионов, образующих осадки с ионами свинца.

Реакция с гидротартратом натрия $NaHC_4H_4O_6$. Налейте в пробирку 2—3 капли раствора какой-либо соли калия, прибавьте 2 капли раствора гидротартрата натрия и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. Через некоторое время выпадет белый кристаллический осадок:

$$KCl + NaHC_4H_4O_6 \longrightarrow \downarrow KHC_4H_4O_6 + NaCl$$

или в ионной форме:

$$K^+ + HC_4H_4O_6^- \longrightarrow \downarrow KHC_4H_4O_6$$

Изучите свойства выпавшего осадка гидротартрата калия:

а) растворимость в холодной и горячей воде;

б) отношение к действию минеральных кислот и щелочей;

в) отношение к уксусной и винной кислотам.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят при pH = 5—7. В сильнощелочной среде происходит растворение осадка, сопровождающееся образованием средней соли $K_2C_4H_4O_6$. В сильнокислой среде осадок растворяется с выделением винной кислоты $H_2C_4H_4O_6$.

2. NH_4^+, Rb^+, Cs^+ и катионы других групп должны быть предварительно удалены, так как они образуют с реактивом осадки (например, $NH_4HC_4H_4O_6$), которые могут быть приняты за осадок гидротартрата калия.

3. Сильные окислители должны отсутствовать.

4. Реакцию проводят без подогревания, так как растворимость гидротартрата калия сильно увеличивается с повышением температуры раствора.

5. Концентрации анализируемого раствора и раствора реактива должны быть высокими.

6. Потирание стенок пробирки стеклянной палочкой ускоряет образование осадка.

---

* Определение и способы регулирования pH см. гл. III, § 16 и 17.

7. Если осадок не образуется сразу, то прежде чем сделать вывод об отсутствии K^+, следует смесь анализируемого раствора с реактивом оставить на сутки.

8. Если вместо $NaHC_4H_4O_6$ в качестве реактива используют винную кислоту $H_2C_4H_4O_6$, то к реагирующей смеси добавляют несколько капель раствора ацетата натрия (см. § 2).

Необходимо избегать большого избытка ацетата натрия, так как он благоприятствует образованию хорошо растворимой средней соли.

Микрокристаллоскопическая реакция с $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$. Поместите каплю анализируемого раствора на предметное стекло и выпарьте ее почти досуха на крышке водяной бани. Капните на остаток реактивом — тройным нитритом натрия, свинца и меди $2NaNO_2 + Pb(NO_2)_2 + Cu(NO_2)_2$, состав которого выражают формулой $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$. Затем предметное стекло поставьте под объектив микроскопа на предметный столик и, пользуясь сначала кремальерой и потом микрометрическим механизмом, постепенно опускайте объектив микроскопа до тех пор, пока в окуляре не будут ясно различимы образующиеся кристаллы. В присутствии ионов калия выделяются характерные черные кубические кристаллы, имеющие состав $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ (рис. 16).

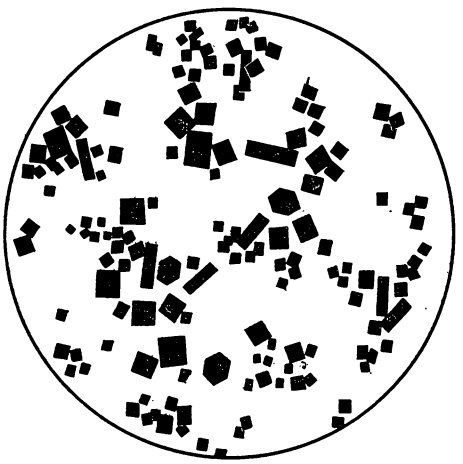


Рис. 16. Кристаллы $K_2PbCu(NO_2)_6$.

Реакцию следует проводить в нейтральной среде при pH = 7. Ионы Na^+ и Mg^{2+} реакции не мешают, а NH_4^+, Rb^+ и Cs^+ мешают, так как образуют с указанным реактивом такие же черные кристаллы, как и K^+.

Реакция окрашивания пламени. Возьмите стеклянную палочку с впаянной в нее платиновой проволокой (см. рис. 6, стр. 114) и внесите проволоку в бесцветное пламя. Если проволока чиста, то пламя не окрашивается. Если же пламя окрашивается, проволоку следует очистить. Для этого опустите ее в концентрированную хлористоводородную кислоту и затем снова внесите в пламя горелки. Повторяйте операцию до тех пор, пока пламя не перестанет окрашиваться. Чистую накаленную проволоку опустите в раствор хлорида калия или наберите на нее немного твердой соли. Внесите проволоку вместе с каплей раствора или частицами соли калия в бесцветное пламя горелки — пламя окрасится в характерный фиолетовый цвет.

Летучие соединения натрия окрашивают пламя в желтый цвет. Поэтому фиолетовая окраска пламени в присутствии солей натрия становится незаметной, но ее можно различить при рассматривании через кобальтовое стекло или синюю индиговую призму, не пропускающую желтых лучей. При рассматривании пламени в спектроскоп видны линии в красной и фиолетовой частях спектра.

Реакция с тетрафенилборатом натрия * $Na[B(C_6H_5)_4]$. С ионами калия тетрафенилборат натрия дает объемистый мелкокристаллический осадок $K[B(C_6H_5)_4]$, нерастворимый даже в 0,1 н. растворах

минеральных кислот:

$$Na[B(C_6H_5)_4] + KCl \longrightarrow \downarrow K[B(C_6H_5)_4] + NaCl$$

Это позволяет осаждать калий в кислой среде в присутствии многих других катионов и анионов: Na^+, Li^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, ClO_4^- и др.

Поместите на черную стеклянную пластинку 1 каплю нейтрального или слабоуксусного исследуемого раствора и 1 каплю 2%-ного водного раствора тетрафенилбората натрия. В присутствии K^+ появляется муть или выделяется мелкокристаллический осадок (холостой опыт!). Реакция более чувствительна, чем реакции с гексанитрокобальтатом(III) и с гидротартратом натрия, что видно из сопоставления данных о чувствительности этих реакций:

	$Na[B(C_6H_5)_4]$	$Na_3[Co(NO_2)_6]$	$NaHC_4H_4O_6$
Открываемый минимум, мкг . .	1	4	$1{,}2 \cdot 10^3$
Предельная концентрация	$1:5 \cdot 10^4$	$1:1{,}25 \cdot 10^4$	$1:5 \cdot 10^3$
Предельное разбавление	50 000	12 500	5000

Эта реакция применяется не только для качественного обнаружения, но и для количественного определения калия.

Обнаружению ионов калия мешает NH_4^+, так как аммоний образует с реактивом аналогичный осадок. Для устранения вредного влияния NH_4^+ осаждение тетрафенилбората калия ведут в щелочном растворе, соответствующем 3 н. раствору NaOH. Помещают в коническую пробирку 3—5 капель анализируемого раствора, прибавляют к ним 2—3 капли 2 н. раствора карбоната натрия, не содержащего K^+, и нагревают смесь на водяной бане. При этом в присутствии Mg^{2+} и других ионов в осадок выпадают их карбонаты. Выпавший осадок карбонатов отделяют от ионов I группы центрифугированием. В случае нагревания смеси до полного удаления аммиака, образующегося в процессе взаимодействия аммония с карбонатом натрия, K^+ можно открыть в центрифугате любой реакцией из описанных выше. Если же нагревание не преследует своей целью полное удаление NH_4^+, то K^+ можно открыть реакцией с тетрафенилборатом в щелочном растворе в присутствии NH_4^+.

Когда мешающие ионы отсутствуют, обработку исследуемого раствора карбонатом натрия исключают.

§ 6. Обнаружение Rb^+-ионов

Реакция с гексанитрокобальтатом(III) натрия. Rb^+ с $Na_3[Co(NO_2)_6]$ дает желтый кристаллический осадок $Rb_2Na[Co(NO_2)_6]$.

Реакция с гидротартратом натрия. При добавлении $NaHC_4H_4O_6$ к раствору, содержащему Rb^+, образуется белый кристаллический осадок $RbHC_4H_4O_6$.

Реакция с $Bi(NO_3)_3 + NaNO_2$. С $Bi(NO_3)_3 + NaNO_2 + CH_3COOH$ Rb^+ образует при охлаждении желтый осадок $Rb_2Na[Bi(NO_2)_6]$.

Реакция с $H_2[SnCl_6]$ ($SnCl_4 + 2HCl$). Из концентрированных растворов солей рубидия $H_2[SnCl_6]$ выделяет белый осадок:

$$2Rb^+ + H_2[SnCl_6] \longrightarrow \downarrow Rb_2[SnCl_6] + 2H^+$$

Присутствие K^+ не мешает открытию Rb^+; Cs^+ мешает.

Реакция окрашивания пламени. Летучие соли рубидия окрашивают бесцветное пламя горелки в розово-фиолетовый цвет.

§ 7. Обнаружение Cs^+-ионов

Реакция с гексанитрокобальтатом(III) натрия. Cs^+ с $Na_3[Co(NO_2)_6]$ дает желтый кристаллический осадок $Cs_2Na[Co(NO_2)_6]$.

Реакция с гидротартратом натрия. С $NaHC_4H_4O_6$ ионы Cs^+ реагируют с образованием белого кристаллического осадка $CsHC_4H_4O_6$.

Реакция с $Bi(NO_3)_3 + NaNO_2$. С $Bi(NO_3)_3 + NaNO_2 + CH_3COOH$ ионы Cs^+ образуют при охлаждении желтый осадок $Cs_2Na[Bi(NO_2)_6]$.

Реакция с $H_2[SnCl_6]$ ($SnCl_4 + 2HCl$). Из концентрированных растворов солей цезия $H_2[SnCl_6]$ выделяет белый осадок:

$$2Cs^+ + H_2[SnCl_6] \rightleftarrows \downarrow \mathbf{Cs_2[SnCl_6]} + 2H^+$$

Ионы K^+ не мешают открытию Cs^+; Rb^+ мешают.

Реакция окрашивания пламени. Летучие соли цезия окрашивают бесцветное пламя горелки в розово-фиолетовый цвет.

§ 8. Анализ смеси катионов первой подгруппы (NH_4^+, K^+, Rb^+ и Cs^+)

Вариант 1

1. Обнаружение NH_4^+ проводят при помощи NaOH или KOH.

2. Удаление солей аммония. Выпаривают раствор и прокаливают остаток на пламени до исчезновения дыма.

3. Отделение Rb^+ и Cs^+ от K^+. Остаток, полученный от прокаливания солей аммония, растворяют в горячей воде, слегка подкисленной HCl, и осаждают Rb^+ и Cs^+ в виде $Rb_2Na[Bi(NO_2)_6]$ и $Cs_2Na[Bi(NO_2)_6]$ (осадок 1) с помощью $Bi(NO_3)_3 + NaNO_2 + CH_3COOH$. В фильтрате остается K^+.

4. Обнаружение K^+ в фильтрате проводят с помощью $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

5. Обнаружение Rb^+ и Cs^+. Осадок 1 растворяют в 6 н. хлористоводородной кислоте, выпаривают для удаления избытка HCl и окислов азота и обрабатывают спиртовым раствором сульфата аммония. При этом образуется нерастворимый в спирте Cs_2O_4. Осадок отфильтровывают, растворяют в воде и затем обнаруживают Cs^+. В фильтрате обнаруживают Rb^+.

Вариант 2

Смесь сухих хлоридов калия, рубидия и цезия, свободную от NH_4^+, растворяют в 5—10 каплях воды и раствор насыщают сухим HCl, затем прибавляют 10 мл абсолютного спирта, насыщенного HCl. При этом KCl выпадает в осадок. В раствор переходят RbCl и CsCl. Cs^+ и Rb^+ обнаруживают, как указано в варианте 1.

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ 2-й ПОДГРУППЫ

§ 9. Обнаружение Li^+-ионов

Известно большое число реакций ионов лития. Действие карбонатов, фосфатов и антимонатов уже рассмотрено в § 2.

Кроме того, ионы лития реагируют со многими другими реагентами.

1. Цинкуранилацетат (и уранилацетат) образуют с Li^+ зеленовато-желтый осадок $LiZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$.

2. Бензол-2′-арсоновая кислота-(1′-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота, тринатриевая соль (торон) в сильнощелочных растворах с Li^+ дает желтое или оранжевое окрашивание раствора. Мешают соединения кальция, стронция, бария, бериллия и др.

3. Гексацианоферрат(III) калия в присутствии уротропина с Li^+ дает желто-красный осадок $Li_3[Fe(CN)_6] \cdot C_6H_{12}N_4 \cdot 4H_2O$. Реакции мешают соединения магния.

4. 8-Оксихинолин с Li^+ дает красное окрашивание раствора и др.

Реакция с фторидом аммония или калия. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора хлорида лития, прибавьте к нему столько же капель раствора фторида аммония и 2—3 капли раствора аммиака. Смесь нагрейте до кипения. При этом медленно выделяется белый аморфный осадок фторида лития:

$$LiCl + NH_4F \longrightarrow \downarrow \mathbf{LiF} + NH_4Cl$$

или в ионной форме:

$$Li^+ + F^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{LiF}$$

Подействуйте на полученный осадок уксусной кислотой (3 капли). Осадок растворяется.

Фториды других щелочных металлов растворимы в воде и не осаждаются фторидом аммония. Реакцию с NH_4F применяют для обнаружения и отделения Li^+ от остальных катионов щелочных металлов. Однако Mg^{2+} с F^- образует белый осадок MgF_2, поэтому Mg^{2+} мешает обнаружению Li^+.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить в щелочной среде в присутствии аммиака при $pH = 9 - 10$.

2. Катионы щелочноземельных металлов, а также Pb^{2+}, Cu^{2+} и другие, образующие с F^- малорастворимые фториды, должны быть предварительно отделены.

3. В присутствии большого количества примесей во избежание ошибки выделившийся осадок LiF следует отделить, промыть водой, растворить в уксусной кислоте и переосадить.

4. Отделение Li^+ от Na^+ — довольно трудный процесс. Лучшим методом отделения является осаждение Li_3PO_4 при помощи фосфорнокислого холина в 50%-ном изопропиловом спирте.

Реакция с феррипериодатом калия. Периодаты образуют с растворами солей железа(III) осадки, растворимые в избытке гидроокиси калия и периодата. При этом образуется калиевая соль феррипериодной кислоты, характеризующаяся наличием комплексного аниона $FeIO_6^{2-}$. Феррипериодатный комплекс служит избирательным реагентом на ионы лития.

Из ионов щелочных металлов только Li^+ реагирует с $FeIO_6^{2-}$ даже в разбавленных растворах и на холоду с образованием малорастворимого бледно-желтого осадка $LiK[Fe(IO_6)]$.

Смешайте в пробирке 1 каплю нейтрального или щелочного испытуемого раствора с 1 каплей насыщенного раствора хлорида натрия и затем с 2 каплями реактива. Одновременно поставьте «холостой» опыт с дистиллированной водой. Обе пробирки опустите на 15—20 с в воду, нагретую до 50 °С. В присутствии ионов лития появляется бледно-желтая муть, собирающаяся в осадок. В это же время содержимое пробирки, в которой проводится «холостой» опыт, остается прозрачным.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят при $pH > 9$.

2. Все катионы щелочных металлов не мешают этой реакции.

3. Насыщенный раствор хлорида натрия при 90—100 °С дает осадок с реактивом. Поэтому не следует нагревать воду в водяной бане при температуре больше 50 °С.

4. Соли аммония мешают реакции, снижая щелочность раствора. Поэтому они должны быть предварительно удалены кипячением с КОН или путем выпаривания исследуемого раствора и прокаливания остатка.

5. Катионы двухвалентных металлов также образуют осадки с феррипериодатным комплексом. Для их удаления применяют щелочной раствор 8-оксихинолина, образующий с ними осадки.

Реакция окрашивания пламени. Летучие соединения лития окрашивают бесцветное пламя горелки в карминово-красный цвет. Эта реакция весьма чувствительна. В присутствии солей натрия окраска, вызываемая литием, совершенно маскируется. В этом случае применяют индиговую призму или кобальтовое стекло, не пропускающее желтых лучей натрия.

§ 10. Обнаружение Na^+-ионов

Реакция с антимонатом калия $K[Sb(OH)_6]$. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора какой-либо соли натрия, прибавьте к нему столько же раствора $K[Sb(OH)_6]$ и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. При этом выпадает белый кристаллический осадок:

$$NaCl + K[Sb(OH)_6] \longrightarrow \downarrow \mathbf{Na[Sb(OH)_6]} + KCl$$

или в ионной форме:

$$Na^+ + [Sb(OH)_6]^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{Na[Sb(OH)_6]}$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить в строго нейтральной среде при pH = 7. В сильнощелочной среде осадок не образуется. В кислой среде (при pH < 7) из раствора реактива выпадает белый аморфный осадок сурьмяной кислоты

$$K[Sb(OH)_6] + H^+ \longrightarrow K^+ + \mathbf{H[Sb(OH)_6]}$$

$$H[Sb(OH)_6] \rightleftarrows \downarrow \mathbf{HSbO_3} + 3H_2O$$

который ошибочно может быть принят за осадок антимоната натрия.

Начинающему студенту трудно добиться строго нейтральной среды. Поэтому данная реакция обнаружения Na^+-ионов часто вводит экспериментатора в заблуждение.

2. Ионы аммония, лития, магния и других элементов мешают обнаружению Na^+. В присутствии солей аммония получается осадок сурьмяной кислоты, а в присутствии Li^+, Mg^{2+} и других ионов — белые кристаллические осадки антимонатов этих элементов.

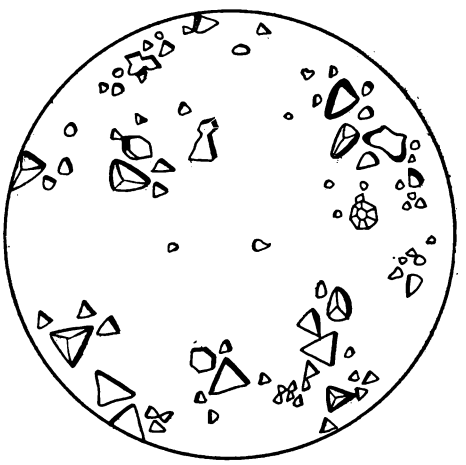


Рис. 17. Кристаллы $CH_3COONa \cdot UO_2(CH_3COO)_2$.

Для устранения вредного влияния посторонних ионов испытуемый раствор следует прокипятить с несколькими каплями разбавленного раствора KOH (реакция щелочная). При этом соли аммония разрушаются и в осадок выпадают гидроокиси мешающих катионов. Осадок отделяют центрифугированием. Раствор нейтрализуют разбавленной HCl до нейтральной реакции. Избыток воды выпаривают и затем приступают к выполнению реакции на Na^+-ионы.

3. Осаждение $Na[Sb(OH)_6]$ лучше идет на холоду, потому что растворимость осадка при нагревании сильно возрастает.

4. Осаждение следует вести из концентрированных растворов, так как из разбавленных растворов осадок выпадает медленно или совсем не образуется (разбавленные растворы необходимо предварительно концентрировать выпариванием).

5. Раствор $Na[Sb(OH)_6]$ склонен к пересыщению, поэтому образование осадка можно ускорить трением стеклянной палочки о стенки пробирки. Если осадок все же не образуется, то прежде чем сделать вывод об отсутствии Na^+, следует оставить смесь анализируемого раствора и реактива на сутки, так как реакция мало чувствительна: открываемый минимум — 0,3 мкг, предельная концентрация — $1 : 3{,}3 \cdot 10^3$, предельное разбавление — 3300.

Микрокристаллоскопическая реакция с уранилацетатом $UO_2(CH_3COO)_2$. Поместите каплю раствора NaCl на предметное стекло и выпарьте почти досуха на водяной бане. Рядом поместите 2 капли раствора уранилацетата в разбавленной уксусной кислоте. Стеклянной палочкой соедините реактив с остатком.

Вскоре после этого выделяются зеленовато-желтые или бесцветные тетраэдры и октаэдры уранилацетата натрия $NaUO_2(CH_3COO)_3$ или $CH_3COONa \cdot UO_2(CH_3COO)_2$, которые легко различимы под микроскопом (рис. 17).

$$3UO_2(CH_3COO)_2 + 2NaCl \rightleftarrows 2NaUO_2(CH_3COO)_3 + UO_2Cl_2$$

Эту реакцию можно проводить в присутствии других катионов, в том числе K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+.

Чувствительность реакции повышается в присутствии солей магния и цинка. При этом образуются кристаллы более сложного состава, например $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$.

Реакция специфична для Na^+-ионов. Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+} мешают указанной реакции только при концентрациях, превышающих 0,005 г на 1 мл.

Реакция окрашивания пламени. Летучие соединения натрия окрашивают пламя в характерный желтый цвет.

§ 11. Обнаружение Mg^{2+}-ионов

Реакция с гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4. а) Поместите в пробирку по 2—3 капли растворов $MgCl_2$ и NH_4Cl, прибавьте к полученной смеси 2—3 капли раствора Na_2HPO_4. Тщательно перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой и затем добавьте к раствору NH_3 до щелочной реакции. Выпадает белый кристаллический осадок магний-аммоний фосфата $MgNH_4PO_4$:

$$MgCl_2 + Na_2HPO_4 \longrightarrow \downarrow\mathbf{MgHPO_4} + 2NaCl$$
$$MgHPO_4 + NH_3 \longrightarrow \downarrow\mathbf{MgNH_4PO_4}$$

или в ионной форме:

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 \longrightarrow \downarrow\mathbf{MgNH_4PO_4}$$

б) Для микрокристаллоскопического обнаружения Mg^{2+} в виде $MgNH_4PO_4$ поместите каплю анализируемого раствора на предметное стекло. К ней прибавьте из капиллярной пипетки сначала каплю раствора NH_4Cl, затем каплю концентрированного раствора NH_3. Наконец, внесите в раствор кристаллик гидрофосфата натрия $Na_2HPO_4 \cdot 6H_2O$. Предметное стекло рекомендуется осторожно нагреть на крышке водяной бани. При этом образуются кристаллы в виде шестилучевых звезд (рис. 18). Из разбавленных растворов выделяются кристаллы иного вида (рис. 19).

Образующийся осадок $MgNH_4PO_4$ растворяется в кислотах. Реакции направляются в сторону образования слабых электролитов: ионов гидрофосфата HPO_4^{2-} и дигидрофосфата $H_2PO_4^-$. При действии сильных кислот образуется также ортофосфорная кислота H_3PO_4:

$$MgNH_4PO_4 + H^+ \longrightarrow Mg^{2+} + NH_4^+ + HPO_4^{2-}$$
$$HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows H_2PO_4^-$$
$$H_2PO_4^- + H^+ \rightleftarrows H_3PO_4$$

Образование тех или иных продуктов реакции зависит от кислотности раствора, т. е. от силы и концентрации кислоты, взятой для растворения осадка. При действии CH_3COOH на $MgNH_4PO_4$ образуются только HPO_4^{2-} и $H_2PO_4^-$ и не образуется H_3PO_4, так как уксусная кислота более слабая кислота, чем H_3PO_4. Поэтому реакцию растворения $MgNH_4PO_4$ в уксусной кислоте следует представлять так:

$$MgNH_4PO_4 + CH_3COOH \longrightarrow Mg^{2+} + NH_4^+ + HPO_4^{2-} + CH_3COO^-$$
$$HPO_4^{2-} + CH_3COOH \rightleftarrows H_2PO_4^- + CH_3COO^-$$

$$MgNH_4PO_4 + 2CH_3COOH \longrightarrow Mg^{2+} + NH_4^+ + H_2PO_4^- + 2CH_3COO^-$$

Однако следует иметь в виду, что при растворении $MgNH_4PO_4$ в сильных кислотах образуется преимущественно фосфорная кислота.

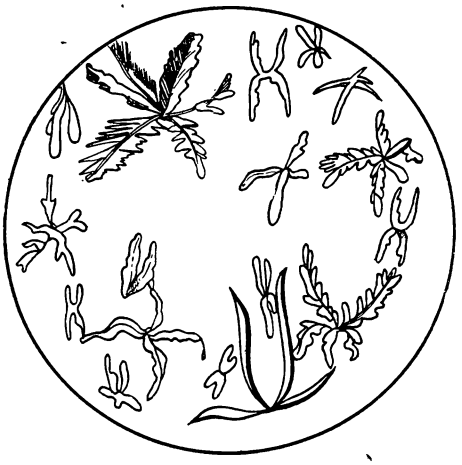


Рис. 18. Кристаллы $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_6O$, выделяемые из концентрированных растворов.

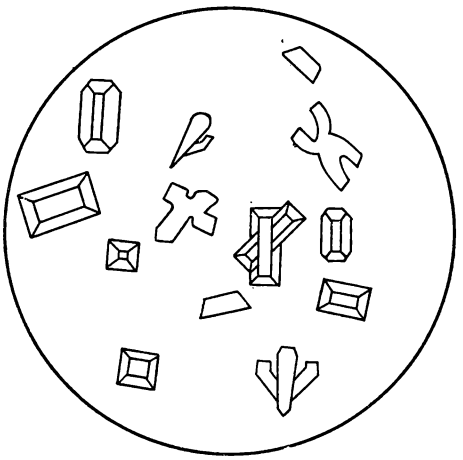


Рис. 19. Кристаллы $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, выделяемые из разбавленных растворов.

Условия проведения реакции. 1. Осаждение рекомендуется проводить при $pH > 7$.

2. Li^+ и другие катионы (кроме катионов I аналитической группы) должны быть предварительно удалены, потому что большинство катионов других аналитических групп образует в этих условиях нерастворимые фосфаты.

При проведении микрокристаллоскопической реакции в присутствии Ca^{2+}, часто сопутствующего Mg^{2+}, в исследуемый раствор прибавляют лимонную кислоту. Это дает возможность проводить реакцию в присутствии Ca^{2+}.

3. При осаждении $MgNH_4PO_4$ следует добавлять небольшой избыток NH_4Cl во избежание выпадения в щелочной среде аморфного осадка $Mg(OH)_2$. Однако большой избыток NH_4Cl препятствует осаждению $MgNH_4PO_4$ вследствие образования комплексных ионов $[MgCl_3]^-$ и $[MgCl_4]^{2-}$:

$$Mg^{2+} + 3Cl^- \rightleftarrows [MgCl_3]^-$$
$$Mg^{2+} + 4Cl^- \rightleftarrows [MgCl_4]^{2-}$$

4. Нагревание раствора до 75—100 °С благоприятствует образованию кристаллического осадка.

5. Растворы $MgNH_4PO_4$ склонны к пересыщению, поэтому для ускорения выпадения осадка рекомендуется потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки.

6. При малом содержании Mg^{2+} или при работе с разбавленными растворами окончательный вывод о присутствии или отсутствии Mg^{2+} можно сделать лишь через 1—2 ч после проведения реакции.

Реакция с 8-оксихинолином (оксином) C_9H_6NOH. Поместите каплю раствора, содержащего Mg^{2+}, в пробирку или на фарфоровую пластинку, добавьте по капле растворов NH_4Cl, NH_3 и 8-оксихинолина. При этом образуется зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолята магния:

$$2C_9H_6NOH + Mg^{2+} \longrightarrow \downarrow Mg(C_9H_6NO)_2 + 2H^+$$

Ионы NH_4^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ba^{2+}, Sr^{2+} и Ca^{2+} не дают осадков с 8-оксихинолином.

Эту реакцию применяют для отделения Mg^{2+} от остальных катионов I группы, в том числе и от Li^+, также для количественного определения магния.

Условия проведения реакции. 1. Осаждение рекомендуется проводить при pH = 8—13.

Оксихинолаты других ионов осаждаются при различных значениях pH:

Катион . . .	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Mo^{IV}	Al^{3+}	Ti^{IV}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
pH	3—12	3—14	4—7	4—10	5—10	5—13	5—14

2. Реактив осаждает катионы многих других элементов, поэтому катионы, помимо I и II аналитических групп, должны отсутствовать.

3. Если реакцию приходится вести в присутствии других катионов, осаждаемых оксихинолином, то применяют методы маскировки мешающих ионов (см. гл. III, § 14).

4. Осаждение лучше проводить при нагревании.

Реакция с *п*-нитробензолазорезорцином (магнезон I). Поместите 2—3 капли исследуемого нейтрального или слабокислого раствора на капельную пластинку, прибавьте 1—2 капли раствора магнезона, обладающего в щелочной среде красно-фиолетовой окраской. Если раствор окрашивается в желтый цвет (что указывает на кислый характер среды), добавьте 1—3 капли раствора NaOH или KOH. В присутствии ионов магния раствор окрашивается в синий цвет или выпадает такого же цвета осадок.

Механизм реакции основан на осаждении $Mg(OH)_2$, сопровождающемся явлением адсорбции красителя на поверхности гидроокиси магния. Адсорбция некоторых красителей так называемых азо- и антрахинонового ряда сопровождается изменением первоначального цвета неадсорбированного красителя. Так как адсорбция красителя на поверхности $Mg(OH)_2$ протекает мгновенно, то это явление служит прекрасным средством для обнаружения ионов магния, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} и Al^{3+} не мешают этой реакции. Соли аммония препятствуют осаждению $Mg(OH)_2$, поэтому их необходимо предварительно удалить.

Капельная реакция Н. А. Тананаева. Поместите на фильтровальную бумагу каплю раствора фенолфталеина, каплю нейтрального раствора испытуемого вещества и каплю раствора аммиака. При этом появляется красное пятно, обусловленное щелочностью аммиачного раствора и образующейся гидроокиси магния. Появление окрашивания еще не дает оснований сделать какие-либо выводы относительно присутствия Mg^{2+}. При подсушивании мокрого пятна над пламенем горелки избыток NH_3 улетучивается, гидроокись магния обезвоживается и красное пятно обесцвечивается. Если затем смочить высушенное пятно дистиллированной водой, то вновь появляется красная окраска, обусловленная образованием $Mg(OH)_2$.

Цветная реакция Тананаева дает возможность обнаруживать Mg^{2+} в присутствии K^+, Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+}. Катионы других аналитических групп должны быть удалены. Выполнение реакции на фильтровальной бумаге показано на рис. 4 (см. гл. III, § 5).

Реакция с гипоиодитом. Свежеосажденный белый осадок $Mg(OH)_2$ окрашивается в красно-бурый цвет при действии гипоиодита вследствие адсорбции элементного иода на поверхности осадка гидроокиси магния. Красно-бурая окраска обесцвечивается при обработке осадка иодидом или гидроокисью калия, спиртом и другими растворителями, растворяющими иод, а также при действии сульфита или тиосульфата, восстанавливающими иод.

При выполнении данной реакции реактивом служит раствор иода в иодиде калия, обесцвеченный добавлением возможно малого количества KOH или NaOH. В образующемся растворе гипоиодита устанавливается подвижное равновесие:

$$2NaOH + I_2 \rightleftarrows NaIO + NaI + H_2O$$

или в ионной форме:

$$I_2 + 2OH^- \rightleftarrows IO^- + I^- + H_2O$$

На фарфоровую пластинку поместите 5—10 капель 1 н. раствора иода, растворенного в 20%-ном растворе KI, добавьте по каплям 1 н. раствор KOH (или NaOH) до появления лимонно-желтой окраски и затем 1—2 капли нейтрального или слегка подкисленного исследуемого раствора.

В присутствии Mg^{2+} появляются красно-бурые хлопья *.

При действии реактива на раствор, содержащий Mg^{2+}, выпадает $Mg(OH)_2$, вследствие чего динамическое равновесие, установленное между иодом и щелочью, с одной стороны, и иодидом и гипоиодитом, с другой, нарушается. Реакция сдвигается справа налево и в растворе появляется некоторое количество иода, адсорбирующегося на поверхности выпадающей гидроокиси магния с образованием красно-бурого осадка.

Реакцию можно представить следующей схемой:

$$x Mg^{2+} + 2x OH^- + \frac{y}{2} I_2 \longrightarrow [Mg(OH)_2]_x I_y$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят в щелочной среде при pH < 10; избыток щелочи вреден.

2. Соли аммония и ионы III, IV и V аналитических групп должны отсутствовать.

3. Восстановители мешают реакции.

4. Фосфаты и оксалаты также мешают реакции вследствие образования компактных осадков фосфата и оксалата магния, не способных адсорбировать иод в отличие от аморфного осадка $Mg(OH)_2$ с хорошо развитой поверхности.

§ 12. Обзор действия реактивов на катионы первой аналитической группы

В процессе выполнения общих и частных реакций необходимо составить сводную таблицу действия реактивов на катионы изучаемой группы (см. гл. III, § 25).

На основании данных табл. 8 самостоятельно сделайте соответствующие выводы и занесите их в свой лабораторный журнал.

§ 13. Анализ смеси катионов второй подгруппы (Li^+, Na^+, Mg^{2+})

Вариант 1

1. Обнаружение Mg^{2+}. К анализируемому раствору прибавляют раствор химически чистого KOH и кипятят. Выпадает $Mg(OH)_2$. Осадок отфильтровывают, растворяют в уксусной кислоте и открывают Mg^{2+} (см. § 11).

2. Обнаружение Li^+. Фильтрат, полученный в предыдущем опыте, обрабатывают K_2CO_3 при нагревании. В присутствии Li^+ выпадает осадок Li_2CO_3. Осадок отфильтровывают и проводят с ним поверочные реакции (см. § 9).

3. Обнаружение Na^+. В полученном фильтрате обнаруживают Na^+ (см. § 10).

Вариант 2

1. Обнаружение Mg^{2+}. К испытуемому раствору прибавляют 8-оксихинолин (см. § 11). В присутствии Mg^{2+} образуется зеленовато-желтый кристаллический осадок.

2. Обнаружение Li^+ и Na^+ проводят, как в варианте 1.

Вариант 3

1. Отделение Li^+ и Mg^{2+} от Na^+. К исследуемому раствору прибавляют K_2CO_3 и кипятят. При этом образуется осадок, содержащий Li_2CO_3 и $MgCO_3$, а ионы натрия остаются в растворе. Осадок отделяют фильтрованием или центрифугированием и растворяют при кипячении в хлористоводородной кислоте до полного разложения карбонатов и угольной кислоты.

2. Обнаружение Na^+. Фильтрат, содержащий Na^+, используют для обнаружения Na^+ (§ 10).

3. Обнаружение Li^+ и Mg^{2+}. Раствор, содержащий только Li^+ и Mg^{2+}, анализируют, как описано в варианте 1.

* Цвет осадка зависит от концентрации Mg^{2+}-ионов.

Таблица 8. **Действие реактивов на катионы первой аналитической группы**

Реактивы	Катионы		
	Li^+	Na^+	K^+
NaOH, KOH			
$(NH_4)_2CO_3$ (при кипячении или стоянии)	Белый осадок Li_2CO_3 осаждается не полностью Растворяется в кислотах и солях аммония		
Na_2CO_3, K_2CO_3 (при нагревании)	Белый осадок Li_2CO_3		
Na_2HPO_4	Белый осадок Li_3PO_4; в присутствии NaOH выпадает Li_2NaPO_4 Осаждается не полностью, растворяется в кислотах и солях аммония		
$K[Sb(OH)_6]$	Белый кристаллический осадок $Li[Sb(OH)_6]$ (из концентрированных растворов) Растворяется в KOH, NaOH и HCl	Белый кристаллический осадок **$Na[Sb(OH)_6]$** Растворяется в NaOH, KOH и HCl	
$NaHC_4H_4O_6$ или $H_2C_4H_4O_6$+ $+CH_3COONa$			Белый кристаллический осадок **$KHC_4H_4O_6$** Растворяется в кислотах KOH и NaOH
$Na_3[Co(NO_2)_6]$			Желтый кристаллический осадок **$K_2Na[Co(NO_2)_6]$** Растворяется в минеральных кислотах
$H_2[PtCl_6]$			Желтый кристаллический осадок **$K_2[PtCl_6]$**
$UO_2(CH_3COO)_2$ или $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$	Зеленовато-желтый кристаллический осадок $LiZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$	Зеленовато-желтый кристаллический осадок **$NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$**	
NH_4F или NaF	Белый аморфный осадок **LiF** Растворяется в уксусной и минеральных кислотах		
8-Оксихинолин $C_9H_6N(OH)$			
$Na[B(C_6H_5)_4]$ $Na[B(C_6H_5)_4]$+3 н. NaOH			**$K[B(C_6H_5)_4]$** **$K[B(C_6H_5)_4]$**

Rb^+	Cs^+	Fr^+	NH_4^+	Mg^{2+}
			Выделяется **NH_3** (при кипячении)	Белый осадок $Mg(OH)_2$ Растворяется в кислотах и солях аммония
				Белый осадок $Mg_2(OH)_2CO_3$ Осаждается не полностью, растворяется в кислотах и солях аммония
			Выделяется **NH_3** (при кипячении)	Белый осадок $MgCO_3 \xrightarrow{H_2O} Mg_2(OH)_2CO_3$
			Выделяется NH_3 (при кипячении)	Белый осадок $MgHPO_4$; в присутствии NH_4OH выпадает **$MgNH_4PO_4$** Растворяется в кислотах
			Белый аморфный осадок $H[Sb(OH)_6]$ Растворяется в HCl, NaOH и KOH	Белый осадок $Mg[Sb(OH)_6]_2$ Растворяется в HCl
Белый кристаллический осадок $RbHC_4H_4O_6$	Белый кристаллический осадок $CsHC_4H_4O_6$	Белый кристаллический осадок $FrHC_4H_4O_6$	Белый кристаллический осадок $NH_4HC_4H_4O_6$	
Растворяются в кислотах, KOH и NaOH				
Желтый кристаллический осадок $Rb_2Na[Co(NO_2)_6]$	Желтый кристаллический осадок $Cs_2Na[Co(NO_2)_6]$	Желтый кристаллический осадок $Fr_2Na[Co(NO_2)_6]$	Желтый кристаллический осадок **$(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$**	
Растворяются в минеральных кислотах				
Желтый кристаллический осадок $Rb_2[PtCl_6]$	Желтый кристаллический осадок $Cs_2[PtCl_6]$	Желтый кристаллический осадок $Fr_2[PtCl_6]$	Желтый кристаллический осадок **$(NH_4)_2[PtCl_6]$**	
				Белый осадок **MgF_2** растворяется в NH_3
				Зеленовато-желтый кристаллический осадок **$Mg(C_9H_6NO)_2$** Растворяется в уксусной и минеральных кислотах
			$NH_4[B(C_6H_5)_4]$ NH_3	$Mg(OH)_2$

Другие варианты

Во многих случаях Li^+ отделяют экстрагированием LiCl безводным амиловым спиртом или ацетоном, в которых хлориды других щелочных металлов не растворяются.

Один из вариантов систематического хода анализа смеси ионов натрия, лития и магния приведен в табл. 9.

Таблица 9 **Схема хода анализа смеси катионов 2-й подгруппы первой аналитической группы**

Операции	Реактивы	Катионы		
		Mg^{2+}	Li^+	Na^+
Осаждение $Mg(OH)_2$	KOH	Осадок 1 **$Mg(OH)_2$**	Раствор 1 Li^+, Na^+, K^+, OH^-	
Растворение $Mg(OH)_2$	HCl	Mg^{2+}		
Обнаружение Mg^{2+}	Na_2HPO_4 + + NH_4OH	**$MgNH_4PO_4$**		
Подкисление раствора 1 и выпаривание	HCl		LiCl, NaCl, KCl	
Экстракция	Амиловый спирт или ацетон		Раствор 2 LiCl	Сухой остаток 2 NaCl, KCl
Удаление спирта Растворение LiCl	H_2O		Li^+	
Обнаружение Li^+ по окрашиванию пламени			Карминово-красное окрашивание	
Обнаружение Li^+ по образованию осадка	$K_2[FeIO_6]$		**$LiK[FeIO_6]$** бледно-желтый	
Растворение сухого остатка 2	H_2O			Na^+, K^+
Обнаружение Na^+	$K[Sb(OH)_6]$			**$Na[Sb(OH)_6]$**

§ 14. Анализ смеси NH_4^+-, Na^+-, K^+-, Mg^{2+}-ионов

Анализ смеси NH_4^+, Na^+, K^+- и Mg^{2+} может быть проведен разными способами.

Обычно анализ начинают с испытания реакции среды и определения pH раствора. Для этого каплю анализируемого раствора наносят стеклянной палочкой на индикаторную бумагу или помещают каплю индикатора в исследуемый раствор (см. гл. III, § 16).

Эта проверка имеет большое значение, позволяя сделать некоторые заключения, например сильнощелочная реакция раствора, не содержащего осадка и не пахнущего аммиаком, указывает на присутствие гидролизующихся солей типа Na_2CO_3 или свободных щелочей и на отсутствие Mg^{2+} и NH_4^+; кислая реакция — на присутствие аммонийных солей сильных кислот или свободных кислот.

В дальнейшем мы не будем повторять о необходимости проверки реакции среды, но это испытание нужно проводить систематически в процессе анализа разнообразных смесей и индивидуальных соединений.

Предварительно в отдельной пробе обнаруживают аммоний, который мешает дальнейшему обнаружению K^+ и Na^+. Если NH_4^+ отсутствует, то приступают к открытию других ионов. Если же предварительным опытом установлено, что анализируемый раствор содержит NH_4^+-ионы, то их следует удалить перед проведением реакций на K^+ и Na^+ (см. § 4).

Ход анализа

Вариант 1

Рекомендуемый вариант систематического хода анализа смеси катионов I аналитической группы представлен в табл. 10.

1. Обнаружение и отделение NH_4^+-ионов. Поместите в две пробирки по 5 капель анализируемой смеси. В одну пробирку (проба I), в которой предполагается открыть K^+, добавьте 5 капель 2 н. раствора Na_2CO_3 или NaOH. В другую пробирку (проба II), в которой будете обнаруживать Na^+, прилейте 5 капель 2 н. раствора K_2CO_3 или KOH. Затем содержимое пробирок нагрейте на слабом пламени горелки до кипения. При этом в случае присутствия в анализируемом растворе солей аммония из обеих пробирок выделяется NH_3, который обнаруживают указанными в § 3 методами. Обнаружению NH_4^+ другие катионы не мешают.

При наличии солей аммония необходимо кипятить раствор до полного исчезновения запаха аммиака.

2. Обнаружение и отделение Mg^{2+}-ионов. При кипячении исследуемого раствора с Na_2CO_3(NaOH) или K_2CO_3(KOH) ионы калия и натрия остаются в растворе, а Mg^{2+} выпадает в осадок в виде оксикарбоната или гидроокиси (см. § 2).

Если анализу подвергается смесь, содержащая только Na^+, K^+ и Mg^{2+}, то в случае выделения осадка оксикарбоната, образующегося при кипячении отдельной порции исследуемого раствора с Na_2CO_3 или K_2CO_3, можно сделать вывод о присутствии Mg^{2+}.

Выпавшие при кипячении анализируемого раствора с Na_2CO_3 или NaOH осадки $Mg_2(OH)_2CO_3$ или $Mg(OH)_2$ отделите от раствора фильтрованием или центрифугированием, растворите их в CH_3COOH или HCl и проделайте поверочные реакции на Mg^{2+} (§ 11). Так как Na^+, K^+, NH_4^+ обнаружению Mg^{2+} с реактивом Na_2HPO_4 не мешают, то ионы магния могут быть обнаружены также из отдельной пробы раствора дробным методом.

Для проведения реакции на Mg^{2+} дробным методом поместите в пробирку 2 капли исходного анализируемого раствора и прибавьте по 2 капли 2 н. раствора NH_4Cl, 6 н. раствора NH_4OH и 2 н. раствора Na_2HPO_4. Реакция раствора должна быть щелочной. Содержимое пробирки нагрейте. В присутствии Mg^{2+} выпадает белый кристаллический осадок магний-аммоний фосфата $MgNH_4PO_4$ (см. § 11).

С фильтратом, полученным из первой пробирки, в которую был прибавлен Na_2CO_3 или NaOH, проведите реакции на K^+ (см. § 5); с фильтратом из второй пробирки, в которую был прибавлен K_2CO_3 или KOH, — выполните реакции для обнаружения Na^+ (см. § 10).

Таблица 10. **Схема хода анализа смеси катионов первой аналитической группы (NH_4^+, Na^+, K^+, Mg^{2+})**

Вариант 1

—	Операции	Реактивы	Катионы		
			NH_4^+	K^+, Na^+	Mg^{2+}
Проба I Открытие NH_4^+, Mg^{2+}, K^+	Обнаружение и отделение NH_4^+, Mg^{2+}	Na_2CO_3 или NaOH (при кипячении до исчезновения запаха NH_3)	Выделение газа **NH_3** Характерный запах	Раствор 1 K^+, Na^+	Белый осадок * **$Mg(OH)_2$** или **$Mg_2(OH)_2CO_3$** (поверочные реакции см. § 11)
	Обнаружение K^+ (раствор 1)	$Na_3[Co(NO_2)_6]$ (при подкислении уксусной кислотой)		Желтые кристаллы **$K_2Na[Co(NO_2)_6]$**	
Проба II Открытие NH_4^+, Mg^{2+}, Na^+	Обнаружение и отделение NH_4^+ и Mg^{2+}	K_2CO_3 или KOH (при кипячении до исчезновения запаха NH_3)	Выделение газа **NH_3** Характерный запах	Раствор 2 K^+, Na^+	Белый осадок * **$Mg(OH)_2$** или **$Mg_2(OH)_2CO_3$** (поверочные реакции см. § 11)
	Обнаружение Na^+ (раствор 2)	$UO_2(CH_3COO)_2$ (при подкислении уксусной кислотой)		Зеленовато-желтые кристаллы ** **$CH_3COONa \cdot UO_2(CH_3COO)_2$**	
		$K[Sb(OH)_6]$ (при нейтрализации уксусной кислотой)		Белые кристаллы **$Na[Sb(OH)_6]$**	

* Обнаружение Mg^{2+} можно также проводить дробным методом из отдельной пробы анализируемого раствора при помощи смеси $Na_2HPO_4+NH_3+NH_4Cl$; Na^+, K^+, NH_4^+ не мешают обнаружению Mg^{2+}.

** Обнаружение Na^+ в виде уранилацетата натрия можно также проводить дробным методом из отдельной пробы исходного раствора; Mg^{2+} и NH_4^+ не мешают открытию Na^+.

3. Обнаружение K^+-ионов. Если ионы аммония в анализируемом растворе отсутствуют, то обнаружение K^+ можно провести и из общей пробы при помощи $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (см. § 5). В присутствии K^+ выпадает желтый кристаллический осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.

В этом случае открытие K^+ можно провести также при помощи $Na[B(C_6H_5)_4]$. В присутствии ионов калия выпадает белый кристаллический осадок $K[B(C_6H_5)_4]$, нерастворимый в минеральных кислотах (см. § 5).

Если же аммоний присутствует, то предварительно удалите его из раствора кипячением с Na_2CO_3 или NaOH, как указано выше. Затем фильтрат подкислите уксусной кислотой и проведите реакцию на K^+ при помощи $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (см. § 5).

В этом случае открытие K^+ можно провести также при помощи $Na[B(C_6H_5)_4]$ в среде 3 н. раствора NaOH (см. § 5).

4. Обнаружение Na^+-ионов. Если в анализируемом растворе отсутствуют NH_4^+ и Mg^{2+}, то можно в отдельной пробе анализируемого раствора обнаружить Na^+ при помощи $K[Sb(OH)_6]$ или $UO_2(CH_3COO)_2$ (см. § 10).

Если присутствуют соли аммония и магния, то для открытия Na^+ с помощью $K[Sb(OH)_6]$ предварительно удалите их из раствора кипячением с K_2CO_3 или KOH, как указано выше. Затем фильтрат нейтрализуйте уксусной кислотой и при помощи раствора $K[Sb(OH)_6]$ проведите реакции обнаружения Na^+.

Na^+ можно также открыть по образованию характерных кристаллов уранилацетата натрия $CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2UO_2$.

5. Дополнительные поверочные реакции. Для проверки полученных результатов анализа рекомендуется проделать дополнительные поверочные реакции:

1) для обнаружения Na^+ — реакцию окрашивания пламени (см. § 10);

2) для обнаружения K^+ — микрокристаллоскопическую реакцию с $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ и реакцию окрашивания пламени (см. § 5);

3) для обнаружения Mg^{2+} — капельную реакцию Н. А. Тананаева и реакцию с гипоиодитом (см. § 11).

Вариант 2

Схема этого варианта хода анализа смеси катионов I аналитической группы приведена в табл. 11.

1. Обнаружение NH_4^+-ионов. Прилейте к 1—2 каплям анализируемого раствора, помещенного на часовое стекло или в пробирку, снабженную насадкой, 2—3 капли 2 н. раствора NaOH, чтобы раствор был щелочным. Далее поступайте так, как описано в § 3.

Выделение аммиака указывает на присутствие NH_4^+, а образование осадка $Mg(OH)_2$ — на присутствие Mg^{2+}. Если $Mg(OH)_2$ не выпадает, то это еще не означает, что Mg^{2+} отсутствует.

2. Обнаружение Mg^{2+}-ионов. Поместите каплю анализируемого раствора на предметное стекло. Прибавьте к ней по капле растворов NH_4Cl и NH_3 и маленький кристаллик $Na_2HPO_4 \cdot 6H_2O$. Далее поступайте так, как описано в § 11.

Выделение характерных кристаллов $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ указывает на присутствие Mg^{2+}.

3. Удаление солей аммония. Обнаружению K^+ и Na^+ мешает аммоний, поэтому его предварительно удаляют путем прокаливания. Для

Таблица 11. **Схема хода анализа смеси катионов первой аналитической группы [NH_4^+, Na^+, K^+ и Mg^{2+}]**

Вариант 2

Операции	Реактивы	Катионы		
		NH_4^+, K^+, Na^+, Mg^{2+}		
Обнаружение NH_4^+ (отдельная проба)	NaOH или KOH (при нагревании)	Выделение газа **NH_3**. Характерный запах	Раствор 1 K^+, Na^+	Белый осадок **$Mg(OH)_2$**
Обнаружение Mg^{2+} (отдельная проба)	Na_2HPO_4 ($NH_3 + NH_4Cl$)		Раствор 2 NH_4^+, K^+, Na^+	Белые кристаллы **$MgNH_4PO_4$**
Удаление солей аммония путем выпаривания части анализируемого раствора и прокаливания сухого остатка *	HCl	$NH_3\uparrow +$ $+ HCl\uparrow$	Сухой остаток (соли калия, натрия и магния)	
Растворение сухого остатка	Вода, HCl		Раствор 3 K^+, Na^+, Mg^{2+}	
Обнаружение K^+ (отдельные пробы из раствора 3)	$Na_3[Co(NO_2)_6]$		Желтые кристаллы **$K_2Na[Co(NO_2)_6]$**	
	$Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$		Черные кристаллы **$K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$**	
Обнаружение Na^+ (отдельная проба из раствора 3)	$UO_2(CH_3COO)_2$		Зеленовато-желтые кристаллы **$CH_3COONa \cdot UO_2(CH_3COO)_2$**	

* При выпаривании досуха раствора, содержащего $MgCl_2$, и последующем прокаливании сухого остатка в фарфоровой чашке образуется нерастворимая в воде хлорокись магния:

$$MgCl_2 + HOH \overset{t}{\rightleftarrows} Mg(OH)Cl + HCl$$

$$2Mg(OH)Cl \xrightarrow{t} O\begin{matrix}\diagup Mg-Cl \\ \diagdown Mg-Cl\end{matrix} + H_2O$$

Однако Mg_2OCl_2 растворяется в хлористоводородной кислоте. Поэтому при растворении сухого остатка к воде необходимо добавлять HCl.

этого 5—10 капель исследуемого раствора выпарьте досуха в маленьком тигле или фарфоровой чашке. Полученный осадок прокалите до прекращения выделения белого дыма. По охлаждении остаток смочите 3—4 каплями 2 н. раствора HCl и снова выпарьте досуха (под тягой). К остатку прибавьте каплю хлористоводородной кислоты, несколько капель воды и слегка нагрейте. Осадок отцентрифугируйте, а раствор проверьте на присутствие K^+ и Na^+. Удаление и разложение солей аммония может быть также проведено другими способами (см. § 4).

4. Обнаружение K^+-ионов. Для обнаружения K^+ к одной капле свободного от солей аммония раствора на фарфоровой пластинке при-

бавьте 1—2 капли раствора $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Образующийся при этом желтый осадок указывает на присутствие K^+.

Для обнаружения K^+ можно также применить микрокристаллоскопическую реакцию с $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ (см. § 5). Образование характерных черных кристаллов $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ указывает на присутствие K^+.

5. Обнаружение Na^+-ионов. Выпарьте почти досуха на предметном стекле одну каплю свободного от солей аммония раствора, полученного, как указано при обнаружении ионов калия. Рядом с сухим остатком поместите каплю раствора уранилацетата. Далее поступайте так, как списано в § 10. Выделение характерных зеленовато-желтых кристаллов указывает на присутствие Na^+.

6. Дополнительные поверочные реакции. Для проверки полученных результатов анализа рекомендуется проделать опыты на окрашивание бесцветного пламени горелки.

§ 15. Анализ смеси NH_4^+-, K^+-, Rb^+-, Cs^+-, Li^+-, Na^+-, Mg^{2+}-ионов

Анализ смеси всех катионов I группы начинают с обнаружения NH_4^+ (см. § 3). Убедившись в наличии NH_4^+, удаляют соли аммония одним из известных методов (см. § 4), так как они мешают открытию других катионов первой аналитической группы.

Для разделения катионов I группы на подгруппы раствор солей катионов, свободный от NH_4^+, обрабатывают групповым реактивом $H_2C_4H_4O_6(NaHC_4H_4O_6)$ (см. § 2) *. Выпавшие осадки тартратов калия, рубидия и цезия переводят специальными методами в хлориды. Смесь хлоридов калия, рубидия и цезия анализируют, как указано в § 8. Раствор, содержащий смесь Li^+, Na^+, Mg^{2+} анализируют, как указано в § 12.

Обнаружению Na^+ в виде уранилацетата натрия мешают ионы лития, а в виде $Na[Sb(OH)_6]$ — ионы лития и магния. Следовательно, Li^+ и Mg^{2+} должны быть предварительно удалены из смеси, содержащей Na^+.

Для этого к нескольким каплям исходного раствора добавляют K_2CO_3 и смесь кипятят до полного удаления солей аммония, разлагающихся с выделением NH_3. При этом образуется осадок Li_2CO_3 и $Mg_2(OH)_2CO_3$. Осадок отделяют фильтрованием или центрифугированием и далее поступают так, как описано в § 13.

---

* В случае применения в качестве группового реактива солей натрия необходимо предварительно в отдельной пробе обнаружить Na^+ (см. § 10).

Глава V

ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}

§ 1. Характеристика второй аналитической группы катионов

Групповым реактивом II аналитической группы катионов является $(NH_4)_2CO_3$. Катионы II группы осаждаются при pH = 9—9,2 групповым реактивом в присутствии $NH_4Cl + NH_3$ в виде карбонатов. Это отличает II группу катионов от I группы, катионы которой в этой буферной смеси не осаждаются. В отличие от катионов остальных групп (III, IV и V) катионы II группы не осаждаются сероводородом и сульфидом аммония.

Большинство соединений катионов II аналитической группы бесцветно и мало растворимо в воде. Окрашены: хроматы, бихроматы, манганаты, перманганаты и гексанитрокобальтаты (III).

Все катионы II аналитической группы устойчивы по отношению к окислителям и восстановителям.

§ 2. Общие реакции катионов второй аналитической группы

Действие едкого кали или едкого натра. Растворы KOH и NaOH, реагируя с концентрированными растворами солей кальция, стронция и бария, образуют белые аморфные осадки гидроокисей. При этом наряду с гидроокисями частично осаждаются карбонаты кальция, стронция и бария вследствие загрязнения реактивов карбонатами, образующимися при поглощении едкими щелочами двуокиси углерода из воздуха:

$$Ca^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Ca(OH)_2$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow \downarrow CaCO_3 + H_2O$$

Гидроокиси кальция, стронция и бария являются сильными основаниями и относительно хорошо растворимы в воде. Растворимость $Sr(OH)_2$ и $Ba(OH)_2$ в отличие от $Ca(OH)_2$ сильно возрастает с повышением температуры и в горячей воде довольно значительна. Поэтому гидроокиси бария, стронция и кальция следует считать практически растворимыми в воде соединениями.

Действие аммиака. Не содержащий карбонатов водный раствор аммиака при действии на соли кальция, стронция, бария не осаждает гидроокисей, однако при стоянии смеси на воздухе происходит поглощение двуокиси углерода из воздуха и раствор мутнеет вследствие образования карбонатов.

Действие карбоната аммония. $(NH_4)_2CO_3$ является групповым реактивом на катионы II аналитической группы и используется в качественном анализе для их отделения от катионов I группы. При взаимо-

действии с растворами солей кальция, стронция и бария $(NH_4)_2CO_3$ осаждает соответствующие карбонаты:

$$Sr^{2+} + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow \downarrow \mathbf{SrCO_3} + 2NH_4^+$$

Карбонаты кальция, стронция и бария — белого цвета, практически нерастворимы в воде. Все они растворяются в уксусной, хлористоводородной и азотной кислотах с выделением двуокиси углерода:

$$SrCO_3 + 2H^+ \longrightarrow Sr^{2+} + H_2O + \mathbf{CO_2}\uparrow$$

Карбонаты катионов II аналитической группы растворяются также в воде при насыщении ее двуокисью углерода. При этом образуются бикарбонаты:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

Действие карбонатов калия и натрия. K_2CO_3 и Na_2CO_3 действуют на соли кальция, стронция и бария аналогично $(NH_4)_2CO_3$:

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{BaCO_3}$$

но при этом достигается полнота осаждения и устраняются помехи, всегда наблюдающиеся при осаждении карбонатов смесью $(NH_4)_2CO_3 + NH_3 + NH_4Cl$.

Предпочтение, отдаваемое карбонату аммония, основано на нежелании вводить в смесь катионы натрия или калия.

Действие хроматов. При взаимодействии растворимых в воде хроматов (например, K_2CrO_4) с растворами солей кальция, стронция и бария выпадают осадки хроматов $BaCrO_4$ и (из концентрированных растворов) $SrCrO_4$. Это кристаллические вещества желтого цвета. Хромат кальция сравнительно хорошо растворим в воде: $P_{CaCrO_4} = 1{,}5 \cdot 10^{-1}$ моль/л; $P_{SrCrO_4} = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $P_{BaCrO_4} = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В спирте их растворимость понижается.

В кислой среде растворимость хроматов катионов II группы значительно увеличивается. Так, хроматы кальция и стронция не осаждаются в присутствии уксусной кислоты (pH < 7), а при повышении концентрации ионов водорода (например, в солянокислом растворе) осадок $BaCrO_4$ не образуется. Реакцию образования хроматов в уксуснокислой среде используют в качественном анализе для отделения Ba^{2+} от Ca^{2+} и Sr^{2+}.

В качестве реактива вместо растворимых хроматов можно употреблять растворимые бихроматы. При действии $K_2Cr_2O_7$ на смесь Ba^{2+}, Ca^{2+} и Sr^{2+} образуется осадок $BaCrO_4$. При этом Ca^{2+} и Sr^{2+} остаются в растворе и не мешают открытию Ba^{2+}.

Действие гидрофосфата натрия. При добавлении раствора Na_2HPO_4 к раствору солей кальция, стронция и бария при pH = 5—6 выпадают белые аморфные осадки гидрофосфатов — $CaHPO_4$, $SrHPO_4$ и $BaHPO_4$:

$$Ba^{2+} + HPO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{BaHPO_4}$$

В нейтральной (pH = 7) или в щелочной (pH > 7) среде образуются средние фосфаты $Ca_3(PO_4)_2$, $Sr_3(PO_4)_2$ и $Ba_3(PO_4)_2$:

$$3Ba^{2+} + 2HPO_4^{2-} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{Ba_3(PO_4)_2} + 2H_2O$$

Фосфаты щелочноземельных металлов растворяются даже в уксусной кислоте с образованием дигидрофосфатов:

$$Ba_3(PO_4)_2 + 4CH_3COOH \longrightarrow 3Ba^{2+} + 2H_2PO_4^- + 4CH_3COO^-$$

Растворение фосфатов щелочноземельных металлов в уксусной кислоте с образованием растворимых дигидрофосфатов объясняется тем, что $K_{CH_3COOH} > K_{H_2PO_4^-} > K_{HPO_4^{2-}}$.

Сравнивая константы диссоциации уксусной и фосфорной кислот ($K_{CH_3COOH} = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$; $K_{H_3PO_4} = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$; $K_{H_2PO_4^-} = 2{,}0 \cdot 10^{-7}$; $K_{HPO_4^{2-}} = 3{,}6 \cdot 10^{-13}$), легко убедиться, что константа электролитической диссоциации уксусной кислоты больше второй и третьей констант электролитической диссоциации фосфорной кислоты, но меньше первой константы диссоциации фосфорной кислоты. Это означает, что уксусная кислота слабее фосфорной кислоты, диссоциирующей по первой ступени, но сильнее фосфорной кислоты, диссоциирующей по второй и третьей ступеням. Поэтому при взаимодействии уксусной кислоты с фосфатами щелочноземельных металлов происходит их растворение с образованием дигидрофосфатов, но выделения свободной фосфорной кислоты не наблюдается.

В присутствии фосфатов при анализе, например, смеси катионов I, II и III групп возникают некоторые осложнения, вызываемые выпадением в осадок фосфатов бария, стронция, кальция и магния, как только по условиям систематического хода анализа приходится создавать нейтральную или щелочную среду (см. гл. VI, § 22).

Действие оксалата аммония. При взаимодействии раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ с растворами солей кальция, стронция и бария образуются белые кристаллические осадки оксалатов (CaC_2O_4, SrC_2O_4 и BaC_2O_4):

$$Ba^{2+} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow \downarrow BaC_2O_4$$

При осаждении на холоду или при быстром добавлении реактива получаются мелкокристаллические осадки, при нагревании и медленном осаждении — крупнокристаллические.

Оксалаты щелочноземельных металлов малорастворимы в воде ($P_{SrC_2O_4} = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$, $P_{BaC_2O_4} = 4 \cdot 10^{-4}$, $P_{CaC_2O_4} = 6{,}2 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Особое значение в качественном анализе имеет оксалат кальция CaC_2O_4 ($ПР_{CaC_2O_4} = 3{,}8 \cdot 10^{-9}$). Способность Ca^{2+} образовывать с оксалатами малорастворимый в воде CaC_2O_4 используют для обнаружения Ca^{2+} в присутствии катионов I группы.

Все оксалаты растворяются в хлористоводородной и азотной кислотах

$$CaC_2O_4 + 2H^+ \rightleftarrows Ca^{2+} + H_2C_2O_4$$

но при подщелачивании вновь выпадают в осадок.

Карбонат кальция растворяется в уксусной кислоте, а его оксалат не растворяется. Это объясняется тем, что растворимость карбоната и оксалата кальция в 0,1 *М* уксусной кислоте равна (см. книга 2, гл. IV, § 7):

$$P_{CaCO_3} = [Ca^{2+}] = \sqrt{1{,}7 \cdot 10^{-8}\left(\frac{1{,}35 \cdot 10^{-3}}{4{,}13 \cdot 10^{-7}} + 1\right)} = 7{,}5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$P_{CaC_2O_4} = [Ca^{2+}] = \sqrt{3{,}8 \cdot 10^{-9}\left(\frac{1{,}35 \cdot 10^{-3}}{5{,}9 \cdot 10^{-2}} + 1\right)} = 6{,}2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Следовательно, карбонат кальция растворяется в CH_3COOH; растворимость оксалата кальция в уксусной кислоте примерно такая же, как и в воде.

Присутствие $C_2O_4^{2-}$-ионов в испытуемом растворе очень затрудняет ход анализа смеси катионов I, II и III аналитических групп (так как при этом образуются осадки оксалатов катионов II и III групп).

Поэтому, прежде чем приступить к анализу, оксалаты нужно удалить из раствора.

Оксалаты щелочноземельных металлов разлагаются при нагревании и прокаливании. Так, при умеренных температурах образуются карбонаты:

$$CaC_2O_4 \xrightarrow{t} CaCO_3 + CO\uparrow$$

При более высоких температурах происходит еще более глубокое разложение:

$$CaC_2O_4 \xrightarrow{t} CaO + CO\uparrow + CO_2\uparrow$$

Этой реакцией термического разложения и пользуются в анализе для разрушения оксалатов.

Кроме того, оксалаты щелочноземельных и других металлов можно разложить путем окисления их концентрированной азотной кислотой и (реже) другими сильными окислителями.

Все оксалаты при обработке Na_2CO_3 переходят в карбонаты:

$$CaC_2O_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows \downarrow CaCO_3 + Na_2C_2O_4$$

Действие гексацианоферрата(II) калия. Раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ образует с растворами солей кальция белый кристаллический осадок двойной соли железистосинеродистой кислоты — гексацианоферрат(II) кальция и калия $CaK_2[Fe(CN)_6]$; в присутствии аммиака и хлорида аммония образуется менее растворимая тройная соль $CaKNH_4[Fe(CN)_6]$.

Аналогичные соли образует Ba^{2+} из концентрированных растворов. Эта реакция дает возможность обнаружить Ca^{2+} в присутствии Sr^{2+} после предварительного отделения Ba^{2+}.

Малорастворимые соли железистосинеродистой кислоты можно перевести в карбонаты многократным кипячением с Na_2CO_3.

Действие серной кислоты, сульфата аммония или гипсовой воды. H_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ и другие растворимые в воде сульфаты образуют при взаимодействии с растворами солей кальция, стронция и бария белые кристаллические осадки сульфатов [$P_{CaSO_4} = 7{,}9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $P_{SrSO_4} = 6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $P_{BaSO_4} = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/л].

Наименее растворим сульфат бария, сульфат кальция значительно растворяется в воде; сульфат стронция по растворимости занимает промежуточное положение. Вследствие этого при добавлении серной кислоты к смеси катионов II группы осадок $BaSO_4$ выделяется моментально, даже из разбавленных растворов, а $SrSO_4$ — спустя некоторое время. $CaSO_4$ может выделиться только из концентрированных растворов солей кальция.

Реакцию с SO_4^{2-} используют в анализе для обнаружения в исследуемом растворе Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}.

Если на анализируемую смесь, в которой предполагается присутствие катионов II аналитической группы, подействовать сильно разбавленным раствором H_2SO_4, то моментальное появление белого мелкокристаллического осадка условно может служить указанием на присутствие Ba^{2+}; медленное (спустя некоторое время) выделение белого осадка — Sr^{2+}; выделение же осадка только из концентрированных растворов указывает на присутствие Ca^{2+}. Конечно, нельзя делать

безусловного вывода о присутствии Ba^{2+}, Sr^{2+} и Ca^{2+} по скорости выпадения осадков при действии H_2SO_4. Следует также учитывать, что в этом случае имеет значение и концентрация ионов.

Осаждение $CaSO_4$ всегда бывает неполным. В этом можно убедиться, если к фильтрату, полученному после осаждения $CaSO_4$, добавить более чувствительный реактив — оксалат аммония. При наличии Ca^{2+} образуется осадок CaC_2O_4.

Гипсовая вода (насыщенный водный раствор $CaSO_4$) при нагревании осаждает $BaSO_4$ и $SrSO_4$ из растворов солей бария и стронция. Насыщенный раствор сульфата стронция при взаимодействии с солями бария образует осадок $BaSO_4$; с солями кальция он не реагирует, так как концентрация SO_4^{2-} в таком растворе мала.

Простой расчет показывает, что $[SO_4^{2-}]$ в растворе $CaSO_4$ достаточна для осаждения Sr^{2+} и Ba^{2+} даже из самых разбавленных растворов:

$$ПР_{CaSO_4} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 6{,}26 \cdot 10^{-5}$$

Растворимость $CaSO_4$ равна:

$$P_{CaSO_4} = [SO_4^{2-}] = \sqrt{6{,}26 \cdot 10^{-5}} = 7{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Равновесная концентрация SO_4^{2-}-ионов в насыщенном растворе $CaSO_4$ равна $7{,}9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что вполне достаточно для осаждения $BaSO_4$ и $SrSO_4$, так как $ПР_{BaSO_4} = 9{,}9 \cdot 10^{-11}$, а $ПР_{SrSO_4} = 3{,}6 \cdot 10^{-7}$. Для образования осадка сульфатов необходимо, чтобы

$$[Ba^{2+}] = ПР_{BaSO_4}/[SO_4^{2-}] = 9{,}9 \cdot 10^{-11}/7{,}9 \cdot 10^{-3} = 1{,}25 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

$$[Sr^{2+}] = ПР_{SrSO_4}/[SO_4^{2-}] = 3{,}6 \cdot 10^{-7}/7{,}9 \cdot 10^{-3} = 4{,}6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Следует, однако, иметь в виду, что рассчитанные предельные концентрации Ba^{2+} и Sr^{2+} нельзя считать достаточными, так как $BaSO_4$ и особенно $SrSO_4$ дают пересыщенные растворы.

Для того чтобы осадить $BaSO_4$ в присутствии Sr^{2+}, растворимость сульфата которого равна

$$P_{SrSO_4} = [SO_4^{2-}] = \sqrt{3{,}6 \cdot 10^{-7}} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

вполне достаточно, чтобы

$$[Ba^{2+}] = 9{,}9 \cdot 10^{-11}/6 \cdot 10^{-4} = 1{,}65 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

На этом основании насыщенный водный раствор сульфата кальция может служить реактивом на Ba^{2+} и Sr^{2+}, а насыщенный раствор сульфата стронция — реактивом на Ba^{2+}.

Для понижения растворимости сульфатов катионов II группы добавляют избыток осаждающего реактива.

Следует иметь в виду, что $CaSO_4$ растворяется в концентрированном растворе $(NH_4)_2SO_4$ с образованием комплексного аниона $[Ca(SO_4)_2]^{2-}$. В некоторых случаях это свойство Ca^{2+} используют для отделения и для обнаружения Sr^{2+} в виде $SrSO_4$.

Мелкокристаллические осадки сульфатов щелочноземельных металлов иногда проходят через фильтр, забивают его поры, трудно отделяются фильтрованием и плохо промываются. Поэтому в количественном анализе для отфильтровывания сульфатов употребляют так называемые баритовые фильтры *.

* Фильтровальная бумага бывает различной плотности. Самую плотную бумагу, применяемую для отделения мелкокристаллических осадков (например, $BaSO_4$), называют баритовыми фильтрами.

Действие растворимых фторидов. При добавлении NaF, NH_4F и других растворимых фторидов к раствору, содержащему Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, образуются осадки фторидов:

$$Ca^{2+} + 2F^- \longrightarrow \downarrow CaF_2$$

Осадки фторидов катионов II группы образуются также в процессе демаскировки некоторых комплексных фторидов:

$$BeF_4^{2-} + 2Ca^{2+} \longrightarrow Be^{2+} + \downarrow 2CaF_2$$

При нагревании с концентрированной H_2SO_4 или $HClO_4$ фториды разлагаются с образованием фтористого водорода:

$$CaF_2 + 2HClO_4 \longrightarrow Ca(ClO_4)_2 + 2HF$$

Для переведения в раствор неразлагаемых кислотами природных фторидов применяют сплавление их с Na_2CO_3, K_2CO_3, NaOH или со смесями карбонатов щелочных металлов и SiO_2. Рентгеноскопические и петрографические исследования продуктов сплавления фторидов с такими смесями показали, что реакции идут согласно уравнениям:

$$CaF_2 + 3SiO_2 + 3Na_2CO_3 \longrightarrow Na_4Ca(SiO_3)_3 + 2NaF + 3CO_2\uparrow$$
$$CaF_2 + NaKCO_3 \longrightarrow CaCO_3 + NaF + KF$$

При выщелачивании полученного плава водой в раствор переходят фториды, избыток карбонатов, примеси сульфатов и силикаты щелочных металлов. Осадок отфильтровывают, разлагают хлористоводородной кислотой и анализируют обычными методами. Если полученный фильтрат, содержащий фториды, пропустить через катионит в Н-форме, то происходят следующие реакции обмена:

$$RH + NaF \longrightarrow RNa + HF$$
$$2RH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2RNa + CO_2 + H_2O$$
$$2RH + Na_2SiO_3 \longrightarrow 2RNa + H_2SiO_3$$
$$2RH + Na_2SO_4 \longrightarrow 2RNa + H_2SO_4$$

Полученный фильтрат анализируют обычными методами, описанными в гл. XII. Хроматографический метод анализа является лучшим для количественного определения фторидов в неразлагаемых кислотами фторидах, какими являются фторид алюминия, криолит, фторид кальция и др.

§ 3. Обнаружение Ca^{2+}-ионов

Реакция с оксалатом аммония. Поместите в пробирку 1—2 капли раствора какой-либо соли кальция и добавьте 1—2 капли уксусной кислоты (до $pH < 7$). Реакцию среды проверьте при помощи метилового красного. Добавьте несколько капель раствора оксалата аммония. При этом из концентрированного раствора сразу, а из разбавленного — постепенно выпадает белый мелкокристаллический осадок оксалата кальция:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \longrightarrow \downarrow CaC_2O_4 + 2NH_4Cl$$

или в ионной форме:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow \downarrow CaC_2O_4$$

Получив осадок CaC_2O_4, изучите действие на него уксусной и минеральных кислот.

Условия проведения реакции. 1. Начинать осаждение лучше при pH < 7 в растворе, подкисленном уксусной кислотой; оканчивать — при pH $= 6$—$6{,}5$ или даже несколько больше 7 (в слабоаммиачной среде).

2. Нагревание способствует осаждению, поэтому раствор нагревают до температуры кипения.

3. Для получения крупнокристаллического осадка реактив прибавляют по каплям; после выделения осадка и подщелачивания добавляют избыток осадителя.

4. Ионы бария и стронция должны быть предварительно удалены, так как они также образуют малорастворимые осадки оксалатов.

5. Катионы I аналитической группы, за исключением Mg^{2+}, выпадающего из концентрированных растворов в виде MgC_2O_4 (см. гл. IV, § 2), не мешают обнаружению Ca^{2+} в виде CaC_2O_4.

6. Сильные окислители, окисляющие оксалат-ионы, должны отсутствовать.

7. Если осадок сразу не образуется, то, прежде чем сделать вывод об отсутствии Ca^{2+}, следует смесь анализируемого раствора с реактивом оставить на несколько часов.

Реакция с гексацианоферратом(II) калия. Налейте в пробирку 2—3 капли раствора какой-либо соли кальция, прибавьте 5 капель буферной смеси ($NH_3 + NH_4Cl$) и 2—3 капли насыщенного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. При кипячении полученной смеси выпадает белый кристаллический осадок, нерастворимый в уксусной кислоте:

$$CaCl_2 + K_4[Fe(CN)_6] + NH_4Cl \longrightarrow \downarrow \mathbf{CaKNH_4[Fe(CN)_6]} + 3KCl$$

или в ионной форме:

$$Ca^{2+} + K^+ + NH_4^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{CaKNH_4[Fe(CN)_6]}$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию можно проводить в растворе при pH < 7, что соответствует слегка подкисленному уксусной кислотой раствору, либо при pH > 7, что соответствует слабоаммиачному раствору. Чувствительность этой реакции заметно увеличивается, если проводить ее при pH > 7.

2. Осаждение ведут при кипячении.

3. Раствор реактива должен быть концентрированным.

4. Осаждение в щелочной среде (при pH > 7) проводят в присутствии буферной смеси $NH_4Cl + NH_3$.

5. Прибавление 1 капли спирта способствует быстрому и полному выделению осадка.

6. Реакцию можно проводить в присутствии Sr^{2+}, который в разбавленных растворах не образует осадка с $K_4[Fe(CN)_6]$; Ba^{2+} должен быть предварительно отделен.

7. Если осаждение велось в аммиачной среде, то выпавший осадок следует попробовать растворить в уксусной кислоте. Осадок $CaKNH_4[Fe(CN)_6]$ нерастворим в CH_3COOH, а $SrCO_3$, который может выпасть в аммиачной среде вследствие загрязнения реактива карбонатом аммония, растворяется в уксусной кислоте. Отношение образовавшегося осадка к уксусной кислоте дает возможность отличать $CaKNH_4[Fe(CN)_6]$ от $SrCO_3$.

8. Соединения, окисляющие и разлагающие $K_4[Fe(CN)_6]$, должны отсутствовать.

Микрокристаллоскопическая реакция с серной кислотой. Поместите 1 каплю раствора хлорида кальция на предметное стекло, затем при-

бавьте 1 каплю разбавленной H_2SO_4 и слегка упарьте смесь на водяной бане. При этом образуются красивые характерные пучки игл — кристаллы гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, легко различимые под микроскопом (рис. 20). Крупные кристаллы $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ легко отличимы по форме от мелких кристаллов сульфатов бария и стронция.

При малом содержании в растворе Sr^{2+} и Ba^{2+} для контроля применяют реакцию, основанную на растворении $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в растворе сегнетовой соли $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ или в растворе тартрата натрия и последующей кристаллизации тартрата кальция $CaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ в виде характерных призм (поверочная реакция). Сульфаты стронция и бария не образуют в этих условиях соответствующих кристаллических тартратов.

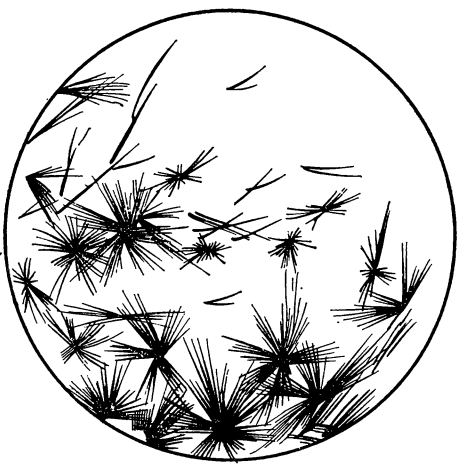
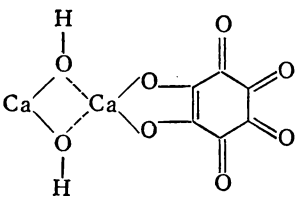


Рис. 20. Кристаллы $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

В присутствии большого количества Sr^{2+} и Ba^{2+} к анализируемому раствору добавляют 1 каплю разбавленной H_2SO_4. Полученную смесь сульфатов щелочноземельных металлов выпаривают досуха и сухой остаток нагревают с водой; $CaSO_4$, как наиболее легко растворимый в воде, переходит в раствор. При упаривании полученного раствора на предметном стекле выпадают кристаллы $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Капельная реакция с родизонатом натрия. Нейтральные растворы солей кальция не реагируют с родизонатом натрия $Na_2C_6O_6$ (отличие от Ba^{2+} и Sr^{2+}). В щелочном растворе Ca^{2+} мгновенно образует с родизонатом осадок фиолетового цвета:



Поместите 1 каплю нейтрального или слабокислого исследуемого раствора на фарфоровую пластинку или листок фильтровальной бумаги. Добавьте 1 каплю свежеприготовленного 0,2%-ного раствора родизоната натрия и 1 каплю 0,5 н. раствора NaOH. В присутствии Ca^{2+} появляется осадок фиолетового цвета.

Реакция более чувствительна, чем ранее описанные:

	Родизонат натрия	$K_4[Fe(CN)_6]$	$(NH_4)_2C_2O_4$
Открываемый минимум, мкг	1	25	100
Предельная концентрация	$1:5 \cdot 10^4$	$1:2 \cdot 10^3$	$1:6 \cdot 10^4$
Предельное разбавление	50 000	2 000	60 000

Реакции мешают Sr^{2+} и Ba^{2+} (см. § 4 и 5). В присутствии ионов стронция и бария эту реакцию проводят иначе. С этой целью ионы щелочноземельных металлов переводят в сульфаты, которые по-разному

взаимодействуют с родизонатом натрия, что можно представить следующим образом:

	Родизонат натрия	Родизонат натрия + NaOH
$CaSO_4$	—	+
$SrSO_4$	+	—
$BaSO_4$	—	—

Знак (+) означает, что данный сульфат может быть обнаружен в присутствии других. Это означает, что Ca^{2+} в щелочной среде может быть открыт в присутствии Sr^{2+} и Ba^{2+}.

В этом случае испытание проводят в микротигле. 1 каплю испытуемого раствора выпаривают досуха, добавляют 0,5 г твердого $(NH_4)_2SO_4$, нагревают и прокаливают до полного удаления солей аммония (до исчезновения белого дыма). Затем к охлажденному остатку добавляют 1 каплю родизоната натрия и 1 каплю разбавленного раствора NaOH. В присутствии $CaSO_4$ белый осадок постепенно окрашивается в фиолетовый цвет.

$SrSO_4$ в смеси с $BaSO_4$ и $CaSO_4$ может быть открыт тем же реактивом в нейтральном растворе (см. § 4).

Реакция окрашивания пламени. Летучие соли кальция, внесенные в бесцветное пламя горелки, окрашивают его в кирпично-красный цвет.

§ 4. Обнаружение Sr^{2+}-ионов

Реакция с серной кислотой, сульфатом аммония или гипсовой водой. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора какой-либо соли стронция, например $SrCl_2$, и прибавьте несколько капель раствора $(NH_4)_2SO_4$ или H_2SO_4. При этом выпадает белый осадок:

$$SrCl_2 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow \downarrow SrSO_4 + 2NH_4Cl$$

или в ионной форме:

$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow SrSO_4$$

Сульфат стронция $SrSO_4$ может осаждаться также при действии гипсовой воды на растворы, содержащие Sr^{2+}.

Условия проведения реакции. 1. Концентрацию ионов водорода в растворе можно варьировать в широких пределах. Однако следует иметь в виду, что осадок $SrSO_4$ заметно растворяется в сильных кислотах.

2. Осаждение ведут насыщенным раствором сульфата аммония или насыщенным раствором гипсовой воды при нагревании.

3. Катионы, образующие с SO_4^{2-} осадки малорастворимых сульфатов, должны отсутствовать, поэтому указанную реакцию открытия Sr^{2+} применяют лишь после обнаружения и отделения Ba^{2+}.

4. Присутствие Ca^{2+} не мешает обнаружению Sr^{2+} при помощи концентрированного раствора $(NH_4)_2SO_4$.

5. Осадок $SrSO_4$, как правило, выпадает не сразу. Если осадок $SrSO_4$ сразу после проведения реакции не выпадает, то реагирующей смеси дают постоять 5—6 ч и только после этого делают окончательный вывод.

Капельная реакция с родизонатом натрия. На фильтровальную бумагу поместите каплю нейтрального анализируемого раствора и затем каплю водного раствора родизоната натрия. При наличии Sr^{2+} образуется красно-бурое пятно. Отсутствие пятна (при условии отсутствия

катионов тяжелых металлов) служит доказательством, что Sr^{2+} в растворе нет.

Родизонат натрия реагирует в нейтральных растворах с Ba^{2+} также с образованием красно-бурого осадка, однако родизонат стронция растворяется на холоду в хлористоводородной кислоте, а родизонат бария превращается в ярко-красное соединение — гидрородизонат бария. Следовательно, этой реакцией можно пользоваться для обнаружения Sr^{2+} и Ba^{2+}, а также для обнаружения каждого из ионов в присутствии другого. Для этого полученное, как описано ранее, красно-бурое пятно смачивают хлористоводородной кислотой. Исчезновение окраски свидетельствует о присутствии только Sr^{2+}. Если цвет пятна при подкислении превращается из красно-бурого в ярко-красный, это свидетельствует о присутствии Ba^{2+}, но не дает возможности сделать вывод о присутствии Sr^{2+}.

Для обнаружения Sr^{2+} в присутствии Ba^{2+} последний переводят в хромат или сульфат бария, не реагирующие с родизонатом натрия. С этой целью листок фильтровальной бумаги пропитывают раствором K_2CrO_4. На бумагу помещают каплю исследуемого раствора (раствор не должен содержать других ионов, кроме катионов I и II аналитических групп). В присутствии Ba^{2+} образуется хромат бария. Затем прибавляют 1 каплю раствора родизоната натрия. При наличии Sr^{2+} появляется красно-бурое пятно или кольцо, окаймляющее пятно хромата бария. Реакция может быть рекомендована в тех случаях, когда есть сомнение в наличии ионов стронция, не всегда успешно обнаруживаемых при помощи $(NH_4)_2SO_4$ в присутствии Ca^{2+}.

Реакция окрашивания пламени. Летучие соли стронция окрашивают бесцветное пламя в карминово-красный цвет.

§ 5. Обнаружение Ba^{2+}-ионов

Реакция с хроматом (или бихроматом) калия. Налейте в пробирку 1—2 капли раствора какой-либо соли бария, например $BaCl_2$, и прибавьте несколько капель раствора K_2CrO_4 или $K_2Cr_2O_7$. Нагрейте пробирку на водяной бане. При этом выпадает желтый кристаллический осадок:

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 \longrightarrow \downarrow \mathbf{BaCrO_4} + 2KCl$$

или

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{BaCrO_4}$$

$$2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \longrightarrow \downarrow \mathbf{2BaCrO_4} + 2KCl + 2HCl$$

или

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \longrightarrow \downarrow \mathbf{2BaCrO_4} + 2H^+$$

В присутствии ацетата натрия происходит количественное осаждение $BaCrO_4$ бихроматом калия.

Объясним, для какой цели при отделении Ba^{2+} действием $K_2Cr_2O_7$ прибавляют ацетат натрия. Чтобы понять различие в действии растворимых хроматов и бихроматов, рассмотрим следующие равновесия, существующие в растворах этих реактивов:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2HCrO_4^- \qquad (а)$$

$$2HCrO_4^- \rightleftarrows 2H^+ + 2CrO_4^{2-} \qquad (б)$$

или

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

В водном растворе хромата концентрация CrO_4^{2-} достаточно высока для того, чтобы в надлежащих условиях осадить хроматы бария и даже стронция из концентрированных растворов его солей. С повышением концентрации ионов водорода равновесие указанных реакций сдвигается в сторону образования $HCrO_4^-$ и $Cr_2O_7^{2-}$. Хромат бария, однако, настолько плохо растворяется, что концентрация CrO_4^{2-} в уксуснокислом растворе все же оказывается достаточной для его осаждения, но недостаточной для осаждения хроматов стронция и кальция.

Полному осаждению Ba^{2+} в виде хромата мешает относительно большая концентрация ионов водорода, увеличивающаяся по мере связывания CrO_4^{2-} в $BaCrO_4$.

Для того чтобы достигнуть полноты осаждения $BaCrO_4$, необходимо уменьшить концентрацию ионов водорода. Для этого добавляют раствор ацетата натрия, который связывает ионы водорода, образуя молекулы слабодиссоциированной уксусной кислоты:

$$H^+ + CH_3COONa \longrightarrow CH_3COOH + Na^+$$

В результате получается буферная смесь, состоящая из уксусной кислоты и ее натриевой соли.

Если реакцию проводят со смесью Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+}, то в кислом растворе хроматы щелочноземельных металлов не осаждаются, но при добавлении ацетата натрия, вследствие сильного понижения концентрации ионов водорода, выпадает $BaCrO_4$.

Вычислим, при каком pH раствора растворяется $BaCrO_4$. Соединение считается практически нерастворимым, если величина его растворимости $P_{KtAn} = [Kt^{2+}] = 10^{-4}$—$10^{-5}$ моль/л.

Для осаждения $BaCrO_4$ при $[Ba^{2+}] = 10^{-5}$ моль/л необходимо, чтобы

$$[CrO_4^{2-}] = ПР_{BaCrO_4}/[Ba^{2+}] = 2{,}3 \cdot 10^{-10}/10^{-5} = 2{,}3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Для реакции (а)

$$K = [HCrO_4^-]^2/[Cr_2O_7^{2-}] = 2{,}3 \cdot 10^{-2} \qquad (1)$$

Для реакции (б)

$$K_{HCrO_4^-} = [H^+][CrO_4^{2-}]/[HCrO_4^-] = 3{,}2 \cdot 10^{-7} \qquad (2)$$

откуда

$$[HCrO_4^-] = [H^+][CrO_4^{2-}]/3{,}2 \cdot 10^{-7}$$

Подставляем это значение $[HCrO_4^-]$ в уравнение (1):

$$[H^+]^2[CrO_4^{2-}]^2/[Cr_2O_7^{2-}] = (3{,}2 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 2{,}3 \cdot 10^{-2} = 2{,}35 \cdot 10^{-15}$$

откуда $[H^+]$ в 1 *М* растворе бихромата будет равна:

$$[H^+] = \sqrt{2{,}35 \cdot 10^{-15}/[CrO_4^{2-}]^2} = 4{,}84 \cdot 10^{-8}/[CrO_4^{2-}]$$

Но так как $[CrO_4^{2-}]$ должна быть равна (см. выше) $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, то

$$[H^+] = 4{,}84 \cdot 10^{-8}/2{,}3 \cdot 10^{-5} = 2{,}1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \quad \text{и} \quad pH = 2{,}68$$

Следовательно, хромат бария будет растворяться при pH = 2,68 и ниже. В ацетатной буферной смеси $[H^+] = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$ моль/л или pH = = 4,74 при $C_{HAn} = C_{KtAn}$.

$[H^+]$ в 0,1 *М* CH_3COOH равняется $1{,}34 \cdot 10^{-3}$ моль/л или pH = 2,87. Это показывает, что $BaCrO_4$ не растворяется ни в уксусной кислоте, ни, тем более, в ацетатной буферной смеси.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить в слабокислой среде (pH = 3—5).

2. При осаждении Ba^{2+} в кислой среде раствором бихромата калия рекомендуется добавлять ацетат натрия.

3. При осаждении Ba^{2+} в нейтральной среде раствором хромата калия следует добавлять буферную смесь ($CH_3COOH + CH_3COONa$).

4. Осаждение ведут при нагревании, способствующем выделению в осадок $BaCrO_4$.

5. Катионы серебра, свинца, ртути, висмута, кадмия, олова, кобальта, никеля и других, образующие с хромат-ионами осадки, должны отсутствовать.

6. Вещества, восстанавливающие CrO_4^{2-} до хрома (III), должны быть предварительно удалены.

Совместное осаждение (соосаждение) сульфатов бария и свинца. Сульфат свинца растворяется в уксуснокислом растворе ацетата аммония. При этом образуется комплексное соединение:

$$2PbSO_4 + 2NH_4^+ + 2CH_3COO^- \rightleftarrows \mathbf{Pb(CH_3COO)_2 \cdot PbSO_4} + 2NH_4^+ + SO_4^{2-}$$

Если полученный раствор, который содержит свободные SO_4^{2-}-ионы, смешать с раствором, содержащим Ba^{2+}-ионы, то при этом наблюдается не только выделение осадка $BaSO_4$, но также и соосаждение $PbSO_4$. Эта реакция более чувствительна, чем реакция Ba^{2+} с SO_4^{2-}:

	H_2SO_4	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot PbSO_4$
Открываемый минимум, мкг	10	0,4
Предельная концентрация	$1:5 \cdot 10^3$	$1:1{,}25 \cdot 10^5$
Предельное разбавление	5 000	125 000

Показательно, что сильноразбавленные растворы солей бария, которые не дают осадка с SO_4^{2-}, реагируют с указанным реактивом с образованием $BaSO_4 + PbSO_4$. Реакции мешают катионы, образующие с сульфам-ионами осадки (Sr^{2+}, Ca^{2+}, $[Hg_2]^{2+}$). Поэтому они должны быть предварительно отделены от Ba^{2+}-ионов.

Капельная реакция с родизонатом натрия. Условия проведения реакции описаны в § 4.

Реакция окрашивания пламени. Бесцветное пламя окрашивается летучими солями бария в желто-зеленый цвет.

§ 6. Обзор действия реактивов на катионы второй аналитической группы

Результаты действия различных реактивов на катионы II аналитической группы приведены в табл. 12.

§ 7. Основы теории осаждения катионов второй аналитической группы групповым реактивом — карбонатом аммония

Равновесия в водном растворе $(NH_4)_2CO_3$. Осаждение карбонатов катионов II группы посредством группового реактива — $(NH_4)_2CO_3$ представляет собой важнейшую операцию качественного анализа.

Выделение осадков карбонатов начинается, когда произведение концентраций ионов $[Kt^{2+}][CO_3^{2-}]$ превысит произведение растворимости данного карбоната $ПР_{KtCO_3}$.

Таблица 12. **Действие некоторых реактивов на катионы второй аналитической группы**

Реактивы	Катионы		
	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
NaOH или KOH	Белые осадки из концентрированных растворов		
	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$
	Заметно растворяются в воде *		
NH_3	Осадков не образует **		
$(NH_4)_2CO_3$ Na_2CO_3 или K_2CO_3	Белые осадки		
	$CaCO_3$	**$SrCO_3$**	**$BaCO_3$**
	Растворяются в минеральных и уксусной кислотах		
K_2CrO_4		Желтые осадки	
		$SrCrO_4$ (из концентрированных растворов) Растворяется в минеральных и уксусной кислотах	**$BaCrO_4$** Растворяется в минеральных кислотах и не растворяется в уксусной кислоте
$K_2Cr_2O_7$ (в присутствии CH_3COONa)			Желтый осадок **$BaCrO_4$**
Na_2HPO_4 при pH = 5—6 при pH ⩾ 7	Белые осадки		
	$CaHPO_4$ **$Ca_3(PO_4)_2$**	$SrHPO_4$ **$Sr_3(PO_4)_2$**	$BaHPO_4$ **$Ba_3(PO_4)_2$**
	Растворяются в минеральных и уксусной кислотах		
$(NH_4)_2C_2O_4$	Белые осадки		
	CaC_2O_4	**SrC_2O_4**	**BaC_2O_4**
	Не растворяются в уксусной кислоте Растворяются в минеральных кислотах		
$K_4[Fe(CN)_6]$	Белый осадок **$CaK_2[Fe(CN)_6]$** Растворяется в минеральных кислотах		Белый осадок (из концентрированных растворов) **$BaK_2[Fe(CN)_6]$** Растворяется в минеральных кислотах

* Если щелочь загрязнена CO_3^{2-}-ионами, то выпадают белые осадки карбонатов, растворимые только в кислотах.

** При стоянии на воздухе растворы мутнеют вследствие поглощения CO_2 и образования карбонатов. Если реактив содержит примеси карбоната, то осадок карбонатов II группы может выпасть сразу.

Продолжение

Реактивы	Катионы		
	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
H_2SO_4 или $(NH_4)_2SO_4$ (насыщенный раствор)	**$CaSO_4$** Заметно растворяется в воде и в растворе $(NH_4)_2SO_4$ [с образованием $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$	Белые осадки **$SrSO_4$** | **$BaSO_4$** Не растворяются в разбавленных кислотах Растворяются в концентрированной H_2SO_4 с образованием бисульфатов	
$CaSO_4$		**$SrSO_4$**	**$BaSO_4$**
$SrSO_4$			**$BaSO_4$**
NH_4F или NaF	Белые осадки **CaF_2** | **SrF_2** | **BaF_2** Разлагаются при нагревании с концентрированной H_2SO_4 или $HClO_4$ с образованием HF		
Родизонат натрия	Фиолетовый осадок **$CaC_6O_6 \cdot Ca(OH)_2$** (в щелочном растворе) Растворяется в HCl	Красно-бурые осадки **SrC_6O_6** Растворяется в HCl	**BaC_6O_6** При действии HCl образуется гидродизонат бария ярко-красного цвета

Систему равновесий в водном растворе карбоната аммония можно представить в следующем виде:

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows 2NH_4^+ + CO_3^{2-} \quad (1)$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+ \quad (2)$$

$$CO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows HCO_3^- + OH^- \quad (3)$$

$$HCO_3^- + HOH \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^- \quad (4)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_3O^- \quad (4а)$$

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2 \quad (5)$$

$$CO_2 + 2NH_3 \rightleftarrows NH_4{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH_2 \quad (6)$$

Карбамат аммония

$$NH_4{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH_2 \rightleftarrows NH_4^+ + \left({-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH_2\right)^- \quad (7)$$

$$\left({-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH_2\right)^- + HOH \rightleftarrows HO\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH_2 + OH^- \quad (8)$$

Таким образом, в водном растворе карбоната аммония имеются: ионы водорода (гидроксония), ионы гидроксила и аммония, карбонат-, гидрокарбонат- и карбамат-ионы, нейтральные молекулы аммиака, воды, двуокиси углерода и карбаминовой кислоты.

Расчет равновесных концентраций в растворе карбоната аммония. $(NH_4)_2CO_3$ как соль, образованная катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, подвергается гидролизу.

1-я ступень гидролиза:

$$\underbrace{2NH_4^+ + CO_3^{2-}}_{(NH_4)_2CO_3} + HOH \rightleftarrows NH_4^+ + NH_3 + H_2O + HCO_3^- \qquad (a)$$

или, исключив ионы NH_4^+, не участвующие в реакции, и H_2O:

$$NH_4^+ + CO_3^{2-} \rightleftarrows NH_3 + HCO_3^- \qquad (a_1)$$

2-я ступень гидролиза:

$$\underbrace{NH_4^+ + HCO_3^-}_{NH_4HCO_3} \rightleftarrows NH_3 + H_2CO_3$$

Вычисление степени гидролиза растворов солей многоосновных кислот производят, исходя из допущения, что гидролиз их протекает в основном по первой ступени. Это допущение основано на том, что первая константа гидролиза во много раз больше последующих констант гидролиза. Например, первая константа гидролиза карбоната аммония согласно уравнению (a_1):

$$[NH_3][HCO_3^-]/[NH_4^+][CO_3^{2-}] = K[H_2O] = K'_{\text{гидр }(NH_4)_2CO_3} = K_W/K_{NH_3}K_{HCO_3^-} =$$
$$= 10^{-14}/(1{,}81 \cdot 10^{-5} \cdot 4{,}7 \cdot 10^{-11})$$

т. е. значительно превышает вторую константу гидролиза:

$$[NH_4^+][H_2CO_3]/[NH_4^+][HCO_3^-] = K[H_2O] = K''_{\text{гидр }(NH_4)_2CO_3} =$$
$$= K_W/K_{NH_3}K_{H_2CO_3} = 10^{-14}/(1{,}81 \cdot 10^{-5} \cdot 4{,}13 \cdot 10^{-7})$$

$K'_{\text{гидр }(NH_4)_2CO_3} > K'_{\text{гидр}(NH_4)HCO_3}$ во столько раз, во сколько раз $K_{H_2CO_3} > K_{HCO_3^-}$, т. е. приблизительно в 10 000 раз. Поэтому второй ступенью гидролиза можно пренебречь.

Концентрация CO_3^{2-} в водном растворе карбоната аммония может быть вычислена следующим образом.

Обозначим через C_{KtAn} концентрацию исходной соли, через x — искомую концентрацию CO_3^{2-}-ионов, не подвергшихся гидролизу. Концентрация ионов аммония исходной соли равняется удвоенной концентрации $(NH_4)_2CO_3$, т. е. $2C_{KtAn}$, так как при электролитической диссоциации 1 моль $(NH_4)_2CO_3$ образуется удвоенное количество ионов аммония, т. е. 2 моль NH_4^+.

В процессе гидролиза часть NH_4^+-ионов превращается в NH_3, а часть CO_3^{2-}-ионов связывается с ионами водорода в виде слабой кислоты HCO_3^-. Поэтому концентрации NH_4^+- и CO_3^{2-}-ионов уменьшаются и становятся по достижении равновесия равными следующим величинам:

$$[NH_4^+] = 2C_{(NH_4)_2CO_3} - [NH_3]$$
$$[CO_3^{2-}] = C_{(NH_4)_2CO_3} - [HCO_3^-] = x$$

Согласно уравнению первой ступени гидролиза:

$$[NH_3] = [HCO_3^-] = C_{(NH_4)_2CO_3} - x$$

Поэтому можем написать:

$$[NH_4^+] = 2C_{(NH_4)_2CO_3}(C_{(NH_4)_2CO_3} - x) = C_{(NH_4)_2CO_3} + x$$

Теперь уравнение (a_1) можно представить в следующем виде:

$$\underbrace{NH_4^+}_{C_{(NH_4)_2CO_3}+x} + \underbrace{CO_3^{2-}}_{x} \rightleftarrows \underbrace{NH_3}_{C_{(NH_4)_2CO_3}-x} + \underbrace{HCO_3^-}_{C_{(NH_4)_2CO_3}-x}$$

Подставив значения равновесных концентраций в уравнение, выражающее первую константу гидролиза, можем вычислить, чему равняется концентрация CO_3^{2-} в растворе карбоната аммония.

Предположим, что требуется вычислить концентрацию CO_3^{2-} для 1 *М* раствора $(NH_4)_2CO_3$, тогда:

$$\frac{[NH_3][HCO_3^-]}{[NH_4^+][CO_3^{2-}]} = K'_{\text{гидр.}} = \frac{(1-x)(1-x)}{(1+x)x} = \frac{10^{-14}}{1{,}81 \cdot 10^{-5} \cdot 4{,}7 \cdot 10^{-11}} = 11{,}8$$

Раскрыв скобки, можно представить приведенное равенство в виде полного квадратного уравнения:

$$10{,}8x^2 + 13{,}8x - 1 = 0$$

Решив это уравнение, найдем, чему равняется $[CO_3^{2-}]$ в 1 *М* растворе $(NH_4)_2CO_3$:

$$[CO_3^{2-}] = x = -13{,}8 \pm \sqrt{13{,}8^2 + 4 \cdot 10{,}8 \cdot 1/2 \cdot 10{,}8} = 6{,}85 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Следовательно, в 1 *М* растворе $(NH_4)_2CO_3$ равновесная концентрация CO_3^{2-}-ионов, не подвергшихся гидролизу, равна $x = 6{,}85 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[NH_3] = 1 - x = 1 - 6{,}85 \cdot 10^{-2} = 9{,}3 \cdot 10^{-1}$ моль/л; $[HCO_3^-] = [NH_3] = 9{,}3 \cdot 10^{-1}$ моль/л; $[NH_4^+] = 1 + x = 1 + 6{,}85 \cdot 10^{-2} = 1{,}07$ моль/л.

Подставив значение $[NH_4^+]$ и $[NH_4OH]$ в уравнение, выражающее константу электролитической диссоциации NH_3, найдем, чему равняется $[OH^-]$ в водном 1 *М* растворе $(NH_4)_2CO_3$:

$$[NH_4^+][OH^-]/[NH_3] = K_{NH_3} = 1{,}07[OH^-]/9{,}3 \cdot 10^{-1} = 1{,}81 \cdot 10^{-5}$$

откуда

$$[OH^-] = 1{,}81 \cdot 10^{-5} \cdot 9{,}3 \cdot 10^{-1}/1{,}07 = 1{,}57 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$pOH = 4{,}78; \quad pH = 14 - 4{,}78 = 9{,}22$$

Следовательно, реакция водного раствора $(NH_4)_2CO_3$ слабощелочная. При прибавлении небольших количеств кислоты к раствору карбоната аммония пойдут реакции:

$$CO_3^{2-} + H^+ \longrightarrow HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2$$

т. е. *гидролиз усиливается,* pH *раствора и* $[CO_3^{2-}]$ *уменьшаются.* При прибавлении больших количеств сильной кислоты к карбонату аммония он будет разлагаться с образованием H_2O и CO_2.

При добавлении небольших количеств щелочи к раствору карбоната аммония пойдут реакции:

$$H_2CO_3 + OH^- \longrightarrow H_2O + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + OH^- \longrightarrow H_2O + CO_3^{2-}$$

т. е. *гидролиз тормозится*, pH *раствора и* $[CO_3^{2-}]$ *увеличиваются*. При прибавлении значительных количеств сильного основания карбонат аммония начнет разлагаться с образованием аммиака:

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3\uparrow + H_2O$$

Разложение усиливается при нагревании раствора.

Для поддержания pH раствора карбоната аммония на требуемом уровне к нему добавляют буферную смесь, состоящую из $NH_3 +$ $+ NH_4Cl$.

Влияние примесей. Следует иметь в виду, что кристаллический карбонат аммония в процессе его хранения разлагается с образованием бикарбоната и карбамата аммония согласно следующим уравнениям:

$$(NH_4)_2CO_3 \longrightarrow \mathbf{NH_3\uparrow} + NH_4HCO_3$$

$$(NH_4)_2CO_3 \longrightarrow NH_4O\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}—NH_2 + H_2O$$

Вследствие этого долго хранившийся карбонат аммония содержит значительные количества бикарбоната и карбамата аммония.

Загрязнение карбоната аммония большим количеством бикарбоната и карбамата может привести к частичной или полной потере Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, так как бикарбонаты и карбаматы этих элементов растворимы в воде.

Разложению образуемых бикарбонатов и карбаматов способствует нагревание:

$$Sr(HCO_3)_2 \xrightarrow{t} \downarrow\mathbf{SrCO_3} + H_2O + \mathbf{CO_2}\uparrow$$

$$Sr(NH_2CO_2)_2 + H_2O \xrightarrow{t} \downarrow\mathbf{SrCO_3} + \mathbf{2NH_3}\uparrow + \mathbf{CO_2}\uparrow$$

Кроме того, при нагревании осадок карбонатов из аморфного переходит в кристаллический. Поэтому осаждение карбонатов следует проводить при нагревании.

Однако очень сильное нагревание ведет к повышению растворимости карбонатов II группы в растворах солей аммония, что может явиться источником ошибок.

Влияние бикарбоната можно устранить прибавлением в раствор NH_3, так как при этом бикарбонат превращается в карбонат. В качестве предупредительной меры против образования бикарбонатов при приготовлении раствора реактива $(NH_4)_2CO_3$ вместо воды применяют 6 н. раствор NH_3:

$$NH_4HCO_3 + NH_3 \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3$$

Для удержания в растворе ионов магния, которые при известных условиях могут выпасть в осадок в виде основной соли $Mg_2(OH)_2CO_3$ (см. гл. IV, § 2), к раствору следует добавить NH_4Cl. Однако необходимо иметь в виду, что карбонаты кальция, стронция и бария заметно растворимы в растворах аммонийных солей сильных кислот. Поэтому при осаждении карбонатов к раствору добавляют буферную смесь, состоящую из NH_4Cl и NH_3, которая поддерживает значение pH равным 9—9,2 (см. гл. I, § 8).

Если же испытуемый раствор содержит значительные количества аммония, то их следует предварительно удалить выпариванием с последующим прокаливанием остатка или кипячением со щелочами (см. гл. IV, § 4). Таким образом, для того чтобы получить кристаллические, хорошо отделимые осадки и быть уверенным в полноте их осаждения и в чистоте полученного осадка, осаждение карбонатов щелочноземельных металлов следует вести в определенных условиях.

1. Проводить осаждение рекомендуется из горячих растворов (60—70 °С), но не выше 80 °С.

2. Среда раствора должна быть щелочной, так как повышение концентрации ионов водорода способствует увеличению растворимости карбонатов.

3. Проводить осаждение карбонатов следует в присутствии буферной смеси $NH_4Cl + NH_3$, при pH = 9—9,2. При pH < 9 полноты осаждения карбонатов катионов II группы не достигается; при pH > 9,2 частично выпадает осадок оксикарбоната или карбоната магния.

4. Для осаждения карбонатов нужно применять свежеприготовленный $(NH_4)_2CO_3$. Для достижения полноты осаждения необходимо добавить реактив в избытке.

Выясним, почему в случае добавления аммиачной буферной смеси к $(NH_4)_2CO_3$ в осадок выпадают только карбонаты бария, стронция и кальция и не выпадает карбонат магния.

Для осаждения карбонатов щелочноземельных металлов необходимо создать такую концентрацию CO_3^{2-}-ионов, чтобы ионное произведение $[Kt^{2+}][CO_3^{2-}]$ в начале осаждения превышало произведение растворимости осаждаемого карбоната. Должны соблюдаться следующие соотношения:

$$[Ba^{2+}][CO_3^{2-}] > ПР_{BaCO_3} \quad (4{,}93 \cdot 10^{-9})$$

$$[Sr^{2+}][CO_3^{2-}] > ПР_{SrCO_3} \quad (9{,}42 \cdot 10^{-10})$$

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] > ПР_{CaCO_3} \quad (1{,}7 \cdot 10^{-8})$$

$$[Mg^{2+}][CO_3^{2-}] > ПР_{MgCO_3} \quad (1{,}0 \cdot 10^{-5})$$

Соединение считается практически нерастворимым, если его растворимость $P_{KtAn} = [Kt^{2+}] = 10^{-4} - 10^{-5}$ моль/л, поэтому для полноты осаждения карбонатов II аналитической группы необходимо, чтобы $[CO_3^{2-}]$ к концу осаждения составляла:

для ионов бария

$$[CO_3^{2-}] = ПР_{BaCO_3}/[Ba^{2+}] = 4{,}93 \cdot 10^{-9}/10^{-5} = 4{,}93 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

для ионов стронция

$$[CO_3^{2-}] = ПР_{SrCO_3}/[Sr^{2+}] = 9{,}42 \cdot 10^{-10}/10^{-5} = 9{,}42 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

для ионов кальция

$$[CO_3^{2-}] = ПР_{CaCO_3}/[Ca^{2+}] = 1{,}7 \cdot 10^{-8}/10^{-5} = 1{,}7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

В 0,1 *М* и 1 *М* растворах карбоната аммония $[CO_3^{2-}]$ равняется соответственно $6{,}85 \cdot 10^{-3}$ и $6{,}85 \cdot 10^{-2}$ моль/л, т. е. вполне достаточна для полного осаждения $BaCO_3$, $SrCO_3$ и $CaCO_3$.

Согласно уравнению (24) (см. гл. I, § 19):

$$P_{KtCO_3} = \sqrt{ПР_{KtCO_3}}$$

Растворимость карбонатов щелочноземельных металлов, вычисленная согласно этому уравнению, равна $P_{BaCO_3} = 7 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $P_{SrCO_3} = 3{,}1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $P_{CaCO_3} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $P_{MgCO_3} = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Следовательно, наиболее растворимым является $MgCO_3$. Так как $P_{MgCO_3} = [Mg^{2+}] = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, то, следовательно, для начала выделения осадка $MgCO_3$ необходимо, чтобы $[CO_3^{2-}]$ превышала $3{,}2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. В 0,1 *М* и 1 *М* растворах $(NH_4)_2CO_3$, как было показано выше, $[CO_3^{2-}]$ соответственно равны: $6{,}85 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $6{,}85 \cdot 10^{-2}$ моль/л, т. е. немного больше $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Это означает, что для начала осаждения $MgCO_3$ в 0,1 *М* и 1 *М* растворах $(NH_4)_2CO_3$ $[CO_3^{2-}]$ достаточна, но полноты осаждения не достигается, так как по мере осаждения $[Mg^{2+}]$ становится меньше $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Поэтому $[CO_3^{2-}]$ должна соответственно возрастать, а она в процессе осаждения $MgCO_3$, наоборот, падает.

Вследствие этого осаждение $MgCO_3$ не является количественным, а при высокой концентрации солей аммония в исходном растворе, сильно уменьшающих pH раствора, осадок $MgCO_3$ вообще не образуется. Наличие в растворе равных концентраций $NH_3 + NH_4Cl$ обусловливает определенную среду (см. гл. I, § 8):

$$[OH^-] = K_{NH_4OH} C_{NH_4OH} / C_{NH_4Cl} = 1{,}81 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$pOH = 5 - \lg 1{,}81 = 5 - 0{,}26 = 4{,}74$$

откуда

$$pH = 14 - 4{,}74 = 9{,}26 < 10$$

Осаждение же $MgCO_3$ достигается при $pH > 10$.

Таким образом, количественное (полное) осаждение карбонатов катионов II аналитической группы достигается при соблюдении определенного значения pH раствора. Значение pH раствора в данном случае главным образом обусловливается состоянием динамических равновесий, выражаемых уравнениями реакций 2 и 3, т. е. концентрацией ионов аммония и карбонат-ионов.

Чем ниже концентрация ионов аммония и чем выше концентрация карбонат-ионов, тем больше равновесия (уравнения 3, 4, 8) сдвигаются в сторону образования свободных ионов гидроксила.

В случае высокой концентрации солей аммония, обусловливаемой добавлением в раствор NH_4Cl, концентрация ионов гидроксила уменьшается, а ионов водорода увеличивается. Другими словами, добавление в смесь NH_3 приводит к увеличению pH, а добавление солей аммония к уменьшению pH.

Подставив в уравнение, выражающее произведение растворимости карбоната, значение $[Kt^{2+}]$, равное 10^{-5} моль/л и $[CO_3^{2-}]$, равное $6{,}85 \cdot 10^{-3}$ или $6{,}85 \cdot 10^{-2} \sim 10^{-1}$ моль/л [соответствующие 0,1 и 1 *М* растворам $(NH_4)_2CO_3$], получим:

$$10^{-5} \cdot 10^{-1} = ПР_{KtCO_3} = 10^{-6} \quad \text{или} \quad pПР_{KtCO_3} = 6$$

Отсюда можно сделать вывод, что 0,1 *М* и 1 *М растворы карбоната аммония полностью осаждают бинарные карбонаты (типа* $KtCO_3$*), для которых* $ПР_{KtCO_3} \leqslant 10^{-6}$ или $pПР \geqslant 6$.

Так как $ПР_{MgCO_3} > 10^{-6}$ и $pПР_{MgCO_3} < 6$, то, согласно приведенному правилу, нельзя достичь полноты осаждения его карбонатом аммония.

Для достижения полноты осаждения карбонатов необходимо брать умеренный избыток раствора осадителя и дать осадку немного постоять. Для проверки полноты осаждения небольшую порцию фильтрата дополнительно обрабатывают каплей раствора $(NH_4)_2CO_3$ и наблюдают, не образуется ли вновь осадок. Если осадок не выпадает, то осаждение полное. В случае образования осадка к анализируемому раствору добавляют дополнительное количество раствора $(NH_4)_2CO_3$ и повторяют указанные операции до тех пор, пока не будет достигнута полнота осаждения.

§ 8. Систематический ход анализа смеси катионов первой и второй аналитических групп (NH_4^+, K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+})

Предварительные испытания. В отдельных небольших порциях исследуемого раствора проводят предварительные испытания, предшествующие систематическому ходу анализа:

1) определяют реакцию среды, устанавливают pH раствора и проверяют присутствие в растворе NH_4^+-ионов;

2) действием $(NH_4)_2CO_3 + NH_3 + NH_4Cl$ устанавливают присутствие катионов II аналитической группы, образующих осадок карбонатов.

Ход анализа

Вариант 1

1. Осаждение карбонатов бария, стронция, кальция и магния и обнаружение NH_4^+. Для осаждения карбонатов катионов II аналитической группы возьмите две порции по 5 капель анализируемого раствора и обработайте при кипячении до *исчезновения аммиака*: первую порцию карбонатом натрия, вторую — карбонатом калия. Выделяющийся аммиак указывает на наличие в растворе NH_4^+. В присутствии Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} и Mg^{2+} выпадает осадок.

Центрифугируйте каждую пробу отдельно.

2. Обнаружение K^+. В растворе, полученном после осаждения карбонатов катионов II группы и магния раствором Na_2CO_3, проведите реакцию обнаружения K^+ при помощи $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (см. гл. IV, § 5).

3. Обнаружение Na^+. В фильтрате, полученном после осаждения карбонатов раствором K_2CO_3, выполните реакцию на Na^+ с помощью уранилацетата (см. гл. IV, § 10).

4. Растворение карбонатов катионов II группы и магния. Оба осадка карбонатов, полученные осаждением Na_2CO_3 и K_2CO_3, анализируют совместно (табл. 13).

Осадки $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$ и $Mg_2(OH)_2CO_3$ промойте дистиллированной водой и растворите при нагревании в уксусной кислоте. Растворение карбонатов в кислоте сопровождается энергичным выделением двуокиси углерода.

Обнаружение и отделение Ba^{2+}. К отдельной пробе полученного раствора прибавьте K_2CrO_4 или $K_2Cr_2O_7 + CH_3COONa$; в присутствии Ba^{2+} образуется желтый осадок $BaCrO_4$ (см. § 5). К остальной порции уксуснокислого раствора прибавьте 1—2 капли раствора ацетата натрия; смесь нагрейте на кипящей водяной бане и добавьте

Таблица 13. **Схема хода анализа смеси катионов первой и второй аналитических групп**

Вариант 1

Операции	Реактивы	Катионы Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, NH_4^+		
Осаждение карбонатов и обнаружение NH_4^+ (первая проба)	Na_2CO_3 (при нагревании)	Осадок 1 **$BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$, $Mg_2(OH)_2CO_3$**	Раствор 1 Na^+, K^+	Выделение газа **NH_3** Характерный запах
Обнаружение K^+ (раствор 1)	$Na_3[Co(NO_2)_6]$ (в уксуснокислой среде)		Желтый кристаллический осадок **$K_2Na[Co(NO_2)_6]$**	
Осаждение карбонатов (вторая проба)	K_2CO_3 (при нагревании)	Осадок 1а **$BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$, $Mg_2(OH)_2CO_3$**	Раствор 1а Na^+, K^+	Выделение газа **NH_3** Характерный запах
Обнаружение Na^+ (раствор 1а)	$UO_2(CH_3COO)_2$ (уранилацетат; в уксуснокислой среде)		Зеленовато-желтый кристаллический осадок **$UO_2Na(CH_3COO)_3$**	
Растворение карбонатов (осадок 1 и 1а)	CH_3COOH (при нагревании)	Раствор 2 Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}		Выделение CO_2
Обнаружение и отделение Ba^{2+} (раствор 2)	K_2CrO_4 или $K_2Cr_2O_7$ + + CH_3COONa	Желтый кристаллический осадок **$BaCrO_4$**	Раствор 3* Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}	
Обнаружение и отделение Sr^{2+} (раствор 3)	$(NH_4)_2SO_4$ (концентрированный раствор, при нагревании)	Белый кристаллический осадок **$SrSO_4$**	Раствор 4 $Ca(SO_4)_3^{2-}$, Mg^{2+}	
Обнаружение и отделение Ca^{2+} (раствор 4)	$(NH_4)_2C_2O_4$ + + CH_3COOH		Белый кристаллический осадок **CaC_2O_4**	Раствор 5 Mg^{2+}
Обнаружение Mg^{2+} (раствор 5)	Na_2HPO_4 + + NH_3 + + NH_4Cl			Белый осадок **$MgNH_4PO_4$**

* Иногда после отделения $BaCrO_4$ ионы кальция и стронция отделяют вновь в виде карбонатов и после растворения в уксусной кислоте приступают к их обнаружению. В этом случае: 1) соли кальция и стронция получаются в более концентрированном растворе; 2) раствор обесцвечивается и поэтому легче наблюдать образование последующих осадков; 3) исключается возможность окисления оксалата аммония бихроматом.

2—3 капли $K_2Cr_2O_7$ (проверка на полноту осаждения). Выпавший желтый осадок $BaCrO_4$ отделите центрифугированием.

В отсутствие Ba^{2+} указанную операцию осаждения при помощи $K_2Cr_2O_7$ опускают.

Обнаружение и отделение Sr^{2+}. К отдельной пробе центрифугата прибавьте насыщенный раствор $(NH_4)_2SO_4$ или $CaSO_4$. Если в растворе присутствует Sr^{2+}, то образуется белый осадок $SrSO_4$ (см. § 4). Тогда прибавьте ко всему центрифугату 3—5 капель насыщенного раствора $(NH_4)_2SO_4$ и нагрейте. Осадок $SrSO_4$ отделите центрифугированием.

В отсутствие Sr^{2+} указанную операцию осаждения при помощи $(NH_4)_2SO_4$ опускают.

Обнаружение и отделение Ca^{2+}. К отдельной пробе вновь полученного центрифугата прибавьте $(NH_4)_2C_2O_4$. В присутствии Ca^{2+} тотчас же образуется белый осадок CaC_2O_4, нерастворимый в уксусной кислоте (см. § 3).

Если присутствует Ca^{2+}, прибавьте ко всей порции центрифугата 2—3 капли $(NH_4)_2C_2O_4$. Осадок отделите центрифугированием.

В отсутствие Ca^{2+} операцию осаждения при помощи $(NH_4)_2C_2O_4$ опускают.

Обнаружение Mg^{2+}. Полученный центрифугат обработайте смесью $NH_4OH + NH_4Cl + Na_2HPO_4$. При наличии Mg^{2+} выделяется белый кристаллический осадок $MgNH_4PO_4$.

5. Дополнительные поверочные реакции. Для проверки полученных результатов анализа рекомендуется проделать следующие дополнительные поверочные реакции:

1) для обнаружения Ba^{2+} — образование нерастворимого в HCl белого осадка $BaSO_4$, капельную реакцию с родизонатом и окрашивание пламени в желто-зеленый цвет (см. § 5);

2) для обнаружения Sr^{2+} — капельную реакцию с родизонатом и окрашивание пламени в карминово-красный цвет (см. § 4);

3) для обнаружения Ca^{2+} — реакцию с гексацианоферратом(II) калия, микрокристаллоскопическую реакцию с серной кислотой, капельную реакцию с родизонатом и реакцию окрашивания пламени в кирпично-красный цвет (см. § 3);

4) для обнаружения Mg^{2+} — микрокристаллоскопическую реакцию с Na_2HPO_4, капельную реакцию Н. А. Тананаева и реакции с гипоиодитом и оксихинолином (см. гл. IV, § 11).

Схема анализа смеси катионов I и II аналитических групп (вариант 1) представлена в табл. 13.

Вариант 2

Систематический анализ начинают с осаждения карбонатов катионов II группы при помощи $(NH_4)_2CO_3$. Для этого к 5 каплям анализируемой пробы прибавляют (до щелочной реакции) разбавленный раствор NH_3 и несколько капель раствора NH_4Cl. Полученную смесь нагревают до 60—70 °С на водяной бане и добавляют 5—10 капель раствора $(NH_4)_2CO_3$ (до полного осаждения карбонатов). Смесь снова нагревают до 60—70 °С и осадку дают постоять 15—30 мин. При этом осаждаются $BaCO_3$, $SrCO_3$ и $CaCO_3$ (осадок 1). В растворе остаются Mg^{2+}, Na^+, K^+, NH_4^+ (раствор 1).

После осаждения карбонатов катионов II аналитической группы, как и во всех последующих операциях осаждения, проверяют полноту

Таблица 14. **Схема хода анализа смеси катионов первой и второй аналитических групп**

Вариант 2

Операции	Реактивы	Катионы Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, NH_4^+			
Открытие NH_4^+ (отдельная проба)	NaOH или KOH (при нагревании)	Осадок: $Mg(OH)_2$ и частично $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$		Раствор Na^+, K^+ (Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+})	Выделение газа **NH_3** Характерный запах
Осаждение карбонатов	$NH_3 + NH_4Cl + (NH_4)_2CO_3$	Осадок 1 **$BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$**		Раствор 1* Mg^{2+}, Na^+, K^+, NH_4^+	
Растворение карбонатов (осадок 1)	CH_3COOH (при нагревании)	Раствор 2 Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}			
Обнаружение и отделение Ba^{2+} (раствор 2)	K_2CrO_4 или $K_2Cr_2O_7 +$ $+ CH_3COONa$	Осадок 2 Желтые кристаллы **$BaCrO_4$**	Раствор 3 Sr^{2+}, Ca^{2+} и избыток K_2CrO_4		
Осаждение $CaCO_3$, $SrCO_3$ (раствор 3)	Na_2CO_3 или K_2CO_3		Осадок 3 **$SrCO_3$, $CaCO_3$**		
Растворение карбонатов (осадок 3)	CH_3COOH		Раствор 3а Sr^{2+}, Ca^{2+}		
Обнаружение и отделение Sr^{2+} (раствор 3а)	$(NH_4)_2SO_4$ (концентрированный раствор при нагревании)		Белые кристаллы **$SrSO_4$**	Раствор 4 $[Ca(SO_4)_2]^{2-}$	
Обнаружение Ca^{2+} (раствор 4)	$(NH_4)_2C_2O_4$			Белые кристаллы **CaC_2O_4**	

* Раствор 1 анализируют, как указано в гл. IV, § 14. Разумеется, при этом вновь обнаруживать NH_4^+ не нужно. Следует начинать анализ с удаления имеющихся в растворе NH_4^+ и Mg^{2+}.

осаждения карбонатов, т. е. убеждаются в том, достаточно ли прибавлено осадителя. Осадок карбонатов кальция, стронция и бария отделяют путем центрифугирования.

1. Анализ смеси катионов второй аналитической группы. Осадок карбонатов катионов II группы промывают промывной жидкостью, содержащей аммиак, хлорид и карбонат аммония, и растворяют в нескольких каплях уксусной кислоты. Уксуснокислый раствор, содержащий Ba^{2+}, Sr^{2+} и Ca^{2+}, анализируют, как описано в первом варианте.

2. Анализ смеси катионов первой аналитической группы. Центрифугат после отделения карбонатов катионов II группы анализируют, как указано при анализе катионов I аналитической группы (см. гл. IV, § 14).

Схема анализа смеси катионов I и II аналитических групп (вариант 2) представлена в табл. 14.

§ 9. Систематический ход анализа смеси катионов первой и второй аналитических групп в присутствии SO_4^{2-}-ионов

Если анализируемая смесь содержит осадок, то это может быть обусловлено наличием нерастворимых в воде соединений катионов I или II аналитических групп. Все эти соединения, за исключением сульфатов и фторидов бария, стронция и кальция, растворимы в уксусной кислоте или разбавленной соляной кислоте.

Образование указанных осадков обусловливается наличием в анализируемом растворе анионов: CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} и других, с которыми катионы II группы и ионы магния образуют нерастворимые в воде соединения.

Систематический ход анализа в присутствии перечисленных анионов сильно осложняется. Здесь будет рассмотрен анализ смеси катионов I и II групп в присутствии SO_4^{2-}-ионов.

Если в анализируемой смеси присутствуют SO_4^{2-}, то Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} могут находиться в осадке в виде нерастворимых в воде и кислотах сульфатов. В этом случае сульфаты катионов II группы предварительно переводят в карбонаты, что достигается двумя способами:

1) сплавлением осадка со смесью твердых Na_2CO_3 и K_2CO_3;

2) трех-, четырехкратной обработкой осадка сульфатов концентрированным раствором Na_2CO_3.

Перевод в растворимое состояние нерастворимых в воде и неразлагаемых кислотами соединений при помощи концентрированного раствора карбоната натрия или калия называют «содовой вытяжкой». Это название неточное, так как содой называют технический продукт, содержащий наряду с карбонатом натрия многие другие примеси. Обработку же нерастворимых соединений производят не содой, а карбонатом натрия марки х. ч.

Переведение сульфатов в карбонаты. Способ 1. К 10 каплям анализируемой смеси прибавьте несколько капель 6 н. раствора H_2SO_4 и несколько миллилитров 96%-ного этилового спирта. Этим путем достигается полнота осаждения сульфатов катионов II группы. Осадок отделите от раствора центрифугированием или фильтрованием и промойте спиртом (фильтрат используйте для обнаружения катионов I группы).

Осадок сульфатов перенесите в фарфоровую чашку, в фарфоровый или платиновый тигель и сплавьте с десятикратным количеством смеси Na_2CO_3 и K_2CO_3.

При этом происходит превращение сульфатов в карбонаты:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow \downarrow BaCO_3 + Na_2SO_4$$

Полученный плав многократно обработайте при кипячении дистиллированной водой и после каждой обработки сливайте раствор с осадка. Обработку водой повторите несколько раз, пока полностью не растворится образовавшийся сульфат натрия и избыток карбонатов натрия и калия. Полноту выщелачивания плава проверяют добавлением к сливаемой жидкости подкисленного раствора $BaCl_2$ (образуется белый осадок $BaSO_4$). Выщелачивание заканчивают, когда осадок $BaSO_4$ больше не образуется.

Полученный осадок карбонатов растворите в уксусной кислоте и исследуйте обычным путем на присутствие катионов II аналитической группы.

При наличии малого количества сульфатов осадок смешайте с трех-, четырехкратным количеством смеси Na_2CO_3 и K_2CO_3 и сплавьте в ушке платиновой или нихромовой проволоки. Полученный плав поместите в пробирку с водой и нагревайте до тех пор, пока плав не размельчится. Остаток промойте водой и растворите в уксусной кислоте. Дальнейший ход анализа смеси катионов II группы описан в § 8.

Способ 2. Если нет уверенности в полноте осаждения сульфатов катионов II группы, то перевести сульфаты в карбонаты можно следующим путем. Не отделяя осадка сульфатов, поместите анализируемую смесь в фарфоровую чашку, добавьте в нее двух-, трехкратный объем концентрированного раствора Na_2CO_3 и нагрейте смесь до кипения. Кипячение продолжайте 20—30 мин. При этом происходит частичное превращение сульфатов в карбонаты:

$$BaSO_4 + CO_3^{2-} \rightleftarrows BaCO_3 + SO_4^{2-}$$

Затем слейте жидкость с остатка. При этом удаляются образующиеся в результате обменной реакции SO_4^{2-}-ионы, присутствие которых в растворе способствует смещению равновесия в сторону образования $BaSO_4$. Осадок обработайте 3—4 раза концентрированным раствором Na_2CO_3. После каждой обработки сливайте жидкость с осадка. При этом наряду с образованием карбонатов катионов II группы происходит осаждение ионов магния в виде $Mg_2(OH)_2CO_3$. После трех-, четырехкратной обработки Na_2CO_3 сульфаты целиком превращаются в карбонаты. Образовавшийся осадок карбонатов катионов II группы отфильтруйте и тщательно промойте водой, к которой предварительно добавлено немного Na_2CO_3. Осадок на фильтре промывайте до тех пор, пока промывные воды не перестанут давать в хлористоводородном растворе осадок с $BaCl_2$, что указывает на полное отсутствие SO_4^{2-} в растворе. Затем осадок растворите в уксусной кислоте и полученный раствор исследуйте на присутствие ионов магния и катионов II аналитической группы (см. § 8).

§ 10. Теоретические основы перевода сульфатов катионов второй аналитической группы в карбонаты

Растворимость сульфатов бария, стронция и кальция в воде незначительна. Наиболее растворим сульфат кальция. Растворимость сульфата бария в воде при 25 °С составляет приблизительно 2,5 мг/л, или 1 вес. ч. на 400 000 вес. ч. воды. Тем не менее этого количества сульфата бария достаточно, чтобы при добавлении концентрированного рас-

твора Na_2CO_3 из насыщенного раствора сульфата бария выпал осадок $BaCO_3$. При этом понижается концентрация Ba^{2+}, находящегося в растворе. Вследствие нарушения состояния динамического равновесия, устанавливающегося в насыщенном растворе между осадком и раствором соли, растворяется новая часть осадка $BaSO_4$, которая под влиянием Na_2CO_3 снова переходит в $BaCO_3$.

Вследствие указанных процессов при кипячении нерастворимых в воде сульфатов с концентрированным раствором Na_2CO_3 происходит обменное разложение между растворенной частью сульфатов и Na_2CO_3 по схеме:

$$\underset{\text{осадок}}{BaSO_4} \rightleftarrows \underset{\text{раствор}}{Ba^{2+} + SO_4^{2-}} \xrightleftharpoons{Na_2CO_3} \underset{\text{осадок}}{BaCO_3} + \underset{\text{раствор}}{2Na^+ + SO_4^{2-}}$$

Подвижное равновесие, выраженное приведенной схемой, практически зависит от соотношений концентраций CO_3^{2-} и SO_4^{2-} в растворе, обусловливающих обратимость рассматриваемого процесса. Чем больше концентрация CO_3^{2-} и меньше концентрация SO_4^{2-}, тем сильнее (по закону действия масс) равновесие сдвигается вправо, т. е. в сторону превращения сульфата в карбонат.

Превращение сульфатов стронция и кальция в карбонаты происходит быстрее, чем превращение сульфата бария в карбонат бария. Только многократным повторением указанной выше операции достигается полный перевод $BaSO_4$ в $BaCO_3$.

Это объясняется тем, что легче всех других сульфатов щелочноземельных металлов растворяется сульфат кальция, так как равновесная концентрация ионов кальция в насыщенном растворе $CaSO_4$ равна $[Ca^{2+}] = \sqrt{ПР_{CaSO_4}} = 7{,}9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, т. е. больше соответствующих концентраций катионов стронция и бария, $SrSO_4$ растворяется лучше, чем $BaSO_4$. Кроме того, если сопоставить растворимости карбонатов и сульфатов бария, стронция и кальция, то нетрудно заметить, что $CaSO_4$ и $SrSO_4$ должны легче переходить в карбонаты, так как их растворимость больше растворимости соответствующих карбонатов.

Произведения растворимости карбонатов и сульфатов катионов II аналитической группы имеют следующие значения:

$$ПР_{CaCO_3} = 1{,}7 \cdot 10^{-8} \qquad ПР_{CaSO_4} = 6{,}26 \cdot 10^{-5}$$

$$ПР_{SrCO_3} = 9{,}42 \cdot 10^{-10} \qquad ПР_{SrSO_4} = 3{,}6 \cdot 10^{-7}$$

$$ПР_{BaCO_3} = 4{,}93 \cdot 10^{-9} \qquad ПР_{BaSO_4} = 9{,}9 \cdot 10^{-11}$$

Сопоставляя произведения растворимости сульфата и карбоната бария, мы видим, что $BaSO_4$ является наименее растворимым соединением. Поэтому перевод $BaSO_4$ в $BaCO_3$ требует многократной обработки осадка $BaSO_4$ концентрированным раствором Na_2CO_3.

Концентрация ионов бария в насыщенном растворе сульфата бария равна:

$$[Ba^{2+}] = P_{BaSO_4} = \sqrt{ПР_{BaSO_4}} = \sqrt{9{,}9 \cdot 10^{-11}} \approx 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Образование $BaCO_3$ происходит при

$$ПР_{BaCO_3} = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}] = 4{,}93 \cdot 10^{-9}$$

отсюда

$$[CO_3^{2-}] = 4{,}93 \cdot 10^{-9}/10^{-5} = 4{,}93 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Так как в концентрированном водном растворе карбоната натрия $[CO_3^{2-}] \approx 2$ моль/л, то, следовательно, для полного осаждения ионов бария в виде $BaCO_3$ из раствора, содержащего 10^{-5} моль/л Ba^{2+}, вполне пригоден концентрированный раствор Na_2CO_3.

Однако при этом не следует забывать о присутствии SO_4^{2-}-ионов, смещающих равновесие в сторону образования сульфата бария как наименее растворимого соединения:

$$BaCO_3 + SO_4^{2-} \rightleftarrows BaSO_4 + CO_3^{2-}$$

Поэтому превращение $BaSO_4$ в $BaCO_3$ происходит тогда, когда

$$[Ba^{2+}] = ПР_{BaCO_3}/[CO_3^{2-}] = ПР_{BaSO_4}/[SO_4^{2-}]$$

или

$$[CO_3^{2-}]/[SO_4^{2-}] = ПР_{BaCO_3}/ПР_{BaSO_4}$$

Подставляя значения $ПР_{BaCO_3}$ и $ПР_{BaSO_4}$ в данное уравнение, получим

$$[CO_3^{2-}]/[SO_4^{2-}] = 4{,}93 \cdot 10^{-9}/9{,}9 \cdot 10^{-11} = 50$$

Это значит, что превращение $BaSO_4$ в $BaCO_3$ будет наблюдаться в том случае, если концентрация CO_3^{2-} превысит концентрацию SO_4^{2-} более чем в 50 раз, именно вследствие этого применяют концентрированный раствор Na_2CO_3.

Реакция обратима и, следовательно, не дойдет до конца при однократной обработке осадка сульфата бария. По мере протекания реакции концентрация CO_3^{2-} уменьшается, а концентрация SO_4^{2-} увеличивается, и в конце концов соотношение этих концентраций достигает 50; тогда устанавливается равновесие, т. е. превращение $BaSO_4$ в $BaCO_3$ приостанавливается.

Если слить с осадка раствор, содержащий SO_4^{2-}, и снова прилить свежего концентрированного раствора Na_2CO_3, то обменная реакция слева направо опять возобновится. Таким образом, многократной обработкой малорастворимого в кислотах осадка $BaSO_4$ концентрированным раствором Na_2CO_3 и последующим удалением накапливающихся в растворе SO_4^{2-}-ионов можно полностью перевести $BaSO_4$ в $BaCO_3$, выпадающий в осадок и растворимый в уксусной или разбавленной хлористоводородной кислотах.

§ 11. Исследовательская работа. Идентификация неизвестных индивидуальных соединений, образованных ионами водорода и катионами I и II аналитических групп с ограниченным числом анионов (OH^-, Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$ и PO_4^{3-})

Перед началом выполнения исследовательской работы необходимо ознакомиться с реакциями обнаружения катионов I и II аналитических групп (см. гл. IV, § 1—5, 10—12, 14, гл. V, § 1—10) и указанных анионов (см. гл. XI §1—3, гл. XII, § 1, 2, 6, 7, 9, 10, 16, 20, 25), а также с методами идентификации солей и других индивидуальных соединений (см. гл. XIII, § 1—3, 7).

Для решения поставленной задачи прибегают к систематическому ходу анализа (см. гл. III, § 23 и гл. V, § 8), которому должны предшествовать рекомендуемые предварительные испытания (см. гл. V, § 8 и гл. XIII, § 2).

Выводы о составе исследуемого вещества следует делать только после завершения систематического хода анализа.

Вспомогательным средством для окончательного заключения могут служить данные спектрального анализа или окрашивания бесцветного пламени горелки анализируемым веществом (гл. III, § 9).

По окончании работы выписывают химический состав исследуемого индивидуального вещества или, если представляется возможным, выводят его формулу.

Если исследование показало, что катионы металлов не входят в состав идентифицируемого вещества, а среда водного раствора кислая, то оно, вероятно, представляет собой кислоту, о составе которой можно судить по аниону.

Если, кроме OH^--ионов, никаких других анионов не обнаружено, а водный раствор исследуемого вещества щелочной, то, по-видимому, оно может представлять собой гидроокись или окись щелочного или щелочноземельного металла.

Пример 1. Дано растворимое в воде бесцветное кристаллическое вещество (допустим, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$).

По внешнему виду вещества можно предположить, что в его состав не входят интенсивно окрашенные ионы. Следовательно, оно не представляет собой хромат, бихромат, манганат, перманганат, гексанитрокобальтат(III), гексацианоферраты(II) и (III) и т. п., с которыми катионы I и II аналитических групп образуют окрашенные соединения.

Предварительные испытания*. 1. *Окрашивание пламени.* Исследуемое вещество не окрашивает пламя горелки в характерный цвет. Следовательно, можно предположить, что в его состав не входят соли натрия, калия, бария, стронция, кальция и т. п., окрашивающие пламя в характерные цвета (см. гл. XIII, § 2).

2. *Нагревание в калильной трубке.* При нагревании вещества в калильной трубке выделяются пары воды, конденсирующиеся на холодных стенках трубки. Выделение паров воды указывает на возможное содержание в исходном веществе испаряющейся кристаллизационной воды (а), кислоты (б), основания (в), кислой (г) или основной (д) солей, термически разлагающихся с образованием воды:

$$\underset{\text{карналлит}}{MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O} \xrightarrow{t} MgCl_2 + KCl + 6H_2O\uparrow \quad \text{(а)}$$

$$2H_3PO_4 \xrightarrow{t} H_4P_2O_7 + H_2O\uparrow \quad \text{(б)}$$

$$2H_4P_2O_7 \xrightarrow{t} \underset{\substack{\text{тетрамета-}\\\text{фосфорная}\\\text{кислота}}}{(HPO_3)_4} + 2H_2O\uparrow$$

$$Ca(OH)_2 \xrightarrow{t} CaO + H_2O\uparrow \quad \text{(в)}$$

$$2NaHSO_4 \xrightarrow{t} Na_2S_2O_7 + H_2O\uparrow \quad \text{(г)}$$

$$Mg(OH_2) \cdot MgCl_2 \xrightarrow{t} MgO \cdot MgCl_2 + H_2O\uparrow \quad \text{(д)}$$

3. *Действие серной кислоты.* При действии серной кислоты каких-либо изменений не наблюдается. Следовательно, анализируемое вещество не является карбонатом, так как из указанного ограниченного

* В случае отсутствия необходимых условий и приборов выполняют лишь минимум предварительных испытаний: растворение вещества, определение реакции среды, обнаружение окислителей и восстановителей.

числа анионов только карбонаты разлагаются кислотами с выделением CO_2 (см. гл. XII, § 7).

4. *Растворение вещества.* Исследуемое соединение растворимо в воде. Следовательно, оно не относится к числу нерастворимых в воде фосфатов и карбонатов катионов II группы и магния, а также сульфатов и оксалатов катионов II группы.

5. *Определение* pH *раствора.* Вещество растворяют в воде и определяют pH раствора. Водный раствор исследуемого соединения характеризуется pH равным 7. Следовательно, в состав анализируемого вещества не входят ионы водорода и гидроксила, т. е. оно не является кислотой, основанием или солью, гидролизующейся в воде с образованием ионов водорода или гидроксила.

6. *Обнаружение окислителей и восстановителей.* В отдельной пробе водного раствора анализируемого вещества проводят реакцию на присутствие окислителей с помощью $H_2SO_4 + KI$. Иод не выделяется, что свидетельствует об отсутствии окислителей.

К другой пробе водного раствора анализируемого вещества приливают разбавленный раствор H_2SO_4 и слегка нагревают на водяной бане, затем приливают 2—3 капли сильно разбавленного раствора $KMnO_4$. Перманганат калия не обесцвечивается. Следовательно, восстановители Cl^-- и $C_2O_4^{2-}$-ионы отсутствуют.

Систематический ход анализа. 1. *Обнаружение катионов.* а) Проверяют присутствие в растворе NH_4^+-ионов (см. гл. IV, § 3). Устанавливают, что NH_4^+-ионов нет.

б) В отдельной небольшой пробе анализируемого раствора проверяют присутствие катионов II аналитической группы, образующих осадок карбонатов при действии группового реактива $(NH_4)_2CO_3 + NH_3 + NH_4Cl$ (см. гл. V, § 2).

Устанавливают, как это и следовало ожидать по окрашиванию пламени, что в исследуемом растворе анализируемого вещества нет катионов II группы. Следовательно, отпадает необходимость проведения операции отделения катионов II группы от I группы. Поскольку NH_4^+-ионы отсутствуют, остается предположить возможное наличие лишь Mg^{2+}-ионов.

в) Наличие K^+-ионов проверяют, как указано в гл. IV, § 5, — результат отрицательный, т. е. K^+-ионов нет.

г) Наличие Na^+-ионов проверяют, как указано в гл. IV, § 10, — результат отрицательный, т. е. Na^+-ионов нет.

д) Присутствие Mg^{2+} обнаруживают, как описано в гл. IV, § 11.

При действии гидрофосфата натрия в аммиачной среде выпадает белый кристаллический осадок магний-аммоний фосфата:

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 \longrightarrow \downarrow \mathbf{MgNH_4PO_4}$$

8-Оксихинолин образует с Mg^{2+}-ионами зеленовато-желтый осадок:

$$Mg^{2+} + 2C_9H_6NOH + 2OH^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{Mg(C_9H_6NO)_2} + 2H_2O$$

Следовательно, исследуемое вещество представляет собой соединение магния.

2. *Обнаружение анионов.* а) На 2—3 капли исходного анализируемого раствора действуют 2—3 каплями нитрата бария — выпадает нерастворимый в кислотах осадок. Следовательно, в растворе есть SO_4^{2-}-ионы.

б) К 2—3 каплям сильно разбавленного раствора анализируемого вещества прибавляют 1—2 капли разбавленного раствора $AgNO_3$. Осадок не образуется: анионов, осаждаемых в виде серебряных солей, нет.

Из проведенных опытов делают вывод, что в состав исследуемого вещества входят Mg^{2+}, SO_4^{2-} и кристаллизационная вода.

Вывод. Анализируемое вещество представляет собой $MgSO_4 \cdot nH_2O$.

Действительно, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — бесцветное, растворимое в воде кристаллическое вещество, не обладает запахом, не окрашивает бесцветного пламени горелки, частично разлагается при нагревании с выделением воды. Водный раствор его имеет нейтральную реакцию, при действии на него гидрофосфата образуется белый кристаллический осадок $MgNH_4PO_4$, при действии 8-оксихинолина — зеленовато-желтый осадок, гипоиодита — красно-бурый осадок, нитрата бария — нерастворимый в кислотах белый осадок $BaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 7H_2O$ не реагирует с разбавленным раствором нитрата серебра, иодидом калия и кислотами, не обесцвечивает раствор перманганата и т. д.

Пример 2. Дан желто-красный раствор (допустим, раствор хромовой H_2CrO_4 и дихромовой $H_2Cr_2O_7$ кислот). По внешнему виду раствора можно предположить, что в его состав входят окрашенные ионы. Желто-красный цвет раствора указывает на вероятность присутствия хромат- или бихромат-ионов.

Предварительные испытания. 1. *Окрашивание пламени.* Допустим, что проба на окрашивание пламени не дала каких-либо определенных результатов.

2. *Нагревание в калильной трубке.* Не производят.

3. *Действие серной кислоты.* При действии разбавленной серной кислоты раствор приобретает оранжево-красный цвет. Такого рода изменение окраски характерно для хроматов, превращаемых в бихроматы:

$$2H_2CrO_4 \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} H_2Cr_2O_7 + H_2O$$

Следовательно, естественно предположить, что в исследуемом растворе имеются CrO_4^{2-}- и $Cr_2O_7^{2-}$-ионы.

4. *Разбавление.* При увеличивающемся разбавлении окраска раствора приобретает более желтый цвет, что свидетельствует о сдвиге указанного равновесия в сторону образования хромата.

5. *Определение* pH *раствора.* pH водного раствора меньше 7; реакция кислая.

6. *Обнаружение окислителей и восстановителей.* В отдельной пробе испытуемого вещества проводят реакцию на присутствие окислителей с помощью $H_2SO_4 + KI$. Выделяется иод, что подтверждает предположение о наличии хромата и бихромата, являющихся сильными окислителями.

Проба на присутствие восстановителей с $KMnO_4 + H_2SO_4$, как и следовало ожидать, дала отрицательный результат.

Следовательно, окислители присутствуют, восстановители отсутствуют.

Систематический ход анализа. 1. *Обнаружение катионов.* Проводят систематический ход анализа, предполагая наличие катионов I или II группы (см. § 8). Находят, что кроме ионов водорода, обусловливающих кислую среду раствора, никаких других катионов в исследуемом растворе не имеется.

Следовательно, раствор представляет собой кислоту, по-видимому, смесь хромовой и дихромовой кислот.

2. *Обнаружение анионов.* Проводят реакцию с $BaCl_2$ в присутствии ацетата натрия. Выпадает желтый осадок, растворимый в хлористоводородной кислоте, что указывает на присутствие хроматов. Пробы на другие анионы показали отрицательный результат.

Выводы. В состав анализируемого раствора входят ионы водорода и $Cr_2O_7^{2-}$, поскольку указанное выше равновесие в кислой среде сдвигается в сторону образования бихромата. С другой стороны, изменение цвета при операциях подкисления и разбавления раствора указывает на присутствие также хромата.

Следовательно, анализируемое вещество представляет собой раствор смеси хромовой и дихромовой кислот. Действительно, H_2CrO_4 — вещество желтого цвета, $H_2Cr_2O_7$ — вещество оранжевого цвета. Оба вещества являются кислотами ($pH < 7$). С хлоридом бария в присутствии CH_3COONa образуют желтый осадок $BaCrO_4$:

$$H_2Cr_2O_7 + 2BaCl_2 + 4CH_3COONa + H_2O \longrightarrow \downarrow\mathbf{2BaCrO_4} + 4NaCl + 4CH_3COOH$$

при взаимодействии с $H_2SO_4 + KI$ выделяют иод:

$$H_2Cr_2O_7 + 6KI + 6H_2SO_4 \longrightarrow 3I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 7H_2O$$

Глава VI

ТРЕТЬЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ Be^{2+}, Al^{3+}, Ti^{IV}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Zr^{IV}, UO_2^{2+}, Ga^{3+}, Y^{3+}, In^{3+}, La^{3+}, Tl^{3+}, Hf^{IV}, Ac^{3+}, Ce^{III}, Th^{IV}

§ 1. Характеристика третьей аналитической группы катионов

Групповым реактивом III аналитической группы катионов является $(NH_4)_2S$, который в нейтральной и щелочной средах при pH = 7—9 (т. е. при $[H^+] = 10^{-7}—10^{-9}$ моль/л) осаждает катионы III группы в виде гидроокисей: $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Ti(OH)_4$, $Cr(OH)_3$, $Th(OH)_4$, $UO_2(OH)_2$, $Y(OH)_3$, $Ce(OH)_3$, $La(OH)_3$, $Hf(OH)_4$, $Ac(OH)_3$ и сульфидов: MnS, FeS, Fe_2S_3, CoS, NiS, ZnS, Ga_2S_3, In_2S_3, Tl_2S_3, UO_2S.

Это отличает III группу от I и II групп катионов, не образующих осадков при действии $(NH_4)_2S$.

Сульфиды катионов III группы, нерастворимые в воде, растворяются в разбавленных минеральных кислотах и поэтому не осаждаются сероводородом из хлористоводородных растворов.

Катионы III группы, в отличие от катионов II группы, образуют нерастворимые гидроокиси и растворимые в воде сульфаты.

Одним из характерных свойств катионов III группы является их способность образовывать комплексные соединения. Например, ионы железа (III) образуют следующие комплексные ионы: $[FeCl_4]^-$, $[FeCl_5]^{2-}$, $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$, $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6]^+$ и внутрикомплексные соединения с органическими оксисоединениями, Na-ЭДТА, купферроном, α-нитрозо-β-нафтолом, оксихинолином, с производными салициловой кислоты и др.

Другим характерным свойством многих катионов III группы (Mn, Fe, Cr, Ce, Ni, Co, Ti) является их способность к реакциям окисления — восстановления (см. ниже).

Большинство соединений катионов III группы окрашено в различные цвета: все соли трехвалентного хрома — зеленые или фиолетовые, соединения шестивалентного хрома (хроматы) — желтые, бихроматы — оранжевого цвета; соли никеля — зеленые; кобальта — красные; соединения двухвалентного марганца — розовые, четырехвалентного — черно-бурые, шестивалентного (манганаты) — зеленые, семивалентного (перманганаты) — красно-фиолетовые; ацетат железа(III) — красно-чайного цвета; арсенат железа(III) — зеленый; бромид железа(II) — красный; хлорид железа(III) — коричнево-желтый; гексацианоферрат(II) железа(III) — синий (берлинская лазурь), гексацианоферрат(III) железа(II) — синий (турнбулева синь), роданид кобальта — синий; роданид железа(III) — красный.

Окрашены также некоторые гидроокиси и все сульфиды, за исключением ZnS. Соединения трех- и шестивалентного хрома, двух- и трехвалентного железа, двух-, четырех- и семивалентного марганца, двух- и трехвалентного никеля и кобальта неустойчивы в присутствии окислителей или восстановителей.

Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Be^{2+}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, UO_2^{2+} обнаруживают сходство в способности образовывать малорастворимые в воде и даже в уксусной кислоте фосфаты (при действии Na_2HPO_4), оксиацетаты (при действии CH_3COONa) и гидроокиси (при действии избытка $NH_4OH + NH_4Cl$ или насыщенного раствора $BaCO_3$). Ионы же Fe^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+} и Co^{2+} образуют с Na_2HPO_4 осадки, растворимые в уксусной кислоте, и не осаждаются в виде оксиацетатов (при действии CH_3COONa) и гидроокисей (при действии избытка $NH_3 + NH_4Cl$ или насыщенного раствора $BaCO_3$).

§ 2. Общие реакции катионов третьей аналитической группы

Действие едкого кали и едкого натра. При действии KOH или NaOH на катионы III аналитической группы образуются окрашенные в различные цвета осадки гидроокисей. Так, в белый цвет окрашены $Be(OH)_2$, $Ti(OH)_4$, $Zr(OH)_4$, $Mn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$; в зеленый — $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, $Ni(OH)_2$; в буро-красный — $Fe(OH)_3$; в синий — $Co(OH)Cl$, который при нагревании в щелочной среде переходит в розовый $Co(OH)_2$; в буро-черный — $Mn(OH)_4$, $MnO(OH)_2$, $Ni(OH)_3$, $Co(OH)_3$; в желтый — $UO_2(OH)_2$ или $H_2UO_4 \rightarrow H_2U_2O_7$ (обычно выпадает в виде диуранатов, например $Na_2U_2O_7$).

Следует иметь в виду, что начало образования многих гидроокисей катионов III группы замечается уже в слабокислой среде. Так, при pH = 1,5—2 выпадает $Ti(OH)_4$; при pH = 3 — $Fe(OH)_3$; при pH = = 4—5 — $Al(OH)_3$; при pH = 6 — $Be(OH)_2$, $Cr(OH)_3$; при pH = 6—7— $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$; при pH = 8 — $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$; при pH = 9 — $Mn(OH)_2$.

По отношению к действию NaOH *или* KOH *катионы III группы делят на две подгруппы:* 1) Be^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+} и 2) Ti^{IV}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zr^{IV}, UO_2^{2+}.

Катионы первой подгруппы образуют гидроокиси с ясно выраженными амфотерными свойствами. Катионы второй подгруппы образуют гидроокиси, отличающиеся более основными свойствами. Лишь $UO_2(OH)_2$ (или $H_2UO_4 \rightarrow H_2U_2O_7$) обладает более кислым характером, образуя при добавлении KOH или NaOH диуранат калия или натрия $K_2U_2O_7$ или $Na_2U_2O_7$. Уранаты калия и натрия растворимы в карбонате аммония.

Амфотерные гидроокиси $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Be(OH)_2$ растворимы в избытке едкого кали или едкого натра с образованием алюминатов, хромитов, цинкатов и бериллатов, например:

$$\underset{[Cr(OH)_3]}{H_3CrO_3} + 3NaOH \longrightarrow 3H_3O + \underset{\text{ортохромит}}{Na_3CrO_3} \text{ или } \underset{\text{метахромит}}{NaCrO_2}$$

При кипячении хромит и бериллат гидролизуются с образованием гидроокиси (отличие от алюминия и цинка):

$$Na_3CrO_3 + 3HOH \rightleftarrows \downarrow Cr(OH)_3 + 3NaOH$$

Цинкат и алюминат гидролизуются заметно слабее хромита и бериллата. Поэтому при кипячении водных растворов смеси бериллата, хромита, цинката и алюмината выпадают в осадок $Be(OH)_2$ и $Cr(OH)_3$ (или хромистая кислота H_3CrO_3).

Гидроокиси цинка, кобальта и никеля растворяются в растворе аммиака с образованием комплексных ионов (аммиакатов):

$$Zn(OH)_2 + 6NH_3 \rightleftarrows [Zn(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^-$$

В растворах солей аммония гидроокиси двухвалентных железа, марганца, никеля, кобальта и цинка растворимы. При окислении на воздухе или в присутствии сильных окислителей они переходят в гидроокиси трехвалентных железа, никеля и кобальта, а гидроокись марганца — в $MnO(OH)_2$.

Гидроокиси четырехвалентного марганца [ортомарганцоватистая кислота $Mn(OH)_4$ или H_4MnO_4 и метамарганцоватистая кислота $MnO(OH)_2$ или H_2MnO_3] и трехвалентных никеля и кобальта не растворяются в уксусной и разбавленных минеральных кислотах. При действии концентрированной хлористоводородной кислоты происходит восстановление Ni^{3+} и Co^{3+} и выделяется газообразный хлор:

$$2Co(OH)_3 + 6HCl \longrightarrow 6H_2O + 2CoCl_2 + Cl_2\uparrow$$

Реакции образования малорастворимых гидроокисей широко используют в анализе катионов III аналитической группы.

Из всех рассмотренных гидроокисей катионов III аналитической группы особое внимание обращает на себя $Be(OH)_2$.

Гидроокись бериллия нерастворима в воде, чем отличается от гидроокисей щелочных металлов, и напоминает $Mg(OH)_2$. Однако, в отличие от $Mg(OH)_2$, гидроокись бериллия не растворяется в NH_4Cl, растворяется в NaOH и образует при действии избытка фторидов щелочных металлов растворимое в воде комплексное соединение:

$$Be(OH)_2 + 2NaF \longrightarrow BeF_2 + 2NaOH$$
$$2NaF + BeF_2 \longrightarrow Na_2BeF_4$$

или в ионной форме:

$$Be^{2+} + 4F^- \longrightarrow [BeF_4]^{2-}$$

По растворимости в NaOH гидроокись бериллия напоминает $Al(OH)_3$. В отличие от $Al(OH)_3$ гидроокись бериллия растворяется при кипячении в 2 н. растворе $NaHCO_3$. Бериллаты при кипячении гидролизуются с образованием гидроокиси бериллия, выделяющейся в полимеризованном состоянии.

Указанные свойства $Be(OH)_2$ используют при анализе смесей Be^{2+}, Na^+, Mg^{2+} и Al^{3+} с другими катионами.

Действие аммиака. При действии NH_3 на катионы III аналитической группы, как и при действии сильных оснований — KOH или NaOH, образуются осадки основных солей или гидроокисей.

По отношению к действию NH_3 *катионы III группы делят на три подгруппы*: 1) Fe^{2+}, Mn^{2+}; 2) Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}; 3) Be^{2+}, UO_2^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{IV}, Zr^{IV}.

Гидроокиси катионов первой подгруппы при действии NH_3 осаждаются не полностью:

$$Mn^{2+} + 2NH_3 + 2HOH \rightleftarrows Mn(OH)_2 + 2NH_4^+$$

Гидроокиси катионов второй подгруппы растворимы в избытке NH_3 с образованием комплексных ионов — аммиакатов:

$$Ni(OH)_2 + 6NH_3 \rightleftarrows [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^-$$

Некоторые аммиакаты окрашены, например аммиакат кобальта — желтый, никеля — сине-голубой, цинка — бесцветный.

Желтый раствор аммиаката кобальта на воздухе постепенно краснеет вследствие образования комплексных соединений кобальта(III).

Все аммиакаты представляют собой довольно устойчивые соединения. Например, из $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ невозможно осадить Zn^{2+} действием NaOH, Na_2CO_3, Na_2HPO_4 и т. д. Однако $(NH_4)_2S$ разрушает этот комплексный ион с образованием ZnS. Поэтому для осаждения входящих в состав аммиакатов катионов необходимо соответствующий комплекс предварительно разрушить кислотой.

Гидроокиси катионов третьей подгруппы раствором аммиака осаждаются полностью и не растворяются в избытке реактива. Отличительной особенностью катионов третьей подгруппы является также то обстоятельство, что их гидроокиси выпадают в осадок при кипячении с насыщенным раствором $BaCO_3$:

$$BaCO_3 + HOH \overset{t}{\rightleftarrows} Ba^{2+} + HCO_3^- + OH^-$$

$$HCO_3^- + HOH \overset{t}{\rightleftarrows} H_2CO_3 + OH^-$$

$$Be^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{Be(OH)_2}$$

$$H_2CO_3 \overset{t}{\longrightarrow} H_2O + \mathbf{CO_2}\uparrow$$

$$Be^{2+} + BaCO_3 + H_2O \overset{t}{\rightleftarrows} \downarrow \mathbf{Be(OH)_2} + Ba^{2+} + \mathbf{CO_2}\uparrow$$

Действие сульфида аммония. По отношению к действию $(NH_4)_2S$ катионы III группы делят на две подгруппы: 1) катионы, осаждаемые в виде гидроокисей (Al^{3+}, Cr^{3+}, Be^{2+}, Ti^{IV}, Zr^{IV}), и 2) катионы, осаждаемые в виде сульфидов (Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, UO_2^{2+}): FeS, Fe_2S_3, CoS, NiS — черного, UO_3S — темно-бурого, MnS — телесного и ZnS — белого цвета.

Образование гидроокисей при действии сульфида аммония на катионы первой подгруппы объясняется присутствием в растворе $(NH_4)_2S$ наряду с S^{2-} также OH^- (см. § 17).

Ионы S^{2-} осаждают сульфиды, например:

$$Ni^{2+} + S^{2-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{NiS}$$

а ионы OH^- с Cr^{3+}, Al^{3+} и т. п. образуют осадки гидроокисей:

$$Cr^{3+} + 3OH^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{Cr(OH)_3}$$

Реакция раствора $(NH_4)_2S$ достаточно щелочная (pOH = 4,74; pH = 9,26), чтобы осадить гидроокиси некоторых катионов $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ и др. В то же время $[S^{2-}]$ достаточна для образования сульфидов других катионов III группы.

При обменных реакциях преимущественно образуются наименее растворимые вещества. В случае осаждения катионов III группы сульфидом аммония выпадают в осадок гидроокиси бериллия, титана, циркония, хрома и алюминия, т. е. наименее растворимые соединения. Из соединений остальных катионов III аналитической группы с S^{2-}, HS^- и OH^- наименьшей растворимостью отличаются сульфиды, чем и объясняется их образование.

Все гидроокиси и сульфиды (сульфиды никеля и кобальта * только свежеосажденные) хорошо растворимы в хлористоводородной кислоте;

* NiS и CoS существуют в нескольких аллотропных формах, обладающих различной растворимостью. Свежеосажденные NiS и CoS растворяются в хлористоводородной кислоте, но при стоянии (старении) они переходят в значительно менее растворимую форму и не растворяются в 1 н. растворе HCl:

Сульфид	CoS_α	CoS_β	NiS_α	NiS_β	NiS_γ
ПР	$4{,}0 \cdot 10^{-21}$	$2 \cdot 10^{-25}$	$3{,}2 \cdot 10^{-19}$	$1{,}0 \cdot 10^{-24}$	$2{,}0 \cdot 10^{-26}$

в уксусной кислоте нерастворимы сульфиды цинка, никеля и кобальта.

При растворении сульфидов катионов III аналитической группы в кислотах выделяется сероводород.

В присутствии окислителей или под влиянием кислорода воздуха происходит окисление сульфид-ионов до SO_4^{2-} или свободной серы:

$$MnS + 10HNO_3 \longrightarrow Mn(NO_3)_2 + H_2SO_4 + 4H_2O + 8NO_2$$

Появление в растворе SO_4^{2-} ведет в присутствии катионов II группы к осаждению малорастворимых сульфатов бария, стронция и кальция, осаждаемых одновременно с осаждением сульфидов катионов III группы.

Растворение Fe_2S_3 сопровождается восстановлением железа(III) до железа(II), при этом выделяется сера:

$$Fe_2S_3 + 4HCl \longrightarrow 2FeCl_2 + 2H_2S\uparrow + \downarrow S$$

Для растворения малорастворимых форм сульфидов никеля и кобальта, образуемых в результате старения осадка, применяют азотную кислоту, царскую водку или лучше всего реактив Комаровского (смесь перекиси водорода с уксусной кислотой) и растворение ведут при нагревании:

$$CoS + H_2O_2 + 2CH_3COOH \longrightarrow Co(CH_3COO)_2 + 2H_2O + \downarrow S$$

Действие карбонатов натрия, калия и аммония. При взаимодействии Na_2CO_3 и K_2CO_3 с солями катионов III аналитической группы образуются карбонаты, оксикарбонаты и гидроокиси. Так, Mn^{2+} и Fe^{2+} образуют преимущественно карбонаты:

$$Mn^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{MnCO_3}$$

Ионы бериллия, циркония, цинка, никеля и кобальта образуют оксикарбонаты:

$$2Zn^{2+} + 3CO_3^{2-} + 2HOH \longrightarrow \mathbf{Zn_2(OH)_2CO_3} + 2HCO_3^-$$

Ионы титана, алюминия и хрома образуют гидроокиси:

$$2Al^{3+} + 6CO_3^{2-} + 6HOH \longrightarrow \downarrow \mathbf{2Al(OH)_3} + 6HCO_3^-$$

Такое действие Na_2CO_3 и K_2CO_3 объясняется их гидролизом и существованием ряда динамических равновесий, устанавливаемых в их растворах:

$$CO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows HCO_3^- + OH^- \quad (а)$$

$$HCO_3^- + HOH \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^- \quad (б)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^{2-} \quad (в)$$

Поэтому катионы, карбонаты которых менее растворимы, чем гидроокиси, выпадают в осадок в виде карбонатов; катионы, гидроокиси которых менее растворимы, чем карбонаты, выпадают в осадок в виде гидроокисей, остальные катионы образуют основные соли — оксикарбонаты.

Осадки карбонатов и оксикарбонатов бериллия, циркония, алюминия, марганца и цинка — белого цвета, но соединения марганца на воздухе буреют. Карбонат железа(II) — тоже белое вещество, но, окисляясь кислородом воздуха, постепенно принимает зеленую и затем красно-бурую окраску. Карбонат и оксикарбонат кобальта окрашены в красноватый цвет; оксикарбонат железа(III) — в красно-бурый, оксикарбонат никеля — в зеленый; уранил-карбонат натрия $Na_4UO_2(CO_3)_3$ — в оранжево-желтый.

Все карбонаты и оксикарбонаты растворимы в органических и минеральных кислотах. Оксикарбонат цинка растворяется в NaOH, образуя при этом цинкат. Оксикарбонаты цинка, кобальта и никеля растворяются в NH_3 с образованием комплексных соединений — аммиакатов. В растворах солей аммония растворимы только карбонаты и оксикарбонаты двухвалентных цинка, железа, кобальта и никеля. Оксикарбонат бериллия и уранил-карбонат натрия растворяются в концентрированном растворе Na_2CO_3.

В присутствии органических оксисоединений осаждение карбонатов, оксикарбонатов и гидроокисей некоторых катионов III аналитической группы затруднено вследствие образования комплексных ионов. Например, ионы железа(III) и алюминия при действии винной кислоты связываются в комплексные соединения и не могут быть обнаружены обычными реакциями. Поэтому перед осаждением карбонатов, оксикарбонатов и гидроокисей органические оксисоединения должны быть предварительно разрушены кипячением с концентрированной HNO_3 с последующим прокаливанием остатка.

Осаждение карбонатов и оксикарбонатов происходит примерно при тех же значениях pH, при которых осаждаются соответствующие гидроокиси.

Карбонаты и оксикарбонаты окисляющихся на воздухе катионов переходят в соединения высшей валентности, например:

$$2MnCO_3 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow \downarrow \mathbf{2H_2MnO_3} + 2CO_2\uparrow$$
$$4FeCO_3 + O_2 + 6H_2O \longrightarrow \downarrow \mathbf{4Fe(OH)_3} + 4CO_2\uparrow$$
$$2Co_2(OH)_2CO_3 + O_2 + 4H_2O \longrightarrow \downarrow \mathbf{4Co(OH)_3} + 2CO_2\uparrow$$

В присутствии сильных окислителей процесс окисления происходит быстрее, причем в карбонатно-щелочном растворе Ni^{2+} окисляется с образованием $Ni(OH)_3$, Cr^{3+} окисляется до CrO_4^{2-} и т. д.

При действии $(NH_4)_2CO_3$ осаждаются карбонаты марганца и железа(II), оксикарбонаты и гидроокиси железа(III), хрома(III), алюминия, бериллия, титана(IV) и циркония(IV). Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, UO_2^{2+}, Zr^{IV} Be^{2+} при действии $(NH_4)_2CO_3$ осаждаются в виде оксикарбонатов не полностью, а прибавление избытка реактива приводит к их полному растворению. Уранаты щелочных металлов и аммония растворимы в $(NH_4)_2CO_3$. Все оксикарбонаты при кипячении переходят в гидроокиси, оксикарбонаты трехзарядных катионов (Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}) переходят в гидроокиси даже на холоду.

Действие гидрофосфата натрия. С Na_2HPO_4 катионы III аналитической группы образуют осадки фосфатов и гидрофосфатов.

Образование фосфатов и гидрофосфатов обусловливается состоянием динамических равновесий в растворе Na_2HPO_4:

$$HPO_4^{2-} + HOH \rightleftarrows H_2PO_4^- + OH^- \quad (а)$$
$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + PO_4^{3-} \quad (б)$$

В водном растворе Na_2HPO_4 превалирует реакция (а), так как константа равновесия реакции (б) ($K = 3{,}6 \cdot 10^{-13}$) меньше константы равновесия реакции (а) ($K = 5{,}0 \cdot 10^{-8}$). Следовательно, реакция водного раствора Na_2HPO_4 щелочная. В щелочной среде в осадок выпадают преимущественно фосфаты. Например:

$$3Zn^{2+} + 4HPO_4^{2-} \rightleftarrows \downarrow \mathbf{Zn_3(PO_4)_2} + 2H_2PO_4^-$$

По мере увеличения pH раствора до 6—7 происходит смещение указанного равновесия в сторону более полного осаждения фосфата:

$$3Zn^{2+} + 2HPO_4^{2-} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Zn_3(PO_4)_2 + 2H_2O$$

При очень сильном увеличении pH раствора (больше 8) осадок фосфата цинка растворяется с образованием цинката (см. ниже). В присутствии солей аммония или при добавлении нескольких капель раствора аммиака осаждается менее растворимый белый осадок цинка-аммоний фосфата:

$$Zn^{2+} + 2NH_3 + 2HPO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow ZnNH_4PO_4 + NH_4^+ + PO_4^{3-}$$

$AlPO_4$, $Zr(HPO_4)_2$, $Ti(HPO_4)_2$, $Zn_3(PO_4)_2$, $Mn_3(PO_4)_2$ и $Be_3(PO_4)_2$— белые; $FePO_4$ — слегка желтоватый; $Fe_3(PO_4)_2$ — белый, зеленеющий на воздухе; $CrPO_4$ и $Ni_3(PO_4)_2$ окрашены в зеленый, а $Co_3(PO_4)_2$ — в фиолетовый цвет, UO_2HPO_4 и $UO_2NH_4PO_4$ — желтоватого цвета.

Осадки фосфатов выделяются из тех растворов, в которых концентрация ионов водорода выше, чем требуется для осаждения соответствующих гидроокисей.

Все фосфаты катионов III группы растворяются в минеральных кислотах. По отношению к действию CH_3COOH, NaOH и NH_3 фосфаты III группы делятся на три подгруппы:

1-я подгруппа. Фосфаты, нерастворимые в уксусной кислоте:

$Be_3(PO_4)_2$, $AlPO_4$, $FePO_4$, $CrPO_4$

$Ti(HPO_4)_2$, $Zr(HPO_4)_2$, UO_2HPO_4

2-я подгруппа. Фосфаты, растворимые в растворе едкого натра:

$BeHPO_4$, $AlPO_4$, $Zn_3(PO_4)_2$, $CrPO_4$

3-я подгруппа. Фосфаты, растворимые в растворе аммиака:

$Zn_3(PO_4)_2$, $Co_3(PO_4)_2$, $Ni_3(PO_4)_2$

Фосфаты 1-й подгруппы не растворяются в уксусной кислоте. Все остальные фосфаты растворяются в укусной кислоте с образованием дигидрофосфатов. Например:

$$Zn_3(PO_4)_2 + 4CH_3COOH \longrightarrow Zn(H_2PO_4)_2 + 2Zn(CH_3COO)_2$$

Фосфаты 2-й подгруппы растворяются в щелочах с образованием бериллатов, алюминатов, цинкатов и хромитов. Например:

$$Zn_3(PO_4)_2 + 12NaOH \longrightarrow 3Na_2ZnO_2 + 2Na_3PO_4 + 6H_2O$$

Фосфаты 3-й подгруппы растворяются в растворе аммиака с образованием комплексных соединений — аммиакатов. Например:

$$Zn_3(PO_4)_2 + 18NH_3 \longrightarrow 3Zn(NH_3)_6^{2+} + 2PO_4^{3-}$$

Это различие в свойствах фосфатов широко используют в анализе. Нерастворимые в слабых кислотах фосфаты можно отделить от растворимых; растворимые фосфаты в аммиаке можно отделить от нерастворимых в нем и т. д.

Присутствие в растворе фосфатов, равно как и арсенатов, сильно осложняет ход качественного анализа, поэтому важно хорошо знать реакции образования фосфатов и их свойства.

Действие ацетата натрия. При действии ацетата натрия на катионы III аналитической группы на холоду осадки не образуются. В присутствии Fe^{3+} появляется чайно-красное окрашивание, обусловленное образованием комплексных ионов гексаацетата железа(III) —

$[Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]^+$. При нагревании ацетата натрия с катионами III аналитической группы из раствора выпадают основные ацетаты и гидроокиси титана, циркония, алюминия, железа и хрома: $Fe(OH)_2CH_3COO$, $Al(OH)_2CH_3COO$, $Cr(OH)_2CH_3COO$, $Zr(OH)_4$, $Ti(OH)_4$. Например:

$$Al^{3+} + 3CH_3COO^- + 2HOH \longrightarrow \downarrow\mathbf{Al(OH)_2CH_3COO} + 2CH_3COOH$$

Оксиацетаты растворимы в уксусной и минеральных кислотах. При $pH < 5$ оксиацетаты не выпадают даже при длительном кипячении. Если необходимо выделить оксиацетаты, раствор всегда тщательно нейтрализуют и осаждение ведут в присутствии избытка ацетата натрия, который оказывает буферное действие на кислоту, образующуюся в процессе осаждения оксиацетатов. Следует заметить, что Cr^{3+} при действии ацетата натрия в отсутствие ионов Al^{3+} или Fe^{3+} не образует осадка даже при кипячении. Поэтому следует избегать применения этой реакции для осаждения оксиацетатов хрома. Если же такое осаждение необходимо, то предварительно к раствору соли хрома добавляют соль железа(III). С другой стороны, осаждение оксиацетатов алюминия и железа(III) в присутствии Cr^{3+} протекает неполно.

Присутствие в растворе оксисоединений, например винной кислоты, мешает осаждению оксиацетатов. Это объясняется тем, что в присутствии анионов винной кислоты и некоторых других оксисоединений ионы железа, алюминия, хрома, меди и другие образуют комплексы, практически не являющиеся электролитами. В растворах, содержащих эти комплексы, концентрация ионов металлов недостаточна для образования малорастворимых соединений их с другими ионами. Поэтому перед осаждением оксиацетатов катионов III аналитической группы оксисоединения должны быть разрушены.

Действие ацетата натрия относится к очень важным реакциям качественного анализа и применяется для отделения катионов титана, циркония, железа и алюминия от остальных катионов III группы.

Действие окислителей и восстановителей. Сильные окислители окисляют Cr^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} и Mn^{2+} до соединений высшей степени окисления. Так, в щелочной среде хлор, бром, перекиси, гипохлориты, двуокись свинца, перманганат окисляют хром(III) до хромата.

Окисление хрома(III) до бихромата достигается в кислой среде при действии хлоратов, перхлоратов, персульфатов, перманганата и висмутата.

Окисление железа(II) до железа(III) может быть осуществлено в щелочной среде большинством окислителей и кислородом воздуха; в кислой среде — азотной кислотой, хлорной кислотой, кислородом воздуха.

Для окисления ионов марганца до соединений высших степеней окисления можно действовать хлором, бромом, перекисями, гипохлоритами, кислородом, двуокисью свинца в щелочной среде; в кислой среде — хлоратами, гексацианоферратами (III), персульфатами, висмутатами, броматами, периодатами, двуокисью свинца.

Никель(II) и кобальт(II) окисляют обычно в щелочной среде действием хлора, брома, гипохлоритов и H_2O_2 (Ni^{2+} перекисью не окисляется).

Восстановители (HI, H_2S, H_2SO_3 и др.) в кислой среде восстанавливают соединения хрома, марганца, железа, никеля и кобальта высших степеней окисления до соединений низших степеней окисления.

Особый интерес представляет действие перекиси водорода, которая осаждает из слабокислых растворов белый осадок перекиси циркония $ZrO(OOH)_2$ и желтоватую перекись урана $UO_2(OOH)_2$. Указанные перекиси ведут себя подобно H_2O_2. Например; при растворении перекиси урана в серной кислоте и взбалтывании полученного раствора с эфиром в присутствии $Cr_2O_7^{2-}$ слой эфира окрашивается в синий цвет.

С Ti^{IV} перекись водорода в присутствии H_2SO_4, образует окрашенное в оранжево-желтый цвет соединение $H_2[TiO(H_2O_2)(SO_4)_2]$ (в разбавленных растворах окраска светло-желтая). Эту реакцию применяют для обнаружения следов титана.

В щелочном растворе H_2O_2 окисляет Cr^{3+} в CrO_4^{2-}, Mn^{2+} в MnO_2; Fe^{2+} в $Fe(OH)_3$; Co^{2+} в $Co(OH)_3$.

В кислом растворе H_2O_2 восстанавливает Cr^{VI} до Cr^{3+}; Mn^{VII}, Mn^{VI} и Mn^{IV} до Mn^{2+}; Co^{3+} до Co^{2+}; Ni^{3+} до Ni^{2+}.

§ 3. Обнаружение Be^{2+}-ионов

Известно большое количество реакций Be^{2+}. Действие едких щелочей, сульфида аммония, карбонатов, гидрофосфатов, ацетатов, окислителей и восстановителей уже рассмотрено (см. § 2). Кроме того, ионы бериллия реагируют со многими другими реагентами, образуя окрашенные соединения.

В условиях учебных лабораторий, помимо рассмотренных в § 2, рекомендуется проделать следующие реакции.

Реакция с хинализарином $C_{14}H_4O_2(OH)_4$. Поместите на фарфоровую пластинку каплю раствора $BeCl_2$, добавьте каплю свежеприготовленного 0,05%-ного спиртового раствора хинализарина, смешанного с 10%-ным раствором этилендиамина $H_2NCH_2CH_2NH_2$, и каплю 1 н. раствора NaOH. В присутствии Be^{2+} образуется сине-фиолетовый аморфный осадок.

Mg^{2+}, Th^{IV}, Zr^{IV} и органические оксисоединения мешают реакции. Присутствие Al^{3+} и Zn^{2+} не мешает обнаружению Be^{2+} хинализарином.

Реакция с ацетилацетоном $CH_3COCH_2COCH_3$. Поместите каплю раствора $BeCl_2$ на предметное стекло, подогрейте, прибавьте каплю раствора ацетилацетона х. ч. Тотчас выделяются характерные бесцветные шестиугольные и ромбические кристаллы $Be(C_5H_7O_2)_2$, различимые под микроскопом. Этой реакцией можно открывать Be^{2+} в присутствии многих катионов III группы.

Многие реакции ионов бериллия были всесторонне изучены Л. П. Адамовичем. Характерными для бериллия являются реакции с органическими реагентами: производными антрахинона, азосоединениями и арсеназосоединениями, салициловой кислотой и ее производными.

Наиболее специфичным реагентом, применяемым для количественного определения бериллия, служит бензол-2′-арсоновая-(1′-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота (торон), образующая с бериллием внутрикомплексную соль.

§ 4. Обнаружение Al^{3+}-ионов

Реакция с аммиаком. Поместите в пробирку 2 капли раствора какой-либо соли алюминия, прибавьте 3 капли 6 н. раствора NH_4OH и нагрейте. При этом выпадает белый аморфный осадок гидроокиси алюминия:

$$AlCl_3 + 3NH_3 + 3HOH \longrightarrow \downarrow Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

или в ионной форме:

$$Al^{3+} + 3NH_3 + 3HOH \longrightarrow \downarrow Al(OH)_3 + 3NH_4^+$$

С полученным осадком гидроокиси алюминия проделайте следующие поверочные реакции.

1. Прибавьте к части осадка несколько капель раствора едкого натра или едкого калия и перемешайте — осадок растворяется:

$$H_3AlO_3 + 3OH^- \rightleftarrows 3H_2O + AlO_3^{3-}$$

$Al(OH)_3$ проявляет свойства кислоты.

2. Прибавьте к раствору алюмината 5 капель насыщенного раствора NH_4Cl и нагрейте смесь до кипения; при этом алюминат полностью гидролизуется с образованием $Al(OH)_3$:

$$AlO_3^{3-} + 3NH_4^+ \longrightarrow \downarrow Al(OH)_3 + 3NH_3$$

3. Прибавьте к части осадка $Al(OH)_3$ несколько капель хлористоводородной кислоты — осадок растворяется; в этом случае $Al(OH)_3$ проявляет себя как основание:

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \longrightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$

Следовательно, $Al(OH)_3$ — типичное амфотерное соединение.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при $pH \geqslant 4{,}1$. Избыток свободных едких щелочей или кислот, растворяющих гидроокись алюминия, препятствует образованию осадка.

2. Осаждение ведут при нагревании до кипения.

3. Полное выделение осадка происходит в присутствии большого избытка NH_4Cl.

4. Органические оксисоединения должны быть предварительно разрушены.

5. Катионы III аналитической группы (Be^{2+}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Fe^{3+}, UO_2^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{2+} и Mn^{2+}) и другие, образующие с NH_3 осадки, должны отсутствовать.

Если в анализируемом растворе, кроме Al^{3+}, предполагается присутствие других катионов III группы, раствор обрабатывают избытком NaOH. При этом выпадает осадок гидроокисей, нерастворимых в избытке NaOH. В раствор переходят алюминат, бериллат, цинкат и хромит, образующиеся в результате растворения в избытке NaOH соответствующих гидроокисей. При кипячении этого раствора бериллат и хромит разлагаются с образованием гидроокисей хрома и бериллия. Осадок отделяют центрифугированием, к центрифугату добавляют насыщенный раствор (или кристаллы) NH_4Cl и кипятят; выпадает осадок $Al(OH)_3$.

Реакция с ализарином (1,2-диоксиантрахиноном) $C_{14}H_6O_2(OH)_2$. Поместите в пробирку 2 капли раствора какой-либо соли алюминия и прилейте 3 капли раствора NH_3. К полученному осадку $Al(OH)_3$ прибавьте несколько капель свежеприготовленного раствора ализарина, прокипятите. Ализарин образует с гидроокисью алюминия внутрикомплексную соль * оранжево-красного цвета, называемую «ализарин-алюминиевым лаком». Алюминиевый лак не растворяется в разбавленной уксусной кислоте. Поэтому после охлаждения содержимого пробирки в нее добавляют немного уксусной кислоты до слабокислой реакции ($pH \approx 4$—5). В присутствии ионов алюминия в уксуснокислой среде осадок окрашивается в морковный цвет.

---

* Имеются веские основания полагать, что образующийся осадок является адсорбционным соединением $Al(OH)_3$ с ализарином.

Наилучший результат получается при проведении реакции капельным методом. Для этого каплю исследуемого раствора поместите на фильтровальную бумагу и обработайте ее парами аммиака над фарфоровой чашкой. Периферию образовавшегося водянистого пятна $Al(OH)_3$ смочите спиртовым раствором ализарина и снова обработайте парами аммиака. В присутствии Al^{3+} появляется красноватое пятно алюминиевого лака. Более отчетливо красный цвет виден при подсушивании бумаги.

Ионы железа, хрома, уранила и марганца также образуют окрашенные ализариновые лаки.

Реакция в присутствии мешающих ионов. Для обнаружения Al^{3+} в присутствии других ионов III группы используют свойство мешающих ионов давать нерастворимые соединения с $K_4[Fe(CN)_6]$. Из всех катионов III группы лишь Al^{3+}, Cr^{3+} и Be^{2+} не дают осадка с гексацианоферратом(III) калия. Поэтому при выполнении реакции капельным методом лист фильтровальной бумаги предварительно пропитывают 5%-ным водным раствором $K_4Fe(CN)_6$; высушивают и смачивают каплей нейтрального или слабокислого исследуемого раствора. Катионы, образующие осадки с $K_4Fe(CN)_6$, фиксируются в центре пятна в виде нерастворимых гексацианоферратов(III). Ионы алюминия, не осаждаемые $K_4Fe(CN)_6$, диффундируют вместе с водой к периферии пятна и могут быть открыты там при помощи ализарина. Для того чтобы диффузия ионов алюминия была более полной, в центр пятна добавляют еще одну каплю дистиллированной воды, 1—2 капли спиртового раствора ализарина, а затем пятно обрабатывают парами аммиака и высушивают. В присутствии Al^{3+} появляется красное кольцо ализарин-алюминиевого лака, окаймляющего пятно нерастворимых гексацианоферратов(III) катионов III группы. Для большей отчетливости по завершении реакции бумагу помещают на 2 мин в горячую воду. Некоторые гексацианоферраты отмываются и кольцо ализарин-алюминиевого лака становится более отчетливо видимым.

Реакция с 8-оксихинолином $C_9H_6N(OH)$. В отличие от Mg^{2+} ионы алюминия с $C_9H_6N(OH)$ образуют при pH = 5 (см. гл. IV, § 11) зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолята алюминия:

$$Al^{3+} + 3C_9H_6N(OH) \longrightarrow \downarrow(C_9H_6NO)_3Al + 3H^+$$

Реакцию проводят в ацетатной буферной среде.

§ 5. Обнаружение ионов титана(IV)

Реакция с перекисью водорода. Прибавьте к нескольким каплям исследуемого раствора 2—3 капли разбавленной H_2SO_4 и каплю H_2O_2. При наличии Ti^{IV} появляется оранжево-желтое окрашивание, вызываемое образованием $H_2[TiO(H_2O_2)(SO_4)_2]$.

Реакции мешают окислители и восстановители, разлагающие H_2O_2; окрашенные ионы (например, Fe^{3+}), ионы, образующие с Ti^{IV} комплексные ионы, и др. Поэтому оранжево-желтая окраска $H_2[TiO(H_2O_2)(SO_4)_2]$ мгновенно исчезает при прибавлении NH_4F. Это явление служит дополнительным доказательством присутствия Ti^{IV}.

Ионы титана можно обнаружить с помощью перекиси водорода даже в присутствии большого количества фторидов путем демаскировки титана, заключенного в комплексе TiF_6^{2-}. Демаскирование основано на способности Be^{2+}-ионов образовывать комплексные ионы $[BeF_4]^{2-}$ даже

при взаимодействии с другими комплексными фторидами, а также с гексафторидом титана:

$$3Be^{2+} + 2[TiF_6]^{2-} \longrightarrow \mathbf{3[BeF_4]^{2-}} + 2Ti^{IV}$$

Обычно для этой цели добавляют хлорид или сульфат бериллия. Освобождающиеся при этом ионы титана реагируют с перекисью водорода, как указано выше.

Реакция с купферроном $C_6H_5N(NO)ONH_4$. Реактив с Ti^{IV} образует в кислых растворах желтый осадок $[C_6H_5N(NO)O]_4Ti$.

Реакцию используют для отделения Ti^{IV}, Fe^{3+}, Zr^{IV} от Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}.

Реакция с 8-оксихинолином $C_9H_6N(OH)$. С Ti^{IV} реактив образует при pH $\approx$ 3 оксихинолят титана. Реакции мешает Al^{3+} (см. § 4). Осаждение Ti^{IV} в смеси с Al^{3+} ведут в присутствии малоновой кислоты $CH_2(COOH)_2$, образующей с Al^{3+} комплексные анионы.

Реакции окисления — восстановления титана. Mg, Zn Cd, Al восстанавливают в кислой среде Ti^{IV} в Ti^{III} (а); окислители окисляют титан(III) до титана(IV) (б):

$$\underset{\text{бесцветный}}{2Ti^{IV}} + Mg \longrightarrow \underset{\text{фиолетовый}}{2Ti^{III}} + Mg^{2+} \qquad (а)$$

$$Ti^{III} + Fe^{3+} \longrightarrow Ti^{IV} + Fe^{2+} \qquad (б)$$

§ 6. Обнаружение Cr^{3+}-ионов

Окисление трехвалентного хрома до шестивалентного. Для ионов хрома характерны реакции окисления — восстановления (см. § 2):

$$Cr^{3+} \underset{\text{восст}}{\overset{\text{окисл}}{\rightleftarrows}} Cr^{VI}$$

Окисление в щелочной среде. Одной из важнейших реакций окисления в щелочной среде является взаимодействие Cr^{3+} с H_2O_2 или Na_2O_2.

При действии перекиси водорода в щелочной среде ионы трехвалентного хрома окисляются до хромат-ионов (CrO_4^{2-}), окрашенных в желтый цвет:

$$2Cr(OH)_3 + 3H_2O_2 + 4NaOH \longrightarrow 2Na_2CrO_4 + 8H_2O$$

$$\begin{array}{rl} Cr(OH)_3 - 3e + 5OH^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O & \Big| 2 \\ H_2O_2 + 2e \longrightarrow 2OH^- & \Big| 3 \end{array}$$

или в ионной форме:

$$2Cr(OH)_3 + 3H_2O_2 + 4OH^- \longrightarrow \mathbf{2CrO_4^{2-}} + 8H_2O$$

Окисление в кислой среде. Одной из важнейших реакций окисления Cr^{3+} в кислой среде является реакция с $NaBiO_3$ в азотнокислой или сернокислой среде. В присутствии восстановителей, в том числе и HCl, происходит восстановление окислителей, поэтому нельзя подкислять растворы хлористоводородной кислотой.

При действии $NaBiO_3$ в азотнокислой среде зеленые или фиолетовые соединения трехвалентного хрома окисляются в соединения шестивалентного хрома, окрашенные в оранжевый цвет $(Cr_2O_7^{2-})$:

$$2Cr(NO_3)_3 + 3NaBiO_3 + 4HNO_3 \longrightarrow Na_2Cr_2O_7 + NaNO_3 + 3Bi(NO_3)_3 + 2H_2O$$

$$\begin{array}{rl} 2Cr^{3+} - 6e + 7H_2O \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ & \Big| 1 \\ NaBiO_3 + 2e + 6H^+ \longrightarrow Na^+ + Bi^{3+} + 3H_2O & \Big| 3 \end{array}$$

или в ионной форме:

$$2Cr^{3+} + 3BiO_3^- + 4H^+ \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 3Bi^{3+} + 2H_2O$$

Проведите окисление Cr^{3+} до Cr^{VI}. Для этого поместите в пробирку 2—3 капли раствора какой-либо соли хрома(III), прибавьте 5 капель H_2O_2, 3 капли КОН и нагрейте смесь до кипения. При этом происходит окисление Cr^{3+} до CrO_4^{2-} и окраска из зелено-фиолетовой переходит в желтую.

Аналогично происходит окисление Cr^{3+} в щелочной среде другими окислителями (см. § 2).

С полученным раствором проделайте следующие поверочные реакции, подтверждающие образование CrO_4^{2-}.

1. К нейтральному или щелочному раствору хромата прибавьте перекись водорода и 0,5 мл амилового спирта. После перемешивания к содержимому пробирки прилейте до кислой реакции H_2SO_4 и сразу же взболтайте — спиртовый слой окрашивается в интенсивно-синий цвет, так как образуется легкорастворимое в органических растворителях синее соединение CrO_5.

Эту же реакцию можно выполнять в отсутствие амилового спирта и других органических растворителей. В этом случае при подкислении щелочного раствора хромата в присутствии H_2O_2 появляется быстро исчезающая синяя окраска CrO_5, легко разлагающейся в водном растворе. Появление синей окраски и служит доказательством присутствия в исследуемом растворе CrO_4^{2-}-ионов. Однако следует иметь в виду, что подкисление нужно проводить умеренно концентрированной, а не разбавленной кислотой.

2. К раствору прибавьте какой-либо из восстановителей: H_2S, HI, спирт и др.; происходит восстановление CrO_4^{2-} до Cr^{3+} и окраска из желтой вновь становится сине-зеленой или фиолетовой.

При проведении реакций обнаружения необходимо соблюдать следующие условия.

1) В качестве окислителя, помимо перекиси водорода, можно пользоваться и другими окислителями. В щелочной среде применяют двуокись свинца, бромную и хлорную воду, гипохлорит, перекись натрия (без подщелачивания), сурик, перманганат. В кислой среде применяют хлорат калия, перманганат, персульфат, висмутат, бромат.

2) Во всех случаях реакцию следует проводить при достаточно кислой или щелочной среде.

3) Реакцию окисления проводят при нагревании.

4) При проведении реакций окисления в щелочном растворе сначала приливают окислитель, а затем добавляют малыми порциями раствор щелочи.

5) Восстановители должны быть предварительно удалены, так как они будут окисляться в первую очередь.

6) Окрашенные соединения, маскирующие желтую окраску хрома, должны отсутствовать.

§ 7. Обнаружение Mn^{2+}-ионов

Окисление Mn^{2+} в H_2MnO_3 в щелочной среде. Одной из характерных реакций окисления Mn^{2+} в щелочной среде является взаимодействие его с H_2O_2. При действии перекиси водорода в щелочной среде бесцветные ионы двухвалентного марганца (Mn^{2+}) окисляются до

нерастворимых соединений марганца(IV) H_2MnO_3 или MnO_2, окрашенные в бурый цвет:

$$Mn(OH)_2 + H_2O_2 \longrightarrow \downarrow \mathbf{H_2MnO_3} + H_2O$$

$$\begin{array}{rl} Mn(OH)_2 - 2e^- + 2OH^- \longrightarrow H_2MnO_3 + H_2O & \Big| 1 \\ H_2O_2 + 2e^- \longrightarrow 2OH^- & \Big| 1 \end{array}$$

или в ионной форме:

$$Mn^{2+} + H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{H_2MnO_3} + H_2O$$

Проведите окисление Mn^{2+} до H_2MnO_3. Для этого поместите в пробирку 1—3 капли раствора какой-либо соли марганца(II) и прилейте несколько капель NaOH. Образуется белый осадок $Mn(OH)_2$, медленно буреющий вследствие окисления на воздухе:

$$Mn^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{Mn(OH)_2}$$

$$2Mn(OH)_2 + O_2 \longrightarrow \mathbf{2H_2MnO_3}$$

Прилейте к полученному осадку несколько капель H_2O_2. Осадок моментально становится буро-черным вследствие быстрого окисления ионов марганца(II) в H_2MnO_3.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при pH = 9—10.

2. При осаждении $Mn(OH)_2$ едкими щелочами присутствие солей аммония не мешает реакции. При осаждении раствором NH_3 нельзя полностью осадить $Mn(OH)_2$, так как он растворим в растворах солей аммония.

3. Другие катионы III группы, за исключением кобальта, окисляющегося до $Co(OH)_3$, практически этой реакции не мешают. Однако лучше их предварительно удалить.

4. Ионы-восстановители мешают реакции. Поэтому лучше сначала осадить $Mn(OH)_2$ едким натром, а затем, после фильтрования, осадок на фильтре слегка смочить перекисью водорода. При этом появляется черно-бурое пятно H_2MnO_3.

5. Реакцию нельзя проводить в присутствии S^{2-}, образующего с Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+} в щелочном растворе черные осадки сульфидов FeS, Fe_2S_3, NiS, CoS, которые ошибочно могут быть приняты за H_2MnO_3. Кроме того, S^{2-} восстанавливает H_2O_2.

6. Аналогично H_2O_2 действуют и другие окислители, в том числе Cl_2, Br_2.

Окисление Mn^{2+} в H_2MnO_3 в кислой среде. Соединения марганца(II) окисляются также в кислой среде хлоратом калия с образованием H_2MnO_3:

$$5MnSO_4 + 2KClO_3 + 9H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} 5\mathbf{H_2MnO_3} + K_2SO_4 + 4H_2SO_4 + Cl_2\uparrow$$

$$\begin{array}{rl} Mn^{2+} - 2e^- + 3H_2O \longrightarrow H_2MnO_3 + 4H^+ & \Big| 5 \\ ClO_3^- + 5e^- + 6H^+ \longrightarrow Cl + 3H_2O & \Big| 2 \end{array}$$

или в ионной форме:

$$5Mn^{2+} + 2ClO_3^- + 9H_2O \longrightarrow \mathbf{5H_2MnO_3} + Cl_2\uparrow + 8H^+$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят в сернокислой или азотнокислой среде при pH $\leqslant$ 1.

2. Необходимо брать избыток $KClO_3$.

3. Этой реакции не дают перхлораты, броматы и иодаты.

4. Реакции способствует кипячение смеси.

5. Сильные восстановители (H_2S, H_2SO_3, HI) мешают реакции. Данная реакция применяется для обнаружения следов марганца в металлических сплавах.

Окисление Mn^{2+} в MnO_4^- в щелочной среде. Многие окислители (например, H_2O_2, Cl_2, Br_2) окисляют двухвалентный марганец в щелочной среде в четырехвалентный. Но BrO^- (а) или BrO_3^- (б) в щелочной среде при умеренном нагревании в присутствии следов ионов меди окисляют Mn^{2+} и MnO_2 до MnO_4^-:

$$2Mn^{2+} + 5BrO^- + 6OH^- \xrightarrow{Cu^{2+}} \mathbf{2MnO_4^-} + 5Br^- + 3H_2O \qquad (а)$$

$$Mn^{2+} - 5e^- + 8OH^- \longrightarrow MnO_4^- + 4H_2O \mid 2$$

$$BrO^- + 2e^- + H_2O \longrightarrow Br^- + 2OH^- \mid 5$$

$$6Mn^{2+} + 5BrO_3^- + 18OH^- \xrightarrow{Cu^{2+}} \mathbf{6MnO_4^-} + 5Br^- + 9H_2O \qquad (б)$$

$$Mn^{2+} - 5e^- + 8OH^- \longrightarrow \mathbf{MnO_4^-} + 4H_2O \mid 6$$

$$BrO_3^- + 6e^- + 3H_2O \longrightarrow Br^- + 6OH^- \mid 5$$

Cu^{2+} является катализатором.

Окисление Mn^{2+} в MnO_4^- в кислой среде. Соединения марганца (II) окисляются в кислой среде сильными окислителями до марганцовой кислоты (см. § 2). Одной из важнейших реакций окисления в азотнокислой или сернокислой среде является взаимодействие Mn^{2+} с PbO_2 или Pb_3O_4. При этом бесцветные соединения двухвалентного марганца (Mn^{2+}) окисляются до соединений семивалентного марганца (MnO_4^-), окрашенных в фиолетово-красный цвет. В присутствии восстановителей, в том числе и HCl, происходит восстановление окислителей и MnO_4^-; поэтому нельзя подкислять растворы хлористоводородной кислотой(!):

$$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 \longrightarrow 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$Mn^{2+} - 5e^- + 4H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 8H^+ \mid 2$$

$$PbO_2 + 2e^- + 4H^+ \longrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O \mid 5$$

или в ионной форме:

$$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ \longrightarrow \mathbf{2MnO_4^-} + 5Pb^{2+} + 2H_2O$$

Проведите окисление Mn^{2+} до MnO_4^-. Для этого поместите в пробирку 1—2 капли раствора какой-либо соли марганца (нитрата или сульфата, но не хлорида!), прилейте 5 капель разбавленной (1 : 1) азотной кислоты, добавьте небольшое количество окислителя (двуокиси свинца) и нагрейте смесь до кипения. Прилейте в пробирку 1—2 мл дистиллированной воды, не перемешивая содержимого пробирки, и дайте смеси немного постоять. Появляется малиново-красная окраска, вызываемая образовавшейся марганцовой кислотой. Так как PbO_2 может содержать соединения марганца в виде примеси, рекомендуется ставить «холостой» опыт, соблюдая те же условия, но не добавляя в пробирку испытуемый раствор. В отсутствие примесей окраска не появляется.

Описанная реакция окисления Mn^{2+} до марганцовой кислоты является весьма чувствительной реакцией обнаружения марганца(II).

Условия проведения реакции. 1. Концентрация ионов водорода должна соответствовать концентрации ионов H^+ в 6 н. азотной кислоте.

2. Восстановители (Cl^-, Br^-, I^-, H_2O_2 и т. д.) мешают этой реакции и должны быть предварительно удалены. Для их отделения к небольшому количеству (3—5 капель) анализируемого раствора приливают 5 капель 2 н. раствора NaOH или KOH. При этом в осадок выпадает нерастворимая в воде гидроокись марганца. Осадок отфильтровывают, промывают от восстановителей дистиллированной водой и затем растворяют в азотной кислоте. Полученный азотнокислый раствор испытывают на присутствие ионов марганца кипячением с 0,1—0,2 г какого-либо окислителя [PbO_2, Pb_3O_4, $NaBiO_3$, $(NH_4)_2S_2O_8 + AgNO_3$ и т. д.].

3. В случае применения в качестве окислителя персульфата происходит образование бурого осадка MnO_2. В присутствии ионов серебра образуется не MnO_2, а MnO_4^- (катализ).

Анионы, образующие с Ag^+ нерастворимые соли, мешают каталитической реакции.

4. Для проведения реакции следует брать не более 1—2 капель анализируемого раствора во избежание реакции взаимного окисления — восстановления:

$$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 5MnO_2 + 4H^+$$

5. Нагревание способствует реакции. Однако при излишнем нагревании $HMnO_4$ разлагается с образованием MnO_2.

Реакция с аммиакатом серебра (по Н. А. Тананаеву). На фильтровальную бумагу поместите каплю исследуемого раствора, затем каплю аммиаката серебра. В присутствии ионов марганца появляется черно-бурое пятно:

$$Mn^{2+} + 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^- + 3H_2O \longrightarrow \downarrow\mathbf{H_2MnO_3} + \downarrow\mathbf{2Ag} + 2NH_4^+ + 2NH_3$$

Реакция применима в присутствии всех катионов III аналитической группы, а также катионов других групп. Реакции мешают вещества, восстанавливающие $[Ag(NH_3)_2]^+$ до элементного серебра.

Реакция с периодатом калия. Поместите на фильтровальную бумагу каплю уксуснокислого анализируемого раствора, каплю раствора KIO_4 и каплю уксуснокислого раствора *п*-тетраметилдиаминодифенилметана. В присутствии Mn^{2+} появляется синее пятно.

Реакция основана на окислении Mn^{2+} периодатом до MnO_4^-:

$$2Mn^{2+} + 5IO_4^- + 3H_2O \longrightarrow \mathbf{2MnO_4^-} + 5IO_3^- + 6H^+$$

Образующиеся MnO_4^- окисляют *п*-тетраметилдиаминодифенилметан в соединение, окрашенное в синий цвет. При этом перманганат восстанавливается до Mn^{2+}, который снова окисляется периодатом в перманганат и т. д. Таким образом, это весьма чувствительная реакция (открываемый минимум 0,001 мкг; предельная концентрация 1:50 000 000; предельное разбавление 50 000 000) вызывается каталитическим действием Mn^{2+}-ионов. Из катионов III группы реакции мешает Cr^{3+}, окисляющийся периодатом в хромат и бихромат, которые в свою очередь также окисляют *п*-тетраметилдиаминодифенилметан с образованием синего окрашивания.

Реакция образования манганата. Выпарьте в микротигле 1—2 капли исследуемого раствора. К остатку прибавьте несколько кристаллов KNO_3 и немного безводного Na_2CO_3. Содержимое тигля сплавьте на газовой горелке. При наличии Mn^{2+} плав окрашивается в зеленый цвет вследствие образования манганата Na_2MnO_4. Реакции мешают Fe^{3+}, Cr^{3+}, UO_2^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}.

§ 8. Обнаружение Fe^{3+}-ионов

Реакция с $K_4[Fe(CN)_6]$. 1. Поместите в пробирку или на фарфоровую пластинку 1—2 капли раствора какой-либо соли железа(III), подкислите раствор 1—2 каплями хлористоводородной кислоты и прибавьте 2—3 капли раствора гексацианоферрата(II) калия $K_4[Fe(CN_6]$. Выпадает темно-синий осадок берлинской лазури:

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow \downarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

Реакция очень чувствительна: открываемый минимум — 0,05 мкг; предельная концентрация — $1 : 1 \cdot 10^6$; предельное разбавление — 1 000 000.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят при pH = 2. Наличие свободной щелочи ведет к разложению берлинской лазури с образованием гидроокиси железа:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12OH^- \longrightarrow 4Fe(OH)_3 + 3[Fe(CN)_6]^{4-}$$

2. Другие катионы, в том числе и Fe^{2+}, не мешают обнаружению Fe^{3+}.

3. В присутствии оксалатов осадок не выпадает, а появляется только синее окрашивание. Это объясняется образованием комплексных ионов $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$.

4. Осаждению мешает избыток $K_4[Fe(CN)_6]$, ведущий к образованию растворимой формы берлинской лазури, переходящей в коллоидный раствор:

$$K_4[Fe(CN)_6] + Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \longrightarrow 4KFe[Fe(CN)_6]$$

5. Проведению реакции мешают окислители, окисляющие $K_4[Fe(CN)_6]$ до $K_3[Fe(CN)_6]$, и восстановители, восстанавливающие Fe^{3+} до Fe^{2+}.

6. Следует иметь в виду, что гексацианоферрат(II) действует на Fe^{3+}-ионы и как восстановитель:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + Fe^{3+} \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + Fe^{2+}$$

Поэтому наряду с берлинской лазурью получается также турнбулева синь:

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow \downarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

Реакция с роданидом аммония. Поместите в пробирку 1 каплю раствора какой-либо соли железа(III), разбавьте 5 каплями дистиллированной воды и добавьте 3—5 капель раствора NH_4SCN. При этом появляется кроваво-красное окрашивание.

Железо(III) с SCN^- в зависимости от концентрации реагирует с образованием разных комплексных ионов. Это можно представить следующими схемами:

При $[SCN^-] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftarrows [FeSCN]^{2+}$$

При $[SCN^-] = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ моль/л:

$$[Fe(SCN)]^{2+} + SCN^- \rightleftarrows [Fe(SCN)_2]^+$$

При $[SCN^-] = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л:

$$[Fe(SCN)_2]^+ + SCN^- \rightleftarrows Fe(SCN)_3$$

При еще большем избытке роданид-ионов образуются окрашенные комплексные ионы: тетра-, пента- и, наконец, гексароданиды.

Таким образом, раствор наряду с $Fe(SCN)_3$ содержит другие железороданидные комплексы.

Реакция ионов железа(III) с роданид-ионами в водном растворе протекает согласно уравнениям:

$$Fe^{3+} + 6H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_6]^{3+} \text{ (образование аквакомплексов)}$$

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + SCN^- \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5SCN]^{2+} + H_2O$$

или

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5]^{3+} + H_2O$$

$$[Fe(H_2O)_5]^{3+} + SCN^- \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5SCN]^{2+}$$

Наряду с ними

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$$

$$[Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + SCN^- \rightleftarrows [Fe(H_2O)_4(OH)SCN]^+ + H_2O$$

$$[Fe(H_2O)_4(OH)SCN]^+ + H^+ \longrightarrow [Fe(H_2O)_5SCN]^{2+}$$

и т. д.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при pH = 2.

2. Избыток раствора NH_4SCN усиливает окраску.

3. Оксисоединения необходимо предварительно удалять.

4. Проведению реакции мешают анионы фосфорной, мышьяковой, фтористоводородной и других кислот, образующие с Fe^{3+} устойчивые комплексные соединения, например $[FeF_6]^{3-}$.

5. Проведению реакции мешают нитрит-ионы, образующие с SCN^- окрашенное в красный цвет соединение NOSCN, а также $[Fe(CN)_6]^{4-}$, осаждающий Fe^{3+} в виде $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, и, кроме того, сильные окислители, окисляющие SCN^-, и восстановители, восстанавливающие SCN^- и Fe^{3+}.

6. Следует также иметь в виду, что ионы железа(III) в присутствии небольших количеств ионов иода окисляют SCN^-. I^- играет роль катализатора. Реакция сопровождается обесцвечиванием раствора:

$$2Fe(SCN)_3 + 4Fe^{3+} \xrightarrow{I^-} 6Fe^{2+} + 3(SCN)_2$$

Поэтому данная каталитическая реакция применяется для количественного определения I^- кинетическим методом.

7. Железо(II) не мешает реакции.

8. Присутствие хлорида ртути(II) затрудняет проведение анализа, вызывая образование малодиссоциированных молекул $Hg(SCN)_2 \cdot HgCl_2$. Поэтому Hg^{2+} предварительно отделяют.

§ 9. Обнаружение Fe^{2+}-ионов

Реакция с $K_3[Fe(CN)_6]$. Поместите в пробирку или на фарфоровую пластинку 1—2 капли раствора какой-либо соли железа(II) и прилейте 1—2 капли гексацианоферрата(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Моментально образуется осадок турнбулевой сини:

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{Fe_3[Fe(CN)_6]_2}$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при pH = 2. Наличие свободной щелочи ведет к разложению турнбулевой сини.

2. Ионы Fe^{3+} с $K_3[Fe(CN)_6]$ осадка не образуют и поэтому не мешают открытию Fe^{2+}. Другие катионы также не мешают.

3. Присутствие окислителей, окисляющих Fe^{2+} в Fe^{3+}, или восстановителей, восстанавливающих $[Fe(CN)_6]^{3-}$ в $[Fe(CN)_6]^{4-}$, мешает реакции, так как Fe^{2+} с $[Fe(CN)_6]^{4-}$ образуют белый осадок $Fe_2[Fe(CN)_6]$, который окисляется кислородом воздуха в берлинскую лазурь и $Fe(OH)_3$.

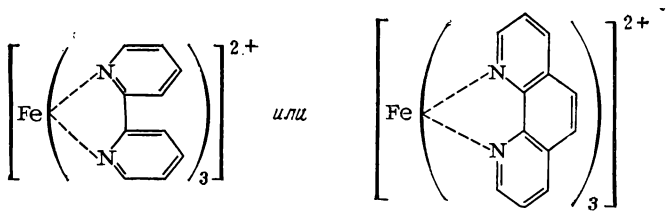
Реакция с диметилглиоксимом. Поместите в пробирку 1—2 капли раствора какой-либо соли железа(II), каплю раствора винной кислоты, прибавьте 2—3 капли NH_3 и 2—3 капли спиртового раствора диметилглиоксима. Образуется растворимое комплексное соединение диметилглиоксимата железа(II) розово-красного цвета.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят в растворе при pH > 7, соответствующем слабоаммиачному раствору.

2. С диметилглиоксимом Ni^{2+} образует осадок розово-красного цвета, что затрудняет обнаружение Fe^{2+}. В этом случае добавляют KCN для связывания Ni^{2+} в комплексные ионы $Ni(CN)_4^{2-}$, не реагирующие с диметилглиоксимом.

3. В случае одновременного присутствия Fe^{3+} и Fe^{2+} реакцию проводят в присутствии винной кислоты, чтобы избежать образования гидроокиси железа(III) в аммиачном растворе.

Реакция с α,α′-дипиридилом или *о*-фенантролином. Поместите 1 каплю подкисленного исследуемого раствора в фарфоровый микротигель. Добавьте несколько кристалликов фторида калия или натрия и 1 каплю раствора α,α′-дипиридила или *о*-фенантролина. В присутствии Fe^{2+} появляется темно-красное или розовое окрашивание. При этом образуются очень устойчивые комплексные катионы:



Условия проведения реакции. 1. Реакция протекает в кислой среде при pH = 1—2.

2. Fe^{3+}-ионы не мешают обнаружению Fe^{2+}-ионов. Для устранения желтой окраски раствора, обусловливаемой присутствием больших количеств Fe^{3+}, его предварительно маскируют фторидом натрия или калия в виде FeF_6^{3-}.

§ 10. Обнаружение Co^{2+}-ионов

Реакция с нитритом калия. Прилейте к 2—3 каплям раствора какой-либо соли кобальта 2—3 капли уксусной кислоты, 5 капель раствора KNO_2 и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. Образуется желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата(III) калия $K_3Co(NO_2)_6$.

Реакция основана на окислении Co^{2+} до Co^{3+} при помощи NO_2^- в уксуснокислой среде:

$$Co^{2+} + NO_2^- + 2CH_3COOH \longrightarrow \mathbf{NO}\uparrow + 2CH_3COO^- + Co^{3+} + H_2O$$

Кобальт(III), реагируя с избытком NO_2^-, тотчас образует гексанитрокобальтат(III):

$$Co^{3+} + 6NO_2^- \longrightarrow [Co(NO_2)_6]^{3-}$$

который с K^+ образует осадок гексанитрокобальтата(III) калия:

$$3K^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} \longrightarrow \downarrow K_3[Co(NO_2)_6]$$

В общем виде реакцию можно представить следующим образом:

$$Co(NO_3)_2 + 7KNO_2 + 2CH_3COOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \downarrow K_3[Co(NO_2)_6] + 2KNO_3 + 2CH_3COOK + NO\uparrow + H_2O$$

$$Co^{2+} - e^- + 6NO_2^- \longrightarrow [Co(NO_2)_6]^{3-} \quad | \cdot 1$$
$$NO_2^- + e^- + 2H^+ \longrightarrow NO + H_2O \quad | \cdot 1$$

или в ионной форме:

$$Co^{2+} + 7NO_2^- + 3K^+ + 2H^+ \longrightarrow \downarrow K_3[Co(NO_2)_6] + NO\uparrow + H_2O$$

Вместо нитрита калия можно брать смесь $NaNO_2 + KCl$.

Применяя нитрит натрия и уксусную кислоту, можно обнаружить одновременно K^+ и Co^{2+} в случае их совместного присутствия.

Эта реакция пригодна для обнаружения ионов кобальта в присутствии ионов никеля. Условия проведения реакции указаны при реакциях обнаружения K^+ (см. гл. IV, § 5).

Реакция с роданидом аммония. Поместите в пробирку 3 капли раствора какой-либо соли кобальта, прибавьте немного (на кончике шпателя) кристаллического NH_4SCN или несколько капель его концентрированного раствора и содержимое пробирки тщательно взболтайте. При этом появляется синее окрашивание, вызываемое образованием комплексных соединений: $[Co(SCN)]^+$, $[Co(SCN)_2]$, $[Co(SCN)_3]^-$ и $[Co(SCN)_4]^{2-}$:

$$Co^{2+} + 4SCN^- \rightleftarrows [Co(SCN)_3]^{2-}$$

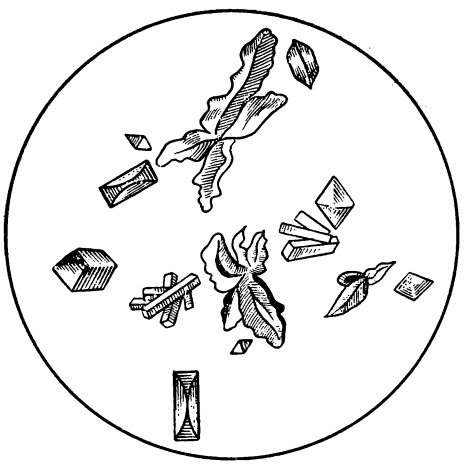


Рис. 21. Кристаллы $Co[Hg(SCN)_4]$.

Для увеличения чувствительности реакции к полученному раствору добавляют смесь 0,5 мл диэтилового эфира с 0,5 мл амилового спирта. При взбалтывании с органическими растворителями роданидный комплекс растворяется в них и всплывает над водой, окрашивая верхний слой в интенсивно синий цвет.

Указанную реакцию можно проводить капельным методом. Для этого поместите каплю исследуемого раствора на фарфоровую пластинку и добавьте несколько капель раствора NH_4SCN в ацетоне. В присутствии Co^{2+} появляется синее окрашивание.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить в слабокислой среде (pH = 4—5).

2. Раствор NH_4SCN должен быть концентрированным (лучше пользоваться кристаллической солью).

3. При добавлении кристаллического NH_4SCN содержимое пробирки сильно взбалтывают, пока вся соль не растворится.

4. Ионы никеля не мешают реакции.

5. Присутствие Fe^{3+} приводит к образованию окрашенного в кроваво-красный цвет $Fe(SCN)_3$, маскирующего синюю окраску

$[Co(SCN)_4]^{2-}$. Поэтому реакцию в присутствии Fe^{3+} проводят, применяя винную или щавелевую кислоту, фториды щелочных металлов, фосфорную кислоту и др., образующую с Fe^{3+} бесцветные комплексные соединения.

Реакция с тетрароданомеркуриатом аммония или калия. Поместите на предметное стекло каплю анализируемого раствора, подкисленного уксусной кислотой, прибавьте каплю раствора $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. В присутствии Co^{2+} образуются темно-синие кристаллы тетрароданомеркуриата кобальта $Co[Hg(SCN)_4]$ (рис. 21), легко различимые под микроскопом:

$$Co^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{Co[Hg(SCN)_4]}$$

Условия проведения реакции 1. Реакцию следует проводить при $pH < 7$.

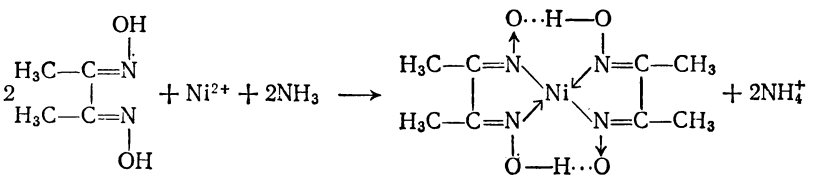
2. Прибавление капли раствора, содержащего Zn^{2+}, способствует немедленному выделению осадка смешанной соли кобальта и цинка.

3. Реакция специфична. Из катионов III группы реакции мешает только Fe^{3+}, поэтому его предварительно комплексуют (маскируют). Zn^{2+} образует белый кристаллический осадок $Zn[Hg(SCN)_4]$ (см. § 12).

Реакция М. А. Ильинского. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора какой-либо соли кобальта, 1—2 капли уксусной кислоты, 3 капли раствора α-нитрозо-β-нафтола и содержимое пробирки нагрейте. Образуется красно-бурый осадок внутрикомплексной соли кобальта(III) с α-нитрозо-β-нафтолом, отвечающей формуле $Co[C_{10}H_6(NO)O]_3$.

§ 11. Обнаружение Ni^{2+}-ионов

Реакция Л. А. Чугаева. Поместите в пробирку каплю раствора какой-либо соли никеля, прибавьте 3—6 капель раствора аммиака и 2—3 капли спиртового раствора диметилглиоксима. Образуется яркий розово-красный осадок так называемой внутрикомплексной соли — диметилглиоксимата никеля (см. гл. I, § 24):



Реакция очень чувствительна: открываемый минимум — 0,16 мкг; предельная концентрация — $1 : 3 \cdot 10^5$; предельное разбавление — 300 000. Чувствительность этой реакции повышается, если ее проводить капельным методом. Поместите на фильтровальную бумагу каплю исследуемого раствора и каплю спиртового раствора диметилглиоксима. Смоченную бумагу для нейтрализации кислоты обработайте парами аммиака над фарфоровой чашкой. При достаточном насыщении аммиаком на бумаге в присутствии ионов никеля образуется красное пятно.

При наличии в растворе Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} проведение реакции видоизменяют. Вызывается это тем, что в присутствии Fe^{2+} также появляется красное окрашивание; при обработке аммиаком Fe^{3+} образует красно-бурое пятно; при взаимодействии Cu^{2+} с диметилглиоксимом появляется буро-красная окраска, а при взаимодействии с аммиаком — синяя и т. д.

Если Ni^{2+} приходится открывать в присутствии Fe^{3+}, к раствору добавляют сегнетовой соли или фторид натрия и вместо водного раствора аммиака пользуются едким натром. Ионы железа связываются в комплекс, и гидроокись железа не выделяется.

В присутствии Cu^{2+} раствор подвергают действию сульфида натрия. При этом осаждаются NiS и CuS. Образовавшееся черное пятно обрабатывают концентрированным раствором HCl, осторожно нагревают для удаления H_2S, добавляют диметилглиоксим и насыщают аммиаком. При этом CuS не растворяется, а NiS растворяется, а в аммиачной среде, при действии диметилглиоксима, образуется красное пятно. Мешающие катионы предварительно удаляют.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при pH = 8, что соответствует слабоаммиачному раствору.

2. Железо(II) вызывает также красное окрашивание, поэтому реакция Чугаева дает бесспорные результаты лишь в отсутствие Fe^{2+}. Необходимо окислить Fe^{2+} до Fe^{3+} перекисью водорода, HNO_3 или $K_2S_2O_8$ и перевести в комплекс Fe^{3+} с помощью винной кислоты или сегнетовой соли, которые не реагируют с диметилглиоксимом.

3. Присутствие небольших количеств ионов кобальта не мешает открытию ионов никеля.

4. В присутствии Fe^{3+}, чтобы предотвратить образование в аммиачном растворе гидроокиси железа, к анализируемому раствору предварительно добавляют сегнетовой соли или NaF для связывания Fe^{3+} в $[FeF_6]^{3-}$.

5. Ионы меди должны быть удалены, так как при их взаимодействии с диметилглиоксимом появляется буро-красное окрашивание, а с аммиаком — синее.

6. Чувствительность реакции значительно повышается в присутствии окислителей: брома, иода, персульфата и др. Продукт окисления неустойчив, поэтому окислители и затем водный раствор аммиака прибавляют уже к готовой смеси растворов соли никеля и диметилглиоксима. В присутствии большого избытка сильных окислителей окрашенное соединение разрушается.

Реакция с едким натром и хлорной водой. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора какой-либо соли никеля, прилейте 5 капель NaOH или KOH, добавьте 5 капель свежеприготовленной хлорной или бромной воды и смесь нагрейте. При этом сначала происходит образование зеленого осадка гидроокиси никеля $Ni(OH)_2$, окисляющейся затем в черно-бурую гидроокись никеля(III):

$$Ni^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Ni(OH)_2$$

$$2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2NaOH \longrightarrow \downarrow 2Ni(OH)_3 + 2NaBr$$

или в ионной форме:

$$2Ni^{2+} + Br_2 + 6OH^- \longrightarrow \downarrow 2Ni(ON)_3 + 2Br^-$$

Условия проведения реакции. 1. Значение pH раствора должно быть > 7.

2. Окислители добавляют только после того, как выпадет осадок $Ni(OH)_2$. Прибавление хлорной и бромной воды уменьшает pH раствора, так как в них содержатся свободные кислоты. Поэтому желательно добавлять избыток щелочи, которая нейтрализует H^+ и препятствует уменьшению pH раствора ниже 7.

3. Осаждение $Ni(OH)_2$ и окисление проводят при нагревании.

4. Перекись водорода не окисляет $Ni(OH)_2$ до $Ni(OH)_3$ (отличие от ионов кобальта).

5. Выделение осадка $Ni(OH)_2$ возможно даже после связывания Ni^{2+} в комплексный ион $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (отличие от Co^{2+}).

6. Реакции мешают ионы марганца, кобальта и железа, которые должны быть предварительно удалены. Если присутствует только Co^{2+}, то его связывают предварительно в $[Co(CN_6]^{4-}$. В щелочном растворе при действии на $[Co(CN)_6]^{4-}$ сильных окислителей $Co(OH)_3$ не образуется.

§ 12. Обнаружение Zn^{2+}-ионов

Реакция с сероводородом. Поместите в пробирку 3—5 капель раствора какой-либо соли цинка, добавьте несколько капель формиатной буферной смеси и пропустите через раствор сероводород или прилейте к раствору свежеприготовленной сероводородной воды. Выпадает белый осадок сульфида цинка:

$$Zn^{2+} + H_2S \rightleftarrows ZnS + 2H^+$$

$$2H^+ + 2HCOONa \longrightarrow 2HCOOH + 2Na^+$$

Эта реакция имеет большое значение. Ее применяют не только для обнаружения Zn^{2+}, но и для отделения его (при pH $\approx$ 2) от Ni^{2+} и Co^{2+}.

Разделение указанных катионов основано на следующем. Растворимость сульфида типа KtS равна:

$$P_{KtS} = [Kt^{2+}] = ПР_{KtS}/[S^{2-}]$$

Сульфид-ионы образуются в результате электролитической диссоциации сероводорода:

$$H_2S \rightleftarrows 2H^+ + S^{2-}$$

Применяя закон действия масс, получим:

$$[H^+]^2[S^{2-}]/[H_2S] = 1{,}08 \cdot 10^{-22}$$

Откуда

$$[S^{2-}] = (1{,}08 \cdot 10^{-22}/[H^+]^2)\,[H_2S]$$

Так как $[H_2S] = C_{H_2S\ (насыщ.\ раствор)} \approx 0{,}1$ моль/л, то

$$[S^{2-}] = 1{,}08 \cdot 10^{-23}/[H^+]^2$$

Подставляя значение $[S^{2-}]$ в формулу, выражающую растворимость KtS, получим:

$$P_{KtS} = ПР_{KtS}[H^+]^2/1{,}08 \cdot 10^{-23}$$

Соединение считается практически нерастворимым, если его растворимость $\leqslant 10^{-5}$ моль/л. Если подставить это значение в приведенную выше формулу, получим:

$$10^{-5} = ПР_{KtS}\,[H^+]^2/1{,}08 \cdot 10^{-23}$$

Следовательно, наивысшая концентрация H^+, при которой происходит практически полное осаждение сульфида, равна:

$$[H^+] = \sqrt{10^{-5} \cdot 1{,}08 \cdot 10^{-23}/ПР_{KtS}}$$

Для ZnS

$$[H^+] = \sqrt{10^{-5} \cdot 1{,}08 \cdot 10^{-23}/1{,}6 \cdot 10^{-24}} \approx 10^{-2}\ моль/л$$

или pH $\approx$ 2.

Поэтому при $[H^+] = 10^{-2}$ моль/л (pH = 2):

$$P_{ZnS} = 1{,}6 \cdot 10^{-24}\,[10^{-2}]^2/1{,}08 \cdot 10^{-23} \approx 10^{-5}\ моль/л$$

При сохранении значения pH ≈ 2 можно достичь осаждения сульфида цинка, так как при этом растворимость ZnS $= 10^{-5}$ моль/л.

Аналогично можно показать, что CoS и NiS при pH $= 2$ полностью не выпадают в осадок. Например:

$$P_{CoS} = \frac{4{,}0 \cdot 10^{-21}[10^{-2}]^2}{1{,}08 \cdot 10^{-23}} > 10^{-2} \text{ моль/л}$$

где $4{,}0 \cdot 10^{-21} = ПР_{CoS}$.

Следовательно, при pH $= 2$ CoS можно считать более растворимым соединением, чем ZnS.

Таким образом, ZnS в отличие от CoS и NiS осаждается из кислых растворов при pH ≈ 2. Для поддержания заданного значения pH необходимо применять формиатную буферную смесь (10^{-1} моль/л HCOOH + 10^{-3} моль/л HCOONa).

В качестве других буферных растворов применяют смеси сульфата и бисульфата (pH $= 1{,}65$) или хлоруксусной кислоты и ацетата натрия (pH $= 2{,}8$) в присутствии 0,2 мл акролеина и 10 мл 0,02%-ного раствора желатина. Желатин в этом случае способствует свертыванию (коагуляции) коллоидного сульфида цинка. Акролеин препятствует последующему осаждению NiS и CoS, являющихся более растворимыми соединениями по сравнению с ZnS.

В среде указанных буферных смесей можно практически полностью отделять Zn^{2+} в виде ZnS от Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} и некоторых других. Для осаждения ZnS в отсутствие Co^{2+} и Ni^{2+} можно применять ацетатную буферную смесь.

Условия проведения реакции. 1. Осаждение может быть выполнено в широком интервале значений pH: от 2 до 9.

2. Осаждение лучше проводить при нагревании в ацетатном или формиатном буферных растворах; при этом осадок получается крупнозернистый, легко отделяющийся фильтрованием и хорошо промывающийся.

3. Не рекомендуется осаждать ZnS из аммиачных растворов, содержащих $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, так как образующийся при этом сульфид получается в коллоидном состоянии.

4. Катионы, образующие в тех же условиях осадки с сульфид-ионами, должны быть предварительно удалены. Катионы, не осаждаемые сероводородом в кислой среде, не мешают реакции, но в этом случае нельзя вести осаждение при pH $\geqslant 7$.

5. В присутствии окислителей, окисляющих S^{2-}, образуется осадок серы, который может быть принят за осадок ZnS. Поэтому осаждение сероводородом необходимо проводить в отсутствие окислителей.

6. Вместо сероводорода для получения ZnS можно применять свежеприготовленный $(NH_4)_2S$ и осаждать в уксуснокислой среде.

Реакция с $K_4[Fe(CN)_6]$. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора какой-либо соли цинка, прибавьте 3 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и нагрейте смесь до кипения. При этом образуется белый осадок:

$$3Zn^{2+} + 2K_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow \downarrow \mathbf{K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2} + 6K^+$$

Условия проведения реакции. 1. Значение pH раствора может быть равно или меньше 7, но ни в коем случае не больше, так как осадок в щелочной среде растворяется.

2. При действии избытка реактива может получиться более растворимый осадок, отвечающий формуле $Zn_2[Fe(CN)_6]$.

3. Ионы алюминия и хрома не мешают этой реакции. Другие катионы III аналитической группы должны быть предварительно удалены.

4. Окислители, окисляющие $K_4[Fe(CN)_6]$ в $K_3[Fe(CN)_6]$, должны отсутствовать.

Микрокристаллоскопическая реакция с тетрароданомеркуриатом калия или аммония. Поместите на предметное стекло каплю испытуемого раствора, подкисленного серной кислотой, и каплю раствора тетрароданомеркуриата калия или аммония. В присутствии Zn^{2+} образуется белый осадок тетрароданомеркуриата цинка $Zn[Hg(SCN)_4]$:

$$Zn^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{Zn[Hg(SCN)_4]}$$

Кристаллы $Zn[Hg(SCN)_4]$ показаны на рис. 22. Для сравнения проводят параллельную реакцию с раствором соли цинка.



Рис. 22. Кристаллы $Zn[Hg(SCN)_4]$.

Эта реакция дает хорошие результаты и в присутствии ионов хрома и алюминия. Наличие катионов меди, железа, кадмия мешает открытию Zn^{2+}, поэтому их лучше предварительно удалить.

В присутствии Co^{2+} осадок $Zn[Hg(SCN)_4]$ окрашивается в синий цвет вследствие соосаждения $Co[Hg(SCN)_4]$. Эту реакцию используют для открытия как Zn^{2+}, так и Co^{2+}.

В присутствии Cu^{2+} появляется темно-фиолетовый осадок вследствие соосаждения $Cu[Hg(SCN)_4]$. Комплексная соль меди имеет оливково-зеленый цвет. Поскольку комплексная соль цинка белого цвета, образование кристаллического осадка смеси тетрароданомеркуриатов меди и цинка, окрашенного в фиолетовый цвет, широко применяют для обнаружения Zn^{2+}. Для этого к капле исследуемого раствора прибавляют каплю раствора $CuSO_4$.

13. Обнаружение ионов циркония(IV)

Реакция с фосфатами. Триметилфосфат, фосфорная кислота и растворимые фосфаты образуют с Zr^{IV} белые осадки $Zr(HPO_4)_2$, $ZrO(HPO_4)$, $Zr(H_2PO_4)_4$, $ZrO(H_2PO_4)_2$, малорастворимые в минеральных кислотах:

$$Zr^{IV} + 2HPO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{Zr(HPO_4)_2}$$

Состав осадка зависит от значения pH.

Эта реакция применяется для удаления фосфатов и отделения Zr^{IV} от Ti^{IV}, Nb^{V}, Ta^{IV} и Ce^{IV} (см. § 22).

Примечание. Взаимодействие ионов циркония(IV) с триметилфосфатом представляет собой пример осаждения «возникающим» (генерируемым) реагентом (см. книга 2, гл. V, § 22). Аналогичное действие оказывают триэтилфосфат, тетраэтилпирофосфат.

В процессе медленно протекающего ступенчатого гидролиза указанных реагентов образуются (генерируются) гидро- и дигидрофосфат-ионы, которые образуют с ионами циркония осадки $ZrO[H(CH_3)PO_4]_2 \cdot 2H_2O$ и $ZrO(H_2PO_4)_2$.

В присутствии карбамида (мочевина), являющегося слабым основанием, pH раствора постепенно увеличивается, и поэтому генерируются PO_4^{3-}-ионы. Триметилфосфат дает осадок с Zr^{IV} только после гидролиза реактива.

Отделение циркония от титана также происходит в присутствии перекиси водорода, образующей с титаном комплексное соединение.

Реакции с органическими производными мышьяковой кислоты. Фениларсоновая кислота $C_6H_5AsO_3H_2$ с Zr^{IV} образует белый осадок, нерастворимый в минеральных кислотах. Реакцию применяют для отделения Zr^{IV} от многих ионов: Ti^{IV}, Al^{3+}, Fe^{3+} и др., однако Hf^{IV} мешает реакции. Лучшей реакцией является взаимодействие Zr^{IV} с другими органическими производными мышьяковой кислоты, например с *п*-диметиламиноазофениларсоновой кислотой $(CH_3)_2NC_6H_4N{=}NC_6H_4AsO_3H_2$, образующей с Zr^{IV} коричневый осадок, нерастворимый в кислотах.

Для обнаружения Zr^{IV}, Th^{IV}, Be^{2+}, Li^+, UO_2^{2+} В. И. Кузнецов предложил торон [бензол-2′-арсоновая кислота-(1′-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота, тринатриевая соль], а также арсеназо [бензол-2′-арсоновая-(1′-азо-2)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, тринатриевая соль] (см. ниже).

§ 14. Обнаружение UO_2^{2+}-ионов

Восстановление U^{VI} до U^{IV}. В кислом растворе Mg, Zn, Cd, Al восстанавливают желтые соли уранила до соединений U^{IV}, которые окрашены в зеленый цвет:

$$UO_2^{2+} + Mg + 4H^+ \longrightarrow U^{IV} + Mg^{2+} + 2H_2O$$

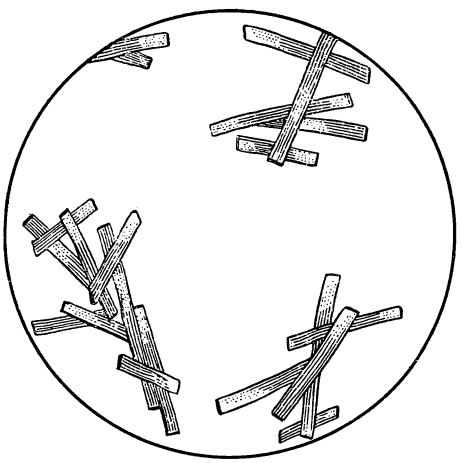


Рис. 23. Кристаллы, образующиеся при взаимодействии UO_2^{2+}-ионов с антраниловой кислотой.

Действие купферрона (см. § 18). Реактив не осаждает UO_2^{2+}. На этом основано отделение UO_2^{2+} от ионов, осаждаемых купферроном (Fe^{3+}, Ti^{IV}, Zr^{IV}).

Реакция с солями натрия. Уранилацетаты с солями натрия образуют характерные зеленовато-желтые кристаллические осадки (см. гл. IV, § 10).

Реакция с 8-оксихинолином $C_9H_6N(OH)$. Поместите на фильтровальную бумагу каплю кислого исследуемого раствора и каплю реактива; обработайте бумагу парами аммиака. В присутствии UO_2^{2+} появляется коричневое пятно. Реакции не мешают ионы редкоземельных элементов и многих других элементов. Мешают реакции ионы железа, сурьмы, F^- и PO_4^{3-}.

Цветная реакция с арсеназо. Арсеназо [бензол-2′-арсоновая-(1′-азо-2)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, тринатриевая соль] представляет собой темно-коричневый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде, с образованием красно-розового окрашивания. С рядом элементов арсеназо дает цветные реакции, сопровождающиеся образованием фиолетовых окрасок различных оттенков. В минеральнокислой среде U^{IV} с арсеназо дает сине-фиолетовую окраску, а U^{VI} при pH = 4,5—5,5 — синюю или голубую окраску. При добавлении H_2O_2 окраски моментально переходят в розовые (поверочная реакция).

При открытии U^{VI} к кислому исследуемому раствору прибавляют реагент и уротропин; ионы редкоземельных элементов, Fe^{3+}, Al^{3+}, Th^{IV}, Zr^{IV}, Cu^{2+}, Be^{2+} маскируют добавлением NaF, $Na_2S_2O_3$ и салицилата

натрия. В минеральнокислой среде U^{IV} можно непосредственно обнаруживать в присутствии больших количеств ионов U^{VI}, редкоземельных элементов, V^{V}, Be^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+} и ряда других элементов. Катионы (Fe^{3+}, Zr^{IV}, Ti^{IV}, Th^{IV}) и анионы (фосфаты, арсенаты), мешающие реакции, отделяют соосаждением с метаоловянной кислотой.

Микрокристаллоскопическая реакция. Выпарьте на предметном стекле каплю анализируемого раствора. К остатку прибавьте каплю воды и несколько кристаллов антраниловой (*о*-аминобензойной) кислоты и нагрейте. В присутствии UO_2^{2+} под микроскопом видны характерные бесцветные иглы, группирующиеся в пучки (рис. 23). Реакции мешают ионы меди, цинка, серебра, сурьмы и анионы F^- и PO_4^{3-}.

§ 15. Обзор действия реактивов на катионы третьей аналитической группы

Обзор действия реактивов на катионы III аналитической группы приведен в табл. 15.

На основании данных своих опытов и табл. 15 сделайте самостоятельно соответствующие выводы о действии общих и специфических реактивов.

§ 16. Использование коллоидных систем в химическом анализе

Признаки образования коллоидных растворов. Очень часто при выполнении химического анализа в процессе осаждения, фильтрования и промывания некоторых осадков образуются коллоидные системы (коллоидные растворы, «коллоиды»), отличающиеся от истинных растворов рядом характерных свойств. Коллоидные растворы, или золи, не представляют собой гомогенные (однородные) системы, а являются высокодисперсными микрогетерогенными (неоднородными) системами, сохраняющими поверхность раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Нерастворимые (взвешенные) в дисперсионной среде коллоидные частицы настолько малы (10^{-7} — 10^{-5} см), что они не могут быть обнаружены посредством обычного лабораторного микроскопа и при фильтровании проходят даже через плотные бумажные фильтры.

Явление прохождения коллоидных частиц через фильтр с образованием мутного фильтрата можно заметить при фильтровании и промывании осадков сульфатов катионов второй и осадков сульфидов и гидроокисей катионов третьей, четвертой и пятой аналитических групп, а также галогенидов серебра и др.

Гели. Коллоидные частицы под влиянием различных факторов соединяются в более крупные агрегаты. Процесс укрупнения коллоидных частиц называют *коагуляцией.* Свертывание коллоидных частиц приводит в конце концов к образованию сплошной и рыхлой массы, называемой *гелем.* При действии на осадки некоторых реагентов (пептизаторов) наблюдается явление, обратное коагуляции, называемое *пептизацией.* В процессе пептизации осадок переходит в золь.

Коллоидным частицам присущи характерные свойства и в том числе адсорбционные свойства (см. книга 2, гл. IV, § 6).

Предупреждение образования золей. Во избежание образования золей при выполнении аналитических работ рекомендуется:

1. В процессе осаждения осадков прибавлять лишь небольшой избыток осаждающего реактива. Это не только способствует уменьшению

Таблица 15. **Действие некоторых реактивов на катионы третьей аналитической группы**

Реактивы	Кати	
	Al^{3+}	Zn^{2+}
NaOH или KOH	Белые осадки **$Al(OH)_3$** Растворяются в кислотах и избытке щелочи	**$Zn(OH)_2$** Растворяется в аммиаке и NH_4Cl
NH_3	**$Al(OH)_3$** Осаждению благоприятствует NH_4Cl	**$Zn(OH)_2$** Растворяется в избытке реактива
$(NH_4)_2CO_3$ или Na_2CO_3	Белые осадки $Al(OH)_3$	$Zn_2(OH)_2CO_3$ Растворяется в щелочах, аммиаке и $(NH_4)_2CO_3$ Растворяется в кислотах
$K_3[Fe(CN)_6]$		Коричневато-желтый осадок $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$
$K_4[Fe(CN)_6]$		Белый осадок **$Zn_3K_2[Fe(CN_6)]_2$**
$NH_3 + NH_4Cl + (NH_4)_2S$	**$Al(OH)_3$**	Белый осадок **ZnS** Не растворяется в CH_3COOH
H_2S (уксуснокислая среда)		Белый осадок **ZnS**

оны

Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}
Белый осадок **$Mn(OH)_2$** при окислении переходит в буро-черный осадок H_2MnO_3	Буро-красный осадок **$Fe(OH)_3$**	Белый осадок **$Fe(OH)_2$** при окислении переходит сначала в зеленый, затем в буро-красный осадок $Fe(OH)_3$ Растворяется в NH_4Cl	Зеленоватый осадок **$Ni(OH)_2$** Растворяется в аммиаке и NH_4Cl Растворяется в кислотах
Растворяются в кислотах			
Белый осадок $Mn(OH)_2$ Растворяется в NH_4Cl	$Fe(OH)_3$ Не образуется в присутствии комплексующих веществ	$Fe(OH)_2$ Не образуется в присутствии NH_4Cl	**$Ni(OH)_2$** Растворяется в избытке реактива
Белый осадок $MnCO_3$ Буреет на воздухе $\rightarrow MnO(OH)_2$	Буро-красный осадок $Fe_2(OH)_2(CO_3)_2$	Белый осадок $FeCO_3$ на воздухе постепенно буреет $\rightarrow$ $Fe_2(OH)_2(CO_3)_2$	Зеленый осадок $Ni_2(OH)_2CO_3$ Растворяется в $(NH_4)_2CO_3$, аммиаке и NH_4Cl
Растворяются в кислотах			
Бурый осадок $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$	Бурое окрашивание	Синий осадок **$Fe_3[Fe(CN)_6]_2$**	Желтовато-бурый осадок $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$
Белый осадок $Mn_2[Fe(CN)_6]$	Синий осадок **$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$**	Белый осадок $FeK_2[Fe(CN)_6]$	Зеленоватый осадок $Ni_2[Fe(CN)_6]$
Осадок телесного цвета **MnS**	Черные осадки **Fe_2S_3+FeS** | **FeS**		**NiS** Не растворяется в разбавленной HCl
Растворяются в минеральных кислотах			
	$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$		Черный осадок **NiS**

Реактивы	Кати	
	Al^{3+}	Zn^{2+}
Na_2HPO_4	Белые осадки	
	$AlPO_4$ Растворяется в щелочах; не растворяется в уксусной кислоте Не осаждается в присутствии лимонной кислоты	**$Zn_3(PO_4)_2$** Растворяется в щелочах, аммиаке и уксусной кислоте
CH_3COONa (при нагревании)	Белый осадок **$Al(OH)_2CH_3COO$** Растворяется в кислотах и щелочах	
Окислители: а) *в щелочной среде* Cl_2, Br_2, NaClO, H_2O_2, Na_2O_2, PbO_2, $KMnO_4$		
б) *в кислой среде* $KClO_3$, $KClO_4$, $KBrO_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $NaBiO_3$, PbO_2		

Реактивы	Кати	
	Cr^{3+}	Co^{2+}
NaON или KOH	Зеленоватый осадок **$Cr(OH)_3$** Растворяется в избытке щелочей, частично растворяется в аммиаке Растворяется в кислотах	Синий осадок основной соли кобальта, при нагревании переходит в розовый **$Co(OH)_2$** Растворяется в аммиаке, NH_4Cl и в кислотах
NH_3	$Cr(OH)_3$	$Co(OH)_2$ Растворяется в избытке реактива

Продолжение табл. 15

оны

Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}
Белые осадки			Зеленый осадок
$Mn_3(PO_4)_2$ Растворяется в уксусной кислоте	**$FePO_4$** Не растворяется в уксусной кислоте	**$Fe_3(PO_4)_2$** Растворяется в уксусной кислоте	**$Ni_3(PO_4)_2$** Растворяется в аммиаке и уксусной кислоте
Растворяются в минеральных кислотах			
	Красно-бурый осадок **$Fe(OH)_2CH_3COO$** Растворяется в кислотах		
$Mn(OH)_2 + OH^- - e^- \rightarrow$ $\rightarrow Mn(OH)_3$ (бурый) $Mn(OH)_2 + 2OH^- - 2e^- \rightarrow$ $\rightarrow$ **$MnO(OH)_2$** (бурый) + $+ H_2O$ $MnO_2 + 4OH^- - 2e^- \rightarrow$ $\rightarrow MnO_4^{2-}$ (зеленый) + $+ 2H_2O$ $MnO_2 + 4OH^- - 3e^- \rightarrow$ $\rightarrow MnO_4^-$ (фиолетовый) + $+ 2H_2O$ $Mn^{2+} + 2H_2O - 2e^- \rightarrow$ $\rightarrow$ **MnO_2** (бурый) $+ 4H^+$ MnO_4^{2-} (зеленый) $- e^- \rightarrow$ $\rightarrow MnO_4^-$ (фиолетовый) $Mn^{2+} + 4H_2O - 5e^- \rightarrow$ $\rightarrow MnO_4^-$ (фиолетовый) + $+ 8H^+$		$Fe(OH)_2 + OH^- - e^- \rightarrow$ $\rightarrow$ **$Fe(OH)_3$** $Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$	$Ni(OH)_2 + OH^- - e^- \rightarrow$ $\rightarrow$ **$Ni(OH)_3$** (черный)

оны

Be^{2+}	Ti^{IV}	Zr^{IV}	UO_2^{2+}
$Be(OH)_2$ Растворяется в избытке реактива и при кипячении в 2 н. растворе $NaHCO_3$	Белые осадки **$(TiOH)_4$**	**$Zr(OH)_4$**	Желтый осадок $UO_2(OH)_2 \rightarrow H_2U_2O_7 \rightarrow$ $\rightarrow$ **$Na_2U_2O_7$** Растворяется в $(NH_4)_2CO_3$
Растворяются в кислотах			
$Be(OH)_2$ Плохо растворяется в избытке реактива	$Ti(OH)_4$	$Zr(OH)_4$	Желтый осадок **$(NH_4)_2U_2O_7$** Растворяется в $(NH_4)_2CO_3$ с образованием $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$

Реактивы	Кати	
	Cr^{3+}	Co^{2+}
$(NH_4)_2CO_3$ или Na_2CO_3	$Cr(OH)_3$	Розовый осадок $Co_2(OH)_2CO_3$ Растворяется в $(NH_4)_2CO_3$, аммиаке и NH_4Cl
$K_3[Fe(CN)_6]$		Буровато-красный осадок $Co_3[Fe(CN)_6]_2$
$K_4[Fe(CN)_6]$	Осадка не дает Соосаждается с другими гексацианоферратами(II)	Зеленоватый осадок $Co_2[Fe(CN)_6]$
$NH_3 + NH_4Cl + (NH_4)_2S$	**$Cr(OH)_3$**	Черный осадок **CoS** Не растворяется в разбавленной HCl
H_2S (уксуснокислая среда)		Черный осадок **CoS**
Na_2HPO_4	Зеленый осадок **$CrPO_4$** Растворяется в щелочах; не растворяется в уксусной кислоте	Фиолетовый осадок **$Co_3(PO_4)_2$** Растворяется в аммиаке и в уксусной кислоте
CH_3COONa (при нагревании)	Зеленый осадок **$Cr(OH)_2CH_3COO$** (в присутствии Fe^{3+}) Растворяется в кислотах и щелочах	
Окислители: а) *в щелочной среде* Cl_2, Br_2, NaClO, H_2O_2, Na_2O_2, PbO_2, $KMnO_4$	$Cr(OH)_3 + 5OH^- - 3e^- \rightarrow CrO_4^{2-}$, (желтый) $+ 4H_2O$	$Co(OH)_2 + OH^- - e^- \rightarrow$ $\rightarrow$ **$Co(OH)_3$** (бурый) $[Co(CN)_6]^{4-} - e^- \rightarrow$ $\rightarrow [Co(CN)_6]^{3-}$ $[Co(NH_3)_6]^{2+} - e^- \rightarrow$ $\rightarrow [Co(NH_3)_6]^{3+}$
б) *в кислой среде* $KClO_3$, $KClO_4$, $KBrO_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $NaBiO_3$, PbO_2	$2Cr^{3+} + 7H_2O - 6e^- \rightarrow$ $\rightarrow Cr_2O_7^{2-}$ (оранжевый) $+$ $+ 14H^+$	

Продолжение табл. 15

оны

Be^{2+}	Ti^{IV}	Zr^{IV}	UO_2^{2+}
$Be_2(OH)_2CO_3$ Растворяется в $(NH_4)_2CO_3$ и NH_4HCO_3	Белые осадки $TiO(OH)_2$ и $Ti(OH)_4$	$Zr(OH)_2CO_3$ Растворяется в избытке реактива	Желтый осадок $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ Растворяется в избытке реактива
Растворяются в кислотах			
	Желтоватый осадок $Ti_3[Fe(CN)_6]_4$	Салатного цвета осадок $Zr_3[Fe(CN)_6]_4$	Бурый осадок $(UO_2)_3[Fe(CN)_6]_2$
	Бурый осадок $Ti[Fe(CN)_6]$	Белый осадок $Zr[Fe(CN)_6]$	Буро-коричневый осадок $(UO_2)_2[Fe(CN)_6]$ растворяется в КОН
$Be(OH)_2$	**$Ti(OH)_4$**	**$Zr(OH)_4$**	Черно-бурый осадок **UO_2S** Растворяется в $(NH_4)_2CO_3$
Растворяются в хлористоводородной кислоте			
$BeHPO_4$ Осаждается в присутствии лимонной кислоты Растворяется в щелочах и не растворяется в уксусной кислоте	Белые осадки **$Ti(HPO_4)_2$** Не растворяется в уксусной кислоте Растворяется в соляной кислоте	**$Zr(HPO_4)_2$** Мало растворяется в минеральных кислотах; не растворяется в уксусной кислоте	Желтоватый осадок **UO_2HPO_4** Не растворяется в уксусной кислоте; растворяется в соляной кислоте
$Be(OH)CH_3COO$ **$Be(OH)_2$**	Белые осадки **$Ti(OH)_4$**	**$Zr(OH)_4$**	Желтый осадок **$Na_2U_2O_7$**
	$TiO(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow$ **$\rightarrow (HOO)Ti(OH)_3$** (желто-оранжевый)		$UO_2^{2+} \xrightarrow{Na_2O_2}$ **$\longrightarrow Na_4UO_6$** желтый
	$H_2[TiO(SO_4)_2] + H_2O_2 \rightarrow$ **$\rightarrow H_2[TiO_2(SO_4)_2] + H_2O$** (желто-оранжевый)	$Zr^{IV} + 2H_2O_2 + 2H_2O \rightarrow$ **$\rightarrow (HOO)_2ZrO + 6H^+$**	$UO_2^{2+} + 2H_2O_2 \rightarrow$ **$\rightarrow UO_2(OOH)_2$** (желтый) $+ 2H^+$

растворимости осадков, но и предупреждает переход малорастворимого соединения в золь.

2. Вести осаждение из разбавленных растворов при нагревании и перемешивании.

3. При осаждении и промывании осадков добавлять необходимые электролиты.

4. Избегать разбавления водой растворов, находящихся над осадком.

Использование коллоидных систем в анализе. Способность некоторых соединений образовывать золи используют в химическом анализе для повышения чувствительности реакций. Так, некоторые гидроокиси, особенно при малых концентрациях ионов, образуют плохо видимые коллоидные осадки. Наблюдение этих осадков может быть значительно облегчено, если использовать адсорбционные свойства коллоидных частиц. Для этого к раствору, в котором происходит осаждение гидроокиси, прибавляют какое-либо красящее вещество. Например, при осаждении гидроокиси магния добавляют *п*-нитробензолазо-α-нафтол или иод (см. гл. IV, § 11).

Явление адсорбции коллоидными частицами широко используется в анализе, например для соосаждения Cr^{3+} в виде $Cr(OH)_2CH_3COO$ вместе с диоксиацетатами алюминия и железа(III) (см. § 2).

Другим примером использования свойств коллоидных систем может служить адсорбция суспензией метаоловянной кислоты значительных количеств фосфорной кислоты, чем пользуются для количественного отделения фосфат-ионов, осложняющих ход анализа смеси катионов (см. § 22).

Коллоидные системы широко применяются в количественном анализе (см. книга 2).

§ 17. Основы теории осаждения катионов третьей аналитической группы групповым реактивом — сульфидом аммония

Равновесия в водном растворе $(NH_4)_2S$. Систему равновесий в водном растворе сульфида аммония можно представить в следующем виде:

$$(NH_4)_2S \longrightarrow 2NH_4^+ + S^{2-} \quad (1)$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+ \quad (2)$$

$$S^{2-} + HOH \rightleftarrows HS^- + OH^- \quad (3)$$

$$HS^- + HOH \rightleftarrows H_2S + OH^- \quad (4)$$

$$HS^- + H_2O \rightleftarrows S^{2-} + H_3O^+ \quad (4a)$$

Таким образом, в водном растворе сульфида аммония имеются: ионы водорода (гидрооксония), ионы гидроксила и аммония, сульфид- и гидросульфид-ионы, нейтральные молекулы аммиака, сероводорода и др.

Расчет концентраций ионов, образующихся в растворе сульфида аммония. $(NH_4)_2S$, как соль, образованная катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, подвергается гидролизу:

1-я ступень гидролиза:

$$\underbrace{2NH_4^+ + S^{2-}}_{(NH_4)_2S} + HOH \rightleftarrows NH_4^+ + NH_3 + H_2O + HS^- \quad (a)$$

или, исключив ионы NH_4^+, не участвующие в реакции, и H_2O:

$$NH_4^+ + S^{2-} + HOH \rightleftarrows NH_3 + HS^- \quad (a_1)$$

2-я ступень гидролиза

$$\underbrace{NH_4^+ + HS^-}_{(NH_4HS)} + HOH \rightleftarrows NH_4OH + H_2S$$

Гидролиз сульфида аммония в основном протекает по первой ступени. Степень гидролиза $(NH_4)_2S$ может быть вычислена, как указано в гл. I, § 9; она равна $\sim 99\%$.

Равновесная концентрация S^{2-} в водном растворе сульфида аммония может быть вычислена подобно равновесной концентрации CO_3^{2-} (см. гл. V, § 7).

Обозначив через $C_{(NH_4)_2S}$ концентрацию исходного сульфида аммония и через x искомую равновесную концентрацию S^{2-}-ионов, не подвергшихся гидролизу, можем написать:

$$[NH_4^+] = 2C_{(NH_4)_2S} - [NH_3]$$
$$[S^{2-}] = C_{(NH_4)_2S} - [HS^-] = x$$
$$[NH_3] = [HS^-] = C_{(NH_4)_2S} - x$$

поэтому

$$[NH_4^+] = 2C_{(NH_4)_2S} - (C_{(NH_4)_2S} - x) = C_{(NH_4)_2S} + x$$

Теперь уравнение (a_1) можно представить в следующем виде:

$$\underbrace{NH_4^+}_{C_{(NH_4)_2S}+x} + \underbrace{S^{2-}}_{x} \rightleftarrows \underbrace{NH_3}_{C_{(NH_4)_2S}-x} + \underbrace{HS^-}_{C_{(NH_4)_2S}-x}$$

Подставив значения равновесных концентраций в уравнение, выражающее первую константу гидролиза, вычислим $K_{гидр}$ для 1 M раствора $(NH_4)_2S$:

$$\frac{[NH_3][HS^-]}{[NH_4^+][S^{2-}]} = K'_{гидр} = \frac{(1-x)(1-x)}{(1+x)x} = \frac{10^{-14}}{1{,}81 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-15}} \approx 10^6$$

Большая константа гидролиза свидетельствует о том, что гидролиз $(NH_4)_2S$ по первой ступени идет практически полностью.

Приведенное уравнение можно решить в отношении $[S^{2-}]$, т. е. x. Учитывая, что x представляет собой в данном случае очень малую величину, можем написать упрощенное уравнение:

$$1 \cdot 1/1x = 10^6$$

откуда

$$x = [S^{2-}] = 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Следовательно, в 1 M растворе $(NH_4)_2S$:

$$[S^{2-}] = 10^{-6} \text{ моль/л}^*$$
$$[NH_4^+] = 1 + x \approx 1 \text{ моль/л}$$
$$[NH_3] = 1 - x \approx 1 \text{ моль/л}$$
$$[HS^-] = 1 - x \approx 1 \text{ моль/л}$$

Подставляя значение $[NH_4^+]$ и $[NH_3]$ в уравнение, выражающее константу электролитической диссоциации NH_3, получим:

$$[NH_4^+][OH^-]/[NH_3] = 1\,[OH^-]/1 = 1{,}81 \cdot 10^{-5}$$

* Следует учитывать, что все расчеты были проведены без учета коэффициентов активности. Поэтому полученные результаты вычисления необходимо рассматривать как приближенные. В 0,1 M растворе $(NH_4)_2S$ $[S^{2-}] = 10^{-7}$ моль/л.

Откуда

$$[OH^-] = 1{,}81 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$[H^+] = K_W/[OH^-] = 10^{-14}/1{,}81 \cdot 10^{-5} = 5{,}5 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

$$pOH = -\lg 1{,}81 \cdot 10^{-5} = 4{,}74; \quad pH = 14 - 4{,}74 = 9{,}26$$

Следовательно, реакция водного раствора $(NH_4)_2S$ слабощелочная. При добавлении к раствору сульфида аммония кислоты пойдут реакции:

$$S^{2-} + H^+ \longrightarrow HS^-$$

$$HS^- + H^+ \longrightarrow H_2S$$

т. е. *степень гидролиза увеличивается,* pH *раствора и* $[S^{2-}]$ *уменьшаются.*

При добавлении щелочи к раствору сульфида аммония пойдут реакции:

$$H_2S + OH^- \longrightarrow H_2O + HS^-$$

$$HS^- + OH^- \longrightarrow H_2O + S^{2-}$$

т. е. *степень гидролиза уменьшается,* pH *раствора и* $[S^{2-}]$ *увеличиваются.*

При введении значительных количеств сильного основания сульфид аммония разлагается с образованием аммиака:

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3\uparrow + H_2O$$

Разложение усиливается при нагревании раствора.

Для поддержания pH раствора сульфида аммония на требуемом уровне к нему добавляют буферную смесь, состоящую из $NH_3 + NH_4Cl$.

Отсюда ясно, что реакция раствора $(NH_4)_2S$ достаточно щелочная (pOH = 4,74; pH = 9,26), чтобы осадить $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ и др. В то же время образуются сульфиды других катионов.

При обменных реакциях преимущественно образуются наименее растворимые вещества. В случае осаждения катионов III группы выпадают в осадок наименее растворимые гидроокиси бериллия, титана, циркония, хрома и алюминия. Из соединений остальных катионов III аналитической группы с S^{2-}, HS^- и OH^- наименьшей растворимостью отличаются сульфиды, чем и объясняется их образование.

Влияние различных факторов на осаждение сульфидов III группы. Следует иметь в виду, что при осаждении сульфидов очень сильное влияние на полноту выделения и качество образуемого осадка оказывает величина pH раствора. Так, сульфид марганца осаждается при pH = 9; сульфид железа (FeS) — при pH = 7; сульфид никеля — при pH = 4,8; сульфид кобальта — при pH $\geqslant$ 3,6; сульфид цинка — при pH — 2,0 и т. д.

Ниже приводятся значения pH 1 *М* растворов некоторых сульфидов:

Сульфид натрия Na_2S	13,9	Гидросульфид аммония NH_4HS . .	8,1
Сульфид аммония $(NH_4)_2S$ . . .	9,26	Насыщенный раствор H_2S	4,5
Смесь $(NH_4)_2S + NH_3 + NH_3Cl$ . .	9,0	$3 \cdot 10^{-1}$ н. раствор $HCl + H_2S$ . . .	0,5

Эти данные показывают, что при pH = 9 в аммиачно-щелочной среде 1 *М* раствор сульфида аммония полностью осаждает все сульфиды и гидроокиси катионов III аналитической группы. Можно также осаждать сульфиды кобальта, никеля и цинка (при поддержании постоянного pH) насыщенным раствором сероводорода. Осаждение суль-

фидов катионов III аналитической группы в хлористоводородном растворе уже невозможно. Сульфид натрия для этой цели непригоден, так как при его применении не исключена возможность образования осадков катионов I и II аналитических групп.

Правила осаждения катионов III группы в виде сульфидов и гидроокисей. При осаждении сульфидов и гидроокисей катионов III аналитической группы раствором $(NH_4)_2S$ (как и в других случаях осаждения в химическом анализе) осадок иногда не выпадает или образуются осадки, которые при их отделении и промывании проходят через плотные бумажные фильтры. Это явление объясняется образованием *коллоидных растворов* гидроокисей алюминия и хрома и сульфидов никеля, кобальта, железа, цинка и марганца. Для предупреждения образования коллоидных растворов при выделении сульфидов и гидроокисей катионов III аналитической группы рекомендуется придерживаться определенных правил. Осаждение сульфидов следует вести при нагревании из слабокислых растворов, содержащих хлорид аммония, свежеприготовленным раствором $(NH_4)_2S$. Перед окончанием осаждения прибавляют раствор аммиака до pH = 9—9,2.

При осаждении сульфидов устанавливаются следующие системы подвижного равновесия:

$$Kt^{2+} + 2HS^- \rightleftarrows Kt(HS)_2$$
$$Kt(HS)_2 + Kt^{2+} \rightleftarrows \downarrow 2KtS + 2H^+$$
$$Kt^{2+} + S^{2-} \longrightarrow \downarrow KtS$$
$$KtS + 2H^+ \rightleftarrows Kt^{2+} + H_2S$$

Как видно из уравнений реакций, присутствие HS^- препятствует полному осаждению катионов III группы, так как осаждение сопровождается повышением концентрации ионов водорода. Поэтому к раствору и добавляют NH_3:

$$HS^- + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + S^{2-}$$
$$H^+ + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+$$

Наряду с перечисленными выше ионами и нейтральными молекулами в растворе $(NH_4)_2S$ присутствуют и другие ионы и молекулы, образующиеся в результате окисления сульфида аммония кислородом воздуха и поглощения щелочным его раствором CO_2 из воздуха.

Окисление сульфида аммония кислородом воздуха сопровождается образованием S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, SO_3^{2-} и SO_4^{2-}, например:

$$S^{2-} + 2O_2 \longrightarrow SO_4^{2-}$$
$$S^{2-} - 8e^- + 8OH^- \longrightarrow SO_4^{2-} + 4H_2O \quad | \, 1$$
$$O_2 + 4e^- + 2H_2O \longrightarrow 4OH^- \quad | \, 2$$

Поглощение CO_2 из воздуха сопровождается образованием HCO_3^- и CO_3^{2-}. Поэтому рекомендуется применять для осаждения гидроокисей и сульфидов свежеприготовленные растворы $(NH_4)_2S$.

При пользовании такими растворами одновременно с сульфидами и гидроокисями катионов III группы в осадок не выпадут карбонаты и сульфаты катионов II группы. Присутствие в растворе NH_4Cl препятствует образованию $Mg(OH)_2$ и коллоидных растворов. Наличие в растворе $NH_3 + NH_4Cl$ создает необходимую аммиачную буферную смесь, поддерживающую в процессе осаждения заданное значение pH раствора.

После добавления $(NH_4)_2S$ анализируемую смесь нагревают на водяной бане до 60—70 °С в течение приблизительно 30 мин не давая осадку долго соприкасаться с воздухом (осадок по возможности должен находиться под слоем жидкости). Со временем сульфиды никеля и кобальта превращаются в менее растворимую форму сульфидов.

При очень долгом стоянии сульфид железа окисляется кислородом воздуха и частично переходит в растворимый в воде сульфат

$$FeS + 2O_2 \longrightarrow FeSO_4$$

Сульфид марганца, окисляясь кислородом воздуха, образует малорастворимые окислы:

$$3MnS + 2O_2 \longrightarrow \downarrow Mn_3O_4 + \downarrow 3S$$

Таким образом, условия осаждения сульфидов и гидроокисей катионов III группы можно сформулировать так.

Условия осаждения. 1. При осаждении следует пользоваться свежеприготовленными растворами $(NH_4)_2S$ и NH_3.

2. Для достижения полноты осаждения необходимо добавлять $(NH_4)_2S$ в небольшом избытке.

3. Следует избегать разбавления водой растворов, находящихся над осадками.

4. Не следует допускать длительного соприкосновения осадков сульфидов с воздухом.

5. Осаждение лучше проводить при нагревании, в присутствии аммиачной буферной смеси, при pH = 9.

6. Прежде чем приступать к отделению осадков, следует смесь нагревать 30 мин на водяной бане.

Расчет $[S^{2-}]$, необходимой для осаждения сульфида цинка. Выделение осадков сульфидов катионов III группы начинается, когда произведение концентраций ионов $[Kt^{2+}][S^{2-}]$, $[Kt^{3+}]^2[S^{2-}]^3$ превысит произведения растворимости соответствующих сульфидов $ПР_{KtS}$ и $ПР_{Kt_2S_3}$.

Образование сульфидов происходит, когда $[S^{2-}] = ПР_{KtS}/[Kt^{2+}]$.

Для двух сравниваемых катионов при одной и той же молярной концентрации (например, 0,1 *М*) в осадок выпадет сульфид, отличающийся наименьшим $ПР_{KtS}$.

Для того чтобы выпал сульфид, характеризующийся большим $ПР_{KtS}$, необходимо увеличить $[S^{2-}]$.

Для осаждения ZnS $[S^{2-}]$ должна быть:

$$[S^{2-}]_{ZnS} = ПР_{ZnS}/[Zn^{2+}] = 1{,}6 \cdot 10^{-24}/10^{-1} \text{ моль/л}$$

Для осаждения SnS:

$$[S^{2-}]_{SnS} = ПР_{SnS}/[Sn^{2+}] = 1{,}0 \cdot 10^{-27}/10^{-1} \text{ моль/л}$$

$$[S^{2-}]_{ZnS}/[S^{2-}]_{SnS} = ПР_{ZnS}[Sn^{2+}]/[Zn^{2+}]ПР_{SnS}$$

Если $[Zn^{2+}] = [Sn^{2+}]$, то

$$[S^{2-}]_{ZnS}/[S^{2-}]_{SnS} = ПР_{ZnS}/ПР_{SnS} = 1{,}6 \cdot 10^{-24}/1{,}0 \cdot 10^{-27} = 1{,}6 \cdot 10^{3}$$

Для того, чтобы достичь осаждения ZnS, более растворимого соединения по сравнению с SnS, необходимо увеличить $[S^{2-}]$ во столько раз, во сколько $ПР_{ZnS} > ПР_{SnS}$, т. е. в 1600 раз.

Как было показано выше, $[S^{2-}]$ в 10^{-1} *М* растворе $(NH_4)_2S$ равна 10^{-7} моль/л и вполне достаточна для количественного (полного) осаж-

дения и ZnS и SnS, что видно из следующих уравнений:

$$[Sn^{2+}] = ПР_{SnS}/[S^{2-}] = 1 \cdot 10^{-27}/10^{-7} = 10^{-20} \text{ моль/л} < 10^{-5}$$

$$[Zn^{2+}] = ПР_{ZnS}/[S^{2-}] = 1{,}6 \cdot 10^{-24}/10^{-7} = 1{,}6 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л} < 10^{-5}$$

Концентрация сульфид-иона в 10^{-1} *М* растворе H_2S очень мала и, как показывает расчет (см. гл. VII, § 20), равняется $1{,}0 \cdot 10^{-15}$ моль/л. Однако при $[S^{2-}]$, равной $1{,}0 \cdot 10^{-15}$, достигается полнота осаждения и SnS и ZnS:

$$[Sn^{2+}] = 1 \cdot 10^{-27}/10^{-15} = 10^{-12} \text{ моль/л} < 10^{-5}$$

$$[Zn^{2+}] = 1{,}6 \cdot 10^{-24}/10^{-15} = 1{,}6 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л} < 10^{-5}$$

В $3 \cdot 10^{-1}$ *М* хлористоводородном насыщенном растворе H_2S $[S^{2-}]$ еще меньше и равна $1{,}1 \cdot 10^{-22}$ моль/ л.

При $[S^{2-}]$, равной $1{,}1 \cdot 10^{-22}$ моль/л, ZnS практически не выпадает в осадок

$$[Sn^{2+}] = 1 \cdot 10^{-27}/1{,}1 \cdot 10^{-22} \approx 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$[Zn^{2+}] = 1{,}6 \cdot 10^{-24}/1{,}1 \cdot 10^{-22} = 1{,}5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} > 10^{-5}$$

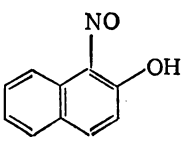
Этим объясняется то, что в сильно кислой среде $[S^{2-}]$ оказывается недостаточной для осаждения даже наименее растворимых сульфидов катионов III группы, как, например, ZnS.

Следовательно, с целью достижения полноты осаждения всех сульфидов III группы осаждение нужно вести при pH $\geq$ 7 (9—9,2).

§ 18. Теоретические основы применения органических реактивов в качественном анализе неорганических веществ

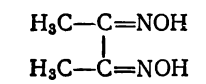
Прежде при анализе неорганических веществ применяли главным образом неорганические реактивы. Рассмотренные выше реакции Be^{2+} с хинализарином и тороном, Al^{3+} с ализарином и оксихинолином, Ni^{2+} с диметилглиоксимом, равно как и ранее рекомендованные реакции Mg^{2+} с оксихинолином и Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} с родизонатом натрия, являются примерами применения органических реактивов в анализе неорганических веществ.

В 1884 г. М. А. Ильинский впервые предложил в качестве реактива на ионы кобальта α-нитрозо-β-нафтол



который образует с Co^{2+}-ионами красно-бурый осадок $Co[C_{10}H_6(NO)O]_3$, представляющий собой внутрикомплексную соль, нерастворимую в азотной и хлористоводородной кислотах.

В 1905 г. Л. А. Чугаев предложил диметилглиоксим



для обнаружения ионов никеля. С этим реактивом в слабоаммиачной среде Ni^{2+} образует розово-красный осадок (внутрикомплексная соль) — диметилглиоксимат никеля $[(CH_3)_2N(OH)NO]_2Ni$,



М. А. Ильинский (1856—1941).

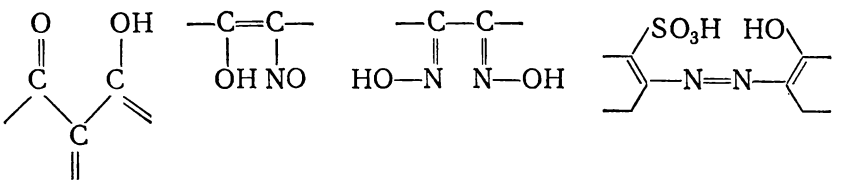
Указанные реактивы до сих пор являются реактивами для обнаружения и определения кобальта и никеля.

В дальнейшем применение органических реагентов в анализе неорганических веществ стало интенсивно расширяться и в настоящее время они широко применяются в различных областях химии.

Особенностью ряда органических реактивов является их высокая чувствительность и избирательность действия, позволяющая применять их для обнаружения некоторых ионов в присутствии других. Многие химические соединения, получаемые в результате взаимодействия неорганических веществ с органическими, обладают характерной окраской. При помощи органических реагентов успешно анализируют такие смеси, которые не удается анализировать с помощью неорганических реагентов.

Действие многих органических реактивов было обнаружено случайно. В настоящее время изыскание новых специфически действующих органических реагентов основывается на теоретических предпосылках. В аналитической химии для обнаружения отдельных ионов используют такие органические соединения, которые характеризуются специфической структурой их молекул.

Характерные атомные группы органических реагентов. В состав молекул органических реагентов входят характерные атомные группы, обусловливающие определенный химико-аналитический эффект их взаимодействия с ионами (появление, изменение, обесцвечивание окраски исследуемого раствора; выделение бесцветного или окрашенного осадка; образование комплексных ионов и малодиссоциированных соединений). Такими характерными группами являются:



(ализарин) (α-нитрозо-β-нафтол) (диметилглиоксим) (нитхромазо)

и т. п.

Наряду с характерными атомными группами в состав молекул органических реагентов могут входить также группы атомов, способствующие более яркому проявлению эффекта взаимодействия характерных атомных групп с неорганическими ионами. Такие группы называют *аналитико-активными группами*. Например, характерная атомная группа атомов в фениларсоновой кислоте обусловливает осаждение белых осадков циркония, ниобия, тантала, гафния, тория. Введение в ее молекулу аналитико-активной *п*-диметиламинобензолазо-группы приводит к образованию окрашенных аналитических форм осадков.



Л. А. Чугаев (1873—1922).

Характерные атомные группы обусловливают главным образом комплексообразующие свойства органических реагентов, а остальные структурные элементы их молекул непосредственно в комплексообразовании не участвуют.

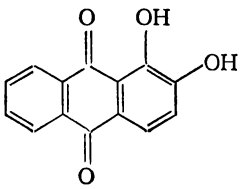
Понятие о дентатности молекул органических реагентов. В процессе взаимодействия органических реагентов с неорганическими ионами, сопровождающемся образованием внутрикомплексных соединений (см. гл. I, § 24), центральный ион (комплексообразователь) может присоединять различное число атомов, ионов или молекул (лигандов). Число лигандов зависит от свойств комплексообразователя и самих лигандов. При проявлении побочного валентного сродства индивидуальность элементов выявляется в большей мере, чем при проявлении сродства, обусловливаемого главной валентностью.

В зависимости от числа химических связей, образуемых органическим реагентом с ионом комплексообразователем, различают моно- и мульти- (би-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т. д.) дентатные реагенты. Например, 8-оксихинолин, образующий две связи с ионами металлов,— бидентатный, ЭДТА, образующий с ионами кобальта(II) шесть связей, — гексадентатный и т. д.

При взаимодействии ЭДТА с ионами металлов в структуре образующихся комплексонатов возникают несколько пятичленных циклов. Так, при взаимодействии с ионами кобальта(III) возникают пять пятичленных циклов: один, включающий оба атома азота и металл, и четыре клешневидных цикла за счет атомов кислорода четырех карбоксильных групп и металла комплексообразователя.

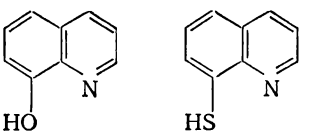
Специфические органические реагенты. Помимо упоминавшихся уже α-нитрозо-β-нафтола и диметилглиоксима в настоящее время широко применяют разнообразные органические реагенты.

Ализарин (1,2-диоксиантрахинон)



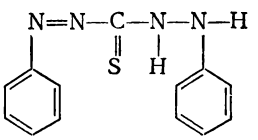
Реактив на Al^{3+}, Zr^{IV}, Th^{IV} и др.

Оксин (8-оксихинолин, или *о*-оксихинолин) и его тиоаналог 8-меркаптохинолин



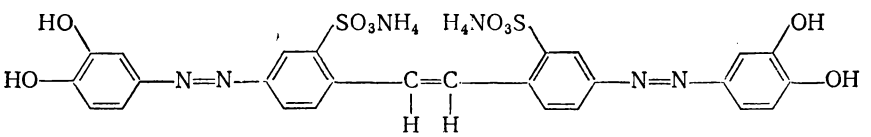
Реактивы на Mg^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Mn^{2+}, Ge^{IV} и др.

Дитизон (дифенилтиокарбазон)



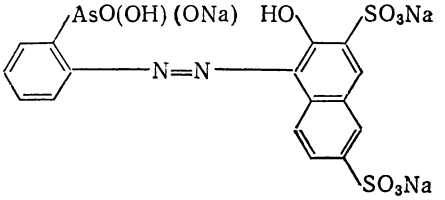
Реактив на Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+} и др.

Стильбазо



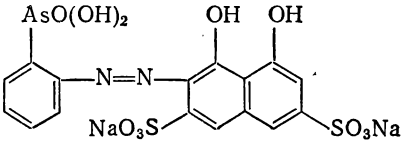
Реактив на Al^{3+} предложен В. И. Кузнецовым.

Торон [бензол-2′-арсоновая кислота-(1′-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота, тринатриевая соль]



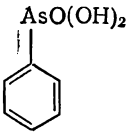
Реактив на Th^{IV}, Zr^{IV}, Be^{2+}, Li^{+}, UO_2^{2+} и др., предложен В. И. Кузнецовым.

Арсеназо [бензол-2′-арсоновая кислота-(1′-азо-2)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, динатриевая соль]



Реактив на Al^{3+}, Zr^{IV} и In^{3+} предложен В. И. Кузнецовым.

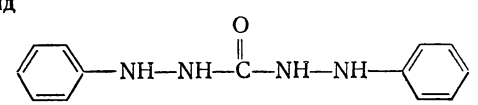
Фениларсоновая кислота



Реактив для осаждения ниобия и тантала предложен И. П. Алимариным и Б. И. Фрид.

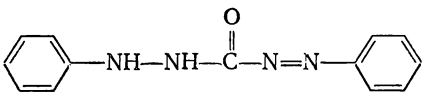
Ариларсоновые кислоты — предложены К. Л. Маляровым и Л. С. Колесниковым для осаждения германия.

Дифенилкарбазид



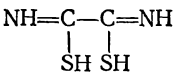
Реактив на Hg^{2+} и Cr^{VI}.

Дифенилкарбазон



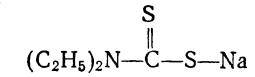
Реактив на Hg^{2+} и Ag^{+}.

Рубеановодородная кислота



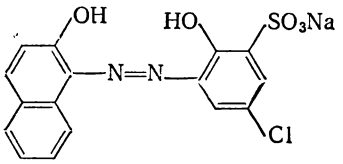
Реактив на Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}

Диэтилдитиокарбамат натрия



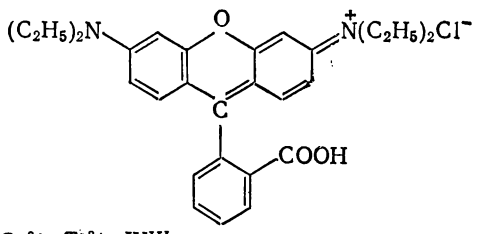
Реактив на Cu^{2+}, Ni^{2+}, UO_2^{2+}.

Магнезон *II* [2-нафтол-(1-азо-2′)-4′-хлорфенол-6′-сульфонат натрия]



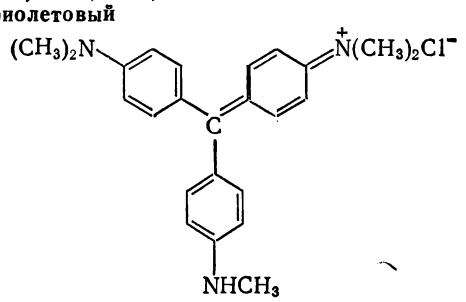
Реактив на Mg^{2+}.

Родамин Б



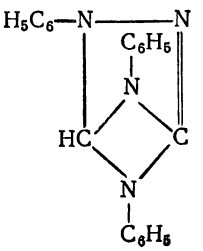
Реактив на Sb^V, Ga^{3+}, Tl^{3+}, W^{VI}.

Метиловый фиолетовый



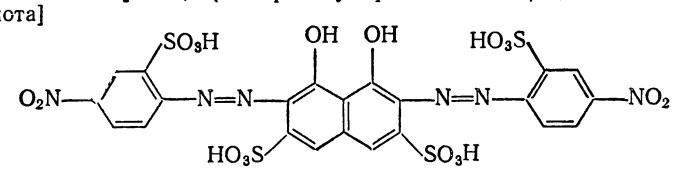
Реактив на Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Tl^{3+}, Sb^V.

Нитрон



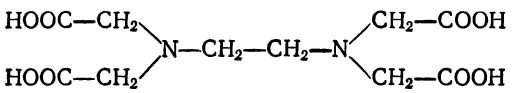
Реактив на NO_3^- и ClO_4^-.

Нитхромазо [бис-2,7-(4-нитро-2-сульфо-1-азобензол)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота]



Реактив на Ba^{2+} и Sr^{2+}.

ЭДТА (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, комплексон III)



Универсально действующий комплексующий реагент, образующий устойчивые комплексы с большинством ионов металлов в зависимости от значения pH раствора.

Теоретические основы. В настоящее время благодаря преимущественно работам советских ученых В. И. Кузнецова, И. М. Коренмана, И. С. Мустафина, А. И. Черкесова, С. Б. Савина, В. А. Назаренко, А. Т. Пилипенко, Н. Н. Басаргина, М. З. Ямпольского и других разработаны теоретические основы цветных реакций, основанных на применении органических реагентов.

Большое значение для понимания процессов взаимодействия органических реагентов с ионами различных элементов сыграла так называемая гипотеза аналогий, предложенная В. И. Кузнецовым. Б. С. Савин применил методы квантовой химии для объяснения химико-аналитических свойств органических реагентов.

Согласно гипотезе аналогий, реакции ионов с органическими веществами отождествляют с простейшими реакциями неорганических веществ, а именно — с реакцией гидролиза и реакциями образования сульфидов и аммиакатов.

Действие органических реактивов, содержащих гидроксильную группу, можно рассматривать как реакцию образования соли типа KtOR при действии реактива типа HOR. Соединения типа KtOR являются аналогами гидроокисей, поэтому органические гидроксилсодержащие реагенты осаждают те катионы, гидроокиси которых мало растворимы в воде:

$$Kt^+ + HOH \rightleftarrows \underset{\text{гидроокись}}{KtOH} + H^+ \text{ (гидролиз)}$$

$$Kt^+ + HOR \rightleftarrows \underset{\substack{\text{соль-аналог}\\ \text{гидроокиси}}}{KtOR} + H^+ \text{ (действие органического реагента)}$$

Значение pH, требующееся для осуществления обеих реакций, как показывает опыт, приблизительно одинаково. Например, pH начала осаждения гидроокиси алюминия равно 4,1, а pH среды, при которой происходит осаждение AlOR (где OR — остаток от таннина), равно 4,7.

Аналогичным образом протекают реакции ионов с серосодержащими реагентами типа HSR:

$$Kt^+ + HSH \rightleftarrows \underset{\text{гидросульфид}}{KtSH} + H^+$$

$$Kt^+ + HSKt \rightleftarrows \underset{\text{сульфид}}{KtSKt(Kt_2S)} + H^+$$

$$Kt^+ + HSR \rightleftarrows \underset{\substack{\text{соль—аналог}\\ \text{гидросульфида}}}{KtSR} + H^+$$

Действие органических реактивов, содержащих гидросульфидные группы SH^-, можно рассматривать как реакцию образования соли KtSR при действии реагента HSR, т. е. процесс можно отождествить с действием сероводорода HSH. Таким образом, соединения типа KtSR являются аналогами гидросульфидов. Поэтому органические реактивы, содержащие SH^--группы, способны взаимодействовать с катионами, которые при действии сероводорода осаждаются в виде сульфидов.

Механизм действия аминосодержащих органических реактивов напоминает механизм образования аммиакатов (комплексных соединений катионов с аммиаком), например $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$. Вот почему катионы, не образующие прочных аммиакатов, не склонны вступать в реакции с аминосодержащими органическими реактивами.

Большинство известных в настоящее время цветных реакций неорганических ионов с органическими реагентами основано на комплексообразовании или на окислении — восстановлении. Органические реагенты, способные вызывать цветные реакции, как правило, отличаются специфическим строением. В составе их молекул имеются атомные группировки, способные давать комплексные соединения или склонные к реакциям окисления — восстановления. Однако следует иметь в виду,

что существует большая группа цветных реакций, связанных с образованием осадков малорастворимых солей.

Цветные реакции такого типа основаны на образовании осадков цветных продуктов реакции.

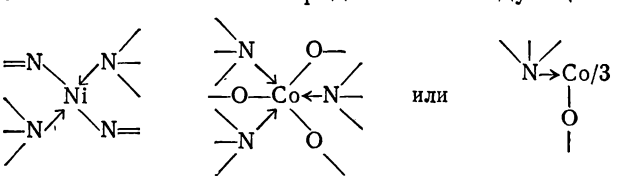
Образование окрашенного соединения при действии органического реагента может произойти вследствие изменения окраски самих окрашенных органических реагентов, т. е. реагентов, обладающих хромофорными свойствами, или вследствие хромофорного действия открываемых ионов, обладающих собственной окраской.

Например, при выборе специфических реакций на ионы бериллия, не обладающие хромофорными свойствами, необходимо производить выбор реагентов среди поглощающих свет, т. е. окрашенных соединений. Вот почему подходящими для бериллия реагентами являются окрашенные производные антрахинона, азосоединения и арсоноазосоединения.

При выборе специфических реакций на ионы, обладающие собственной окраской, например на Ni^{2+}, подходящим реагентом оказывается бесцветный диметилглиоксим, т. е. реагент, не отличающийся хромофорными свойствами.

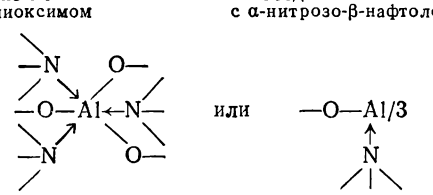
Элементы, обладающие хромофорным действием (Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} и т. п.), дают с бесцветными органическими реагентами окрашенные соединения при образовании связей с кислородом (Kt—O—), с аминным азотом (Kt—N =), с сульфидной серой (Kt—S—).

С молекулами органических реагентов открываемые катионы соединяются не только своими главными валентностями, но и координационно, что можно схематически представить следующим образом:

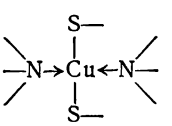


Соединение Ni^{2+} с диметилглиоксимом

Соединение Co^{3+} с α-нитрозо-β-нафтолом



Соединение Al^{3+} с *о*-оксихинолином (оксином)



Соединение Cu^{2+} с рубеановодородной кислотой

§ 19. Методы разделения некоторых катионов третьей аналитической группы

Ниже описаны методы разделения некоторых катионов III группы.

Бериллий отделяют от Fe^{3+} и Al^{3+}, осаждая последние 8-оксихинолином в слабокислом растворе. В фильтрате осаждают Be^{2+} аммиаком.

Отделить Be^{2+} от Al^{3+} можно также при помощи таннина. В насыщенном растворе ацетата аммония, содержащего 3% таннина, в осадок выпадает $Al(OH)_3$, а Be^{2+}

остается в растворе. На этом принципе основано отделение Be^{2+} от Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, W^{VI}, V^{V}, Mo^{VI}.

От Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} и других Be^{2+} отделяют электролизом на ртутном катоде.

Так как Be^{2+} не осаждается купферроном, то он может быть отделен от Zr^{IV}, V^{V}, UO_2^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{IV} с помощью этого реагента.

Бериллий не образует прочных комплексов с ЭДТА (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), и поэтому в его присутствии Be^{2+} осаждают в виде гидроокиси и фосфата. При этом Al^{3+}, Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} и другие остаются в растворе в виде устойчивых комплексных соединений.

Be^{2+} отделяют от Fe^{3+} при помощи $(NH_4)_2S$ в присутствии тартратов, препятствующих осаждению $Be(OH)_2$.

И. В. Тананаев предложил метод отделения Be^{2+} от Al^{3+}, Fe^{3+}, Ca^{2+} и Mg^{2+}, основанный на действии NaF. При этом образуются малорастворимые соединения $Na_3[AlF_6]$, $Na_3[FeF_6]$, CaF_2, MgF_2, выделяющиеся в осадок. Бериллий остается в растворе в виде $Na_2[BeF_4]$.

Для обнаружения Be^{2+} применяют реакции, описанные в § 3.

Титан отделяют от Cr^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+} и Ni^{2+} с помощью купферрона, образующего с ним желтый осадок $[C_6H_5N(NO)O]_4Ti$ (см. § 5).

От примеси кремневой кислоты Ti^{IV} отделяют, растворяя его в H_2SO_4 в присутствии H_2O_2 или винной кислоты.

Действием $(NH_4)_2S$ в присутствии винной кислоты и электролизом на ртутном катоде Ti^{IV} отделяют от Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}; для отделения Ti^{IV} от Mo^{VI}, V^{V}, Al^{3+}, Be^{2+} применяют избыток NaOH.

Можно также отделить Ti^{IV} от ионов многих элементов при помощи методов, основанных на гидролитическом осаждении $Ti(OH)_4$, в присутствии слабых оснований или солей слабых кислот.

Обнаруживают Ti^{IV} при помощи реакций, описанных в § 5.

Цирконий. От большинства элементов Zr^{IV} может быть отделен путем осаждения его в виде $Zr(HPO_4)_2$ из кислого раствора, содержащего HCl или H_2SO_4.

Отделение ионов Zr^{IV} от Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+} и Ni^{2+} может быть выполнено в кислом растворе с помощью таннина.

Применение фениларсоновой кислоты дает возможность отделить Zr^{IV}-ионы от очень многих элементов. Только гафний мешает этой реакции. В присутствии Ti^{IV} в раствор добавляют H_2O_2.

В кислой среде действием купферрона отделяют Zr^{IV} от Al^{3+}, Cr^{3+}, UO_2^{2+} и др.

Zr^{IV} открывают при помощи реакций, описанных в § 13.

Уранил. UO_2^{2+} отделяют от Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+} при помощи $(NH_4)_2CO_3$, образующего с ними осадки; при этом UO_2^{2+} остается в растворе.

$(NH_4)_2S$ в присутствии $(NH_4)_2CO_3$ осаждает FeS, Fe_2S_3, $Ti(OH)_4$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, но $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ остается в растворе.

Для отделения UO_2^{2+} от V^{V}, Fe^{3+}, Ti^{IV}, Zr^{IV} применяют купферрон в сернокислом растворе.

Соединения урана также отделяют от посторонних элементов экстракцией высушенных нитратов органическими растворителями.

UO_2^{2+} открывают с помощью реакций, описанных в § 14.

Отделение других элементов описано в последующих параграфах.

§ 20. Систематический ход анализа смеси катионов третьей аналитической группы

Анализ смеси катионов может быть выполнен различными способами.

Выбор варианта систематического хода анализа зависит от данных предварительных испытаний.

Рассмотрим анализ смеси катионов Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, исходя из предположения, что для анализа дан раствор, не содержащий ионов, которые могли бы усложнить ход анализа.

Предварительные испытания. Испытания проводят с отдельными пробами анализируемого раствора, в которых обнаруживают Fe^{2+} и Fe^{3+}, так как в процессе анализа Fe^{2+} может окислиться до Fe^{3+}, а Fe^{3+} восстановиться до Fe^{2+} и присутствие их окажется неустановленным.

Обнаружение Fe^{2+}. Присутствие железа(II) обнаруживают по образованию темно-синего осадка турнбулевой сини (см. § 9), выпадающего при действии $K_3[Fe(CN_6]$.

Обнаружение Fe^{3+}. Железо(III) обнаруживают по образованию темно-синего осадка берлинской лазури, выпадающего при действии $K_4[CN)_6]$, или по появлению кроваво-красного окрашивания при действии NH_4SCN (см. § 8).

Ход анализа

Проведя предварительные испытания, можно приступить к систематическому ходу анализа.

Сульфидно-щелочной метод анализа смеси катионов третьей аналитической группы

1. Отделение катионов III группы от катионов I и II групп. К 10—20 каплям исследуемого раствора добавьте метиловый оранжевый. Если индикатор указывает, что анализируемый раствор имеет нейтральную или щелочную реакцию, то подкислите раствор хлористоводородной кислотой до появления оранжевой окраски, добавьте 3—5 капель раствора NH_4Cl и нагрейте. Затем медленно прибавьте 5—10 капель группового реактива — $(NH_4)_2S$. В конце осаждения прибавьте несколько капель раствора аммиака (до pH = 9).

Для определения pH раствора пользуются универсальным индикатором.

При добавлении сульфида аммония катионы III аналитической группы образуют осадок, состоящий из сульфидов и гидроокисей (см. § 2).

Нагрейте смесь до 60—70 °С. Убедитесь в полноте осаждения сульфидов и гидроокисей. Если полнота осаждения не достигнута, добавьте еще 3—5 капель раствора сульфида аммония, нагрейте и снова проверьте на полноту осаждения.

После того как будет достигнута полнота осаждения, поставьте смесь на нагретую до 70 °С водяную баню и оставьте стоять 30 мин. Затем осадок отцентрифугируйте.

В процессе нагревания осадка на водяной бане коллоиды коагулируют, осадок хорошо отделяется от раствора и затем легко промывается от посторонних примесей, сульфиды никеля и кобальта переходят из α-формы в β- и γ-формы, нерастворимые в 1 н. растворе HCl. В растворе остаются катионы, не осаждаемые сульфидом аммония, и избыток $(NH_4)_2S + NH_3 + NH_4Cl$:

Осадок 1	Раствор 1
NiS, CoS, FeS, Fe_2S_3, MnS, ZnS, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$	Катионы, не осаждаемые $(NH_4)_2S$

Если при действии сульфида аммония получен осадок белого цвета, то отсутствуют катионы Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+} и, вероятно, Cr^{3+}; возможно, кроме того, присутствуют Zn^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+} (MnS телесного цвета).

Если осадок окрашен в телесный или серо-зеленый цвет, то, очевидно, отсутствуют ионы Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и, возможно, присутствуют Zn^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}.

2. Отделение NiS и CoS. Осадок 1 промойте 1—2 раза сильноразбавленным (в 100 раз) раствором $(NH_4)_2S$, к которому добавлены

$NH_4Cl + NH_3$. Присутствие $(NH_4)_2S$ препятствует растворению сульфидов и гидроокисей в воде, а также предупреждает окисление осадка кислородом воздуха.

Промытый осадок 1 обработайте 20 каплями 1 н. хлористоводородной кислоты. Смесь тщательно перемешайте стеклянной палочкой в течение 5—10 мин и декантируйте раствор. При такой обработке достигается отделение NiS и CoS от катионов III группы, сульфиды которых растворимы в хлористоводородной кислоте:

Осадок 2	Раствор 2
NiS, CoS	Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Al^{2+}, Zn^{2+}($HCl + H_2S$)

Примечание. Отделение сульфидов никеля и кобальта от катионов III аналитической группы действием хлористоводородной кислоты основано на том, что NiS и CoS при стоянии становятся значительно менее растворимыми, чем свежеосажденные сульфиды. Этим объясняется кажущееся противоречие, заключающееся в том, что NiS и CoS не растворяются в разбавленной хлористоводородной кислоте, но и не осаждаются из ее раствора при действии сероводорода.

3. Растворение NiS и CoS, обнаружение Ni^{2+} и Co^{2+}. Осадок 2 промойте многократной декантацией и растворите в смеси уксусной кислоты и перекиси водорода (или $HCl + H_2O_2$). Осадок можно растворять в царской водке (что менее желательно). При этом NiS и CoS растворяются и выделяется сера, которую следует отделить.

Для разложения избытка перекиси водорода полученный раствор прокипятите и далее используйте его для обнаружения ионов никеля и кобальта при помощи одной из приведенных ранее специальных реакций (см. § 10, 11).

4. Отделение Fe^{2+}, Cr^{3+} и Mn^{2+}. Поместите раствор 2 в фарфоровую чашку и прокипятите до полного удаления сероводорода. Затем добавьте избыток NaOH и снова прокипятите; осадок отцентрифугируйте:

Осадок 3	Раствор 3
$Fe(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Mn(OH)_2$	AlO_3^{3-} ZnO_2^{2-}

5. Отделение и обнаружение ионов хрома. Осадок 3 обработайте при кипячении раствором H_2O_2 или Na_2O_2:

Осадок 4	Раствор 4
$Fe(OH)_3$, H_2MnO_3	CrO_4^{2-}

CrO_4^{2-} может быть обнаружен по желтой окраске раствора 4 или соответствующими реакциями (см. § 6).

6. Растворение $Fe(OH)_3$ и H_2MnO_3, обнаружение Mn^{2+}. Если осадок 4 окрашен в черно-бурый цвет, то это свидетельствует о вероятном присутствии H_2MnO_3, т. е. ионов марганца.

Для проведения поверочных реакций осадок 4 отделите, тщательно промойте и растворите * в HNO_3. В полученном растворе проверьте присутствие ионов марганца (см. § 7).

Присутствие Fe^{3+} уже было открыто при проведении предварительных реакций.

7. Осаждение $Al(OH)_3$ и обнаружение Al^{3+} и Zn^{2+}. К раствору 3, содержащему алюминат и цинкат натрия, прибавьте немного кристаллического NH_4Cl и прокипятите. В осадок 5 переходит $Al(OH)_3$, в растворе остается $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$. Осадок $Al(OH)_3$ отфильтруйте, промойте и про-

* Если осадок не растворяется в разбавленной HNO_3, прибавьте к кислоте 1—2 капли H_2O_2.

Таблица 16. **Схема сульфидно-щелочного метода анализа смеси катионов третьей аналитической группы**

<table>
<tr><th rowspan="2">Операции</th><th rowspan="2">Реактивы</th><th colspan="6">Катионы</th></tr>
<tr><th colspan="6">Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}</th></tr>
<tr><td>Отделение катионов III группы от катионов I и II групп</td><td>$NH_3 + NH_4Cl +$ $+ (NH_4)_2S$ (при нагревании и стоянии ~30 мин)</td><td colspan="5">Осадок 1
NiS, CoS, FeS, Fe_2S_3, MnS, ZnS, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$</td><td rowspan="6">Раствор 1
Катионы I и II групп, не осаждаемые $(NH_4)_2S$
(в данном случае не анализируется; в случае анализа смеси катионов I, II и III групп анализируется)</td></tr>
<tr><td>Отделение NiS и CoS (осадок 1)</td><td>HCl 1 н. раствор (при тщательном перемешивании)</td><td>Осадок 2
NiS, CoS</td><td colspan="4">Раствор 2
Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}
($HCl + H_2S$)</td></tr>
<tr><td>Растворение NiS и CoS (осадок 2) и обнаружение Ni^{2+} и Co^{2+}</td><td>$CH_2COOH + H_2O_2$ (при кипячении)</td><td>Раствор 2а
Ni^{2+}, Co^{2+}, S
(поверочные реакции, см. § 10, 11)</td><td colspan="4"></td></tr>
<tr><td>Отделение Fe^{2+}, Mn^{2+} и Cr^{3+} (раствор 2)</td><td>NaOH (в избытке, при кипячении)</td><td></td><td colspan="2">Осадок 3
$Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$</td><td colspan="2">Раствор 3
AlO_3^{3-}, ZnO_2^{2-}</td></tr>
<tr><td>Отделение и обнаружение ионов хрома (осадок 3)</td><td>H_2O_2 или Na_2O_2</td><td></td><td>Осадок 4
$Fe(OH)_3$,
H_2MnO_3</td><td>Раствор 4
CrO_4^{2-} (поверочные реакции, см. § 6)</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td>Растворение $Fe(OH)_3$ и H_2MnO_3; обнаружение Mn^{2+} (осадок 4)</td><td>$HNO_3 + H_2O_2$ (при кипячении)</td><td></td><td>Раствор 4а
Fe^{3+}, Mn^{2+}
(поверочные реакции, см. § 7 и 8)</td><td></td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td>Осаждение $Al(OH)_3$ и обнаружение Al^{3+} и Zn^{2+} (раствор 3)</td><td>NH_4Cl (при кипячении)</td><td></td><td></td><td></td><td>Осадок 5
$Al(OH)_3$ (поверочные реакции, см. § 4)</td><td>Раствор 5
$[Zn(NH_3)_6]^{2+}$
(поверочные реакции, см. § 12)</td></tr>
</table>

ведите поверочные реакции на Al^{3+} (см. § 4). Для обнаружения ионов цинка фильтрат, после отделения Al^{3+}, подкислите уксусной кислотой и пропустите сероводород до насыщения. В присутствии ионов цинка выпадает белый осадок ZnS.

Можно провести также ряд других поверочных реакций, как это описано в § 12.

Схема сульфидно-щелочного метода анализа представлена в табл. 16.

Щелочно-пероксидный метод анализа смеси катионов третьей аналитической группы

1. Осаждение гидроокисей, нерастворимых в NaOH. Обработайте при нагревании 10—20 капель раствора смеси катионов III аналитической группы избытком NaOH и H_2O_2. Избыток перекиси водорода разложите путем кипячения смеси (до прекращения выделения кислорода):

Осадок 1	Раствор 1
$Fe(OH)_3$, H_2MnO_3, $Co(OH)_3$, $Ni(OH)_2$	AlO_3^{3-}, CrO_2^{2-}, ZnO_4^{2-}

Буро-красный цвет осадка 1 указывает на присутствие $Fe(OH)_3$, буро-черный — на H_2MnO_3 и $Co(OH)_3$, зеленоватый — на $Ni(OH)_2$.

2. Растворение осадка 1. Осадок 1 отцентрифугируйте, промойте и обработайте несколькими каплями 6 н. раствора азотной кислоты, к которой предварительно добавьте равный объем перекиси водорода. Смесь нагрейте. В результате получается раствор 2:

Раствор 2
Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}

3. Отделение катионов железа и марганца от катионов кобальта и никеля*. Прибавьте к раствору 2 десять капель концентрированного раствора аммиака и 5 капель перекиси водорода. Полученную смесь нагрейте почти до кипения. Выпавший осадок отцентрифугируйте, промойте теплым раствором аммиака в смеси с NH_4Cl:

Осадок 2	Раствор 3
$Fe(OH)_3$, H_2MnO_3	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

В результате катионы III аналитической группы разделяются на три подгруппы:

1) ионы железа и марганца — осадок 2;
2) ионы алюминия, хрома и цинка — раствор 1;
3) ионы кобальта и никеля — раствор 3.

Каждая из полученных подгрупп может быть проанализирована различными способами.

4. Растворение осадка 2 и обнаружение Mn^{2+}. О присутствии ионов марганца в осадке 2 можно судить по черно-бурой окраске, обусловленной присутствием H_2MnO_3. Для большей уверенности осадок 2 растворите в HNO_3, к которой добавлено 1—2 капли H_2O_2; смесь прокипятите до полного разложения оставшейся перекиси водорода (раствор 4).

Добавление перекиси водорода при растворении осадка 2, содержащего соединение марганца(IV), способствует его быстрому растворению в азотной кислоте. Разложение избытка H_2O_2 необходимо для

* Перед проведением этой операции рекомендуется обнаружить Co^{2+} (см. § 10).

Таблица 17. **Схема щелочно-пероксидного метода анализа смеси катионов третьей аналитической группы**

Операции	Реактивы	Катионы Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}			
Осаждение гидроокисей, нерастворимых в NaOH	$NaOH + избыток\ H_2O_2$ (при кипячении до полного разложения избытка H_2O_2)	Осадок 1 **$Fe(OH)_3$. H_2MnO_3, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_3$**		Раствор 1 AlO_3^{3-}, CrO_4^{2-}, ZnO_2^{2-}	
Растворение осадка 1	$HNO_3 + H_2O_2$ (при нагревании)	Раствор 2 Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}			
Отделение катионов железа и марганца от катионов никеля и кобальта (раствор 2)	$NH_3 + H_2O_2$	Осадок 2 $Fe(OH)_3$, H_2MnO_3	Раствор 3 $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$		
Растворение осадка 2 и обнаружение Mn^{2+}	$HNO_3 + H_2O_2$ (при кипячении)	Раствор 4 Fe^{3+}, Mn^{2+} (поверочные реакции, см. § 7 и 8)			
Обнаружение Ni^{2+} (а) и Co^{2+} (б) в растворе 3	а) Диметилглиоксим, б) $CH_3COOH + KNO_2$ (при кипячении)		а) Осадок 3 Диметилглиоксимат никеля б) Осадок 4 **$K_3[Co(NO_2)_6]$**		
Разложение алюмината, хромата и цинката (раствор 1)	HCl, 2 н. раствор			Раствор 5 Al^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$, Zn^{2+}	
Отделение и обнаружение Al^{3+} (раствор 5)	$NH_3 + NH_4Cl$ (при кипячении)			Осадок 5 **$Al(OH)_3$** (поверочные реакции, см. § 4)	Раствор 6 $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, CrO_4^{2-}
Обнаружение Zn^{2+} и CrO_4^{2-} (раствор 6) Вариант 1 Отделение Zn^{++}	Na_2CO_3 (при кипячении)			Осадок 6 **$Zn_2(OH)_2CO_3$** (поверочные реакции, см. § 12)	Раствор 7 CrO_4^{2-} (поверочные реакции, см. § 6)
Вариант 2 Отделение CrO_4^{2-}	$CH_3COOH + BaCl_2$ (при нагревании)			Раствор 8 Zn^{2+} (поверочные реакции, см. § 12)	Осадок 7 **$BaCrO_4$** (поверочные реакции, см. § 6)

Таблица 18. **Систематический ход анализа смеси катионов третьей группы в присутствии ионов UO_2^{2+}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Be^{2+}**

Операции	Реактивы	Катионы							
Окисление Fe^{2+} в Fe^{3+}	Концентрированная HNO_3	UO_2^{2+}	Fe^{3+}	Ti^{IV}	Zr^{IV}	Al^{3+}	Be^{2+}	Cr^{3+}	Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}
Осаждение гидроокисей, нерастворимых в избытке NH_3 и NH_4Cl	$NH_4Cl + NH_3$ (при нагревании)	Осадок 1							
		$UO_2(OH)_2$ или $(NH_4)_2U_2O_7$	**$Fe(OH)_3$**	**$Ti(OH)_4$**	**$Zr(OH)_4$ ****	**$Al(OH)_3$**	**$Be(OH)_2$**	**$Cr(OH)_3$**	Раствор 1 $Co(NH_3)_6^{2+}$, $Ni(NH_3)_6^{2+}$, $Zn(NH_3)_6^{2+}$, Mn^{2+} подкисляют HNO_3 и анализируют обычным способом
Отделение ионов алюминия, бериллия и хрома (осадок 1)	$H_2O + Na_2O_2$ или $NaOH + H_2O_2$ (при кипячении)	Осадок 2				Раствор 2			
		$UO_2(OH)_2$ или $Na_2U_2O_7$	$Fe(OH)_3$	$Ti(OH)_4$	$Zr(OH)_4$	AlO_3^{3-}	BeO_2^{2-}	CrO_4^{2-}	
Отделение ионов урана (осадок 2)	$(NH_4)_2CO_3$ (при кипячении)	Раствор 3	Осадок 3						
		$(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$	$Fe(OH)_3$	$Ti(OH)_4$	$Zr(OH)_4$ **				
Подкисление раствора 3	CH_3COOH	Раствор 4 UO_2^{2+}							
Обнаружение UO_2^{2+} в растворе 4	Арсеназо (см. § 14)	Фиолетовая окраска							
Растворение осадка 3	2 н. H_2SO_4		Раствор 5						
			Fe^{3+}	Ti^{IV}	Zr^{IV}				

Обнаружение Fe^{3+} в отдельной порции раствора 5	KSCN		**$Fe(SCN)_3$** (кроваво-красное окрашивание)							
Обнаружение Ti^{IV} в отдельной порции раствора 5	$H_3PO_4 + H_2O_2$			$H_2[(TiO_2)(SO_4)_2]$ (желто-оранжевый)						
Обнаружение Zr^{IV} в отдельной порции раствора 5	$H_2O_2 +$ $+ (NH_4)_2HPO_4$				$Zr(HPO_4)_2$ [4*]					
Подкисление раствора 2	H_2SO_4					Раствор 6				
						Al^{3+}	Be^{2+}	$Cr_2O_7^{2-}$		
Осаждение $Al(OH)_3$ и $Be(OH)_2$ из раствора 6	NH_3					Осадок 4		Раствор 7 **CrO_4^{2-}** (поверочные реакции, см. § 6)		
						$Al(OH)_3$	$Be(OH)_2$			
Растворение $Be(OH)_2$ (осадок 4)	NH_4HCO_3 (при кипячении) [5*]					Осадок 5 **$Al(OH)_3$** (см. § 4)	Раствор 8 Комплексная соль бериллия			
Разложение бериллиевой соли (раствор 8) [6*]	H_2SO_4 (при кипячении)						Раствор 9 Be^{2+} (поверочные реакции, см. § 3)			

* Предварительно следует провести испытание в отдельных пробах на присутствие Fe^{2+} и Fe^{3+}.

** $Zr(OH)_4$, осажденный на холоду, отличается повышенной растворимостью в воде, а осажденный при нагревании не растворяется даже в разбавленных кислотах.

3* $Zr(OH)_4$ не растворяется в $(NH_4)_2CO_3$ при кипячении.

4* Очень хорошим методом отделения ионов циркония от многих других ионов является кипячение анализируемой смеси с раствором ацетата натрия при pH=5,3 (см. § 2).

5* Отделение ионов бериллия от алюминия посредством $(NH_4)_2CO_3$ не является полным. Рекомендуется кипячение гидроокисей алюминия и бериллия в 1 *М* растворе $(NH_4)HCO_3$ При этих условиях $Al(OH)_3$ остается в осадке, а комплексная соль бериллия количественно переходит в раствор.

6* Ионы уранила, титана, циркония и бериллия можно обнаружить, применив другие реакции: Be^{2+} (см. § 3), Ti^{IV} (см. § 5), Zr^{IV} (см. § 13), UO_2^{2+} (см. § 14, а также § 19).

успешного проведения поверочной реакции на марганец. Ионы марганца обнаруживают окислением Mn^{2+} до MnO_4^- при помощи PbO_2 (см. § 7).

О присутствии железа известно уже из предварительных испытаний.

5. Обнаружение Ni^{2+} и Co^{2+}. К капле раствора 3 прибавьте 1—2 капли реактива Чугаева (см. § 11). В присутствии Ni^{2+} образуется красный осадок (осадок 3). Другую порцию раствора подкислите уксусной кислотой. К части полученного раствора добавьте 3—5 капель 6 н. раствора KNO_2. В присутствии ионов кобальта выпадает желтый осадок (осадок 4, см. § 10). С другой частью раствора можно проделать реакцию с роданидом аммония (см. § 10).

6. Разложение алюмината, хромата и цинката. Подкислите раствор 1 хлористоводородной кислотой. При этом алюминат и цинкат разлагаются с образованием Al^{3+} и Zn^{2+}, а хромат превращается в бихромат (раствор 5).

7. Отделение и обнаружение Al^{3+}. Прибавьте к раствору 5 равный объем NH_4OH и NH_4Cl и упарьте смесь. В осадок 5 переходит $Al(OH)_3$. Осадок 5 отделите центрифугированием и проделайте поверочные реакции на ионы алюминия (см. § 4).

8. Обнаружение Zn^{2+} и CrO_4^{2-}. После отделения Al^{3+} в растворе (раствор 6) остаются $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ и CrO_4^{2-}. Анализ этой смеси можно выполнить двумя способами.

Способ 1. *Отделение* Zn^{2+}. Прокипятите раствор 6 с концентрированным раствором Na_2CO_3 до полного удаления NH_3. При этом выпадает белый осадок (осадок 6) оксикарбоната цинка. Осадок 6 отфильтруйте и проделайте поверочные реакции на ионы цинка (см. § 12).

Наличие CrO_4^{2-} в растворе 6 устанавливают по желтой окраске; можно провести одну из характерных реакций на хромат-ион (см. § 6).

Способ 2. *Отделение* CrO_4^{2-}. Подкислите раствор 6 разбавленной уксусной кислотой и прибавьте к нему раствор $BaCl_2$. Выпадает желтый осадок (осадок 7) $BaCrO_4$. Осадок 7 отцентрифугируйте, а в растворе 8 проверьте наличие Zn^{++} осаждением ZnS сероводородом из уксуснокислой среды или при помощи одной из характерных реакций на ионы цинка (см. § 12).

Схема щелочно-пероксидного метода систематического хода анализа представлена в табл. 17.

Систематический ход анализа смеси катионов третьей группы в присутствии UO_2^{2+}-, Ti^{IV}-, Zr^{IV}- и Be^{2+}-ионов (Аммиачный метод)

В присутствии UO_2^{2+}-, Ti^{IV}-, Zr^{IV}- и Be^{2+}-ионов анализ смеси катионов III группы несколько усложняется. Соответствующая схема систематического хода анализа представлена в табл. 18.

§ 21. Систематический ход анализа смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп

Анализ смеси катионов I, II и III аналитических групп может быть проведен различными способами.

Предварительные испытания. Прежде чем приступить к выполнению выбранного систематического хода анализа, необходимо проделать предварительные испытания с отдельными небольшими пробами анализируемого раствора.

Обнаружение NH_4^+. Обнаружение NH_4^+ проведите при помощи NaOH (см. гл. IV, § 3).

Обнаружение Fe^{3+}. Присутствие Fe^{3+} в исследуемом растворе легко установить по образованию темно-синего осадка берлинской лазури или по образованию роданида железа, окрашенного в красный цвет (см. § 8).

Обнаружение Fe^{2+}. Присутствие Fe^{2+} в анализируемом растворе можно установить по образованию темно-синего осадка турнбулевой сини (см. § 9).

Ход анализа

1. Осаждение сульфидов и гидроокисей катионов III группы и отделение их от катионов I и II групп. Отберите для анализа 1 мл исследуемого раствора, прибавьте к нему несколько капель хлористоводородной кислоты до кислой реакции и 5 капель концентрированного раствора NH_4Cl. Смесь нагрейте почти до кипения. Затем по каплям добавьте 10 капель группового реактива сульфида аммония и несколько капель раствора аммиака до pH = 9—9,2. Опять нагрейте раствор и, если не достигнута полнота осаждения, прилейте дополнительно 3—5 капель раствора $(NH_4)_2S$.

Достигнув полноты осаждения, нагрейте на водяной бане до 65—70 °С и оставьте на 30 мин, а затем осадок отделите центрифугированием:

Осадок 1	Раствор 1
$Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, Fe_2S_3, FeS, NiS, CoS, MnS, ZnS, (S)	Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+, NH_4^+ (S^{2-})

2. Анализ смеси катионов I и II групп. Раствор 1 немедленно подкислите уксусной кислотой и прокипятите под тягой до полного удаления H_2S. Из оставшегося раствора центрифугированием удалите серу. Центрифугат исследуйте, как указано при анализе катионов I и II групп (см. гл. V, § 7).

3. Растворение осадка сульфидов и гидроокисей. Осадок 1 промойте 2—3 раза водой, содержащей NH_3, NH_4Cl и $(NH_4)_2S$, и переведите его в раствор по одному из предлагаемых способов.

Способ 1. Обработайте осадок 1 при нагревании пятикратным по объему количеством 1 н. хлористоводородной кислоты и далее исследуйте, как описано в сульфидно-щелочном методе анализа катионов III группы (см. § 20).

Способы 2 и 3. Растворите осадок 1 при нагревании в смеси 2 н. раствора HCl и H_2O_2 или в 6 н. азотной кислоте и далее исследуйте, как описано в щелочно-пероксидном методе анализа катионов III группы (см. § 20).

§ 22. Систематический ход анализа смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп в присутствии PO_4^{3-}-ионов

Обычный систематический ход анализа смеси катионов I, II и III групп сильно усложняется в присутствии $C_2O_4^{2-}$ и PO_4^{3-} (и некоторых других). Эти анионы в нейтральной или щелочной средах образуют малорастворимые соединения с катионами I и II аналитических групп. Поэтому, например, в случае попытки отделения катионов III группы

от катионов I и II групп при помощи $(NH_4)_2S$ в слабощелочной среде, в осадок выпадут наряду с сульфидами и гидроокисями катионов III группы также и соответствующие осадки катионов I и II групп (например, $MgNH_4PO_4$, CaC_2O_4 и др.). В таких случаях ход анализа должен отличаться от описанного в предыдущем параграфе.

Реакции обнаружения анионов описаны далее, здесь мы рассмотрим только одну реакцию на PO_4^{3-}, которую проводят в отдельной пробе с $(NH_4)_2MoO_4$.

Обнаружение фосфатов. Поместите 2—3 капли испытуемого раствора в маленький тигель или фарфоровую чашку, прибавьте к нему 2—3 капли концентрированной HNO_3 и выпарьте смесь под тягой досуха. При этом из смеси удаляется HCl, мешающая обнаружению фосфатов при помощи $(NH_4)_2MoO_4$. К сухому остатку прибавьте 2—3 капли HNO_3, 2—3 капли NH_4NO_3 и 3—5 капель азотнокислого раствора $(NH_4)_2MoO_4$. В присутствии фосфат-ионов при достаточно высокой их концентрации уже на холоду появляется желтый кристаллический осадок фосфоромолибдата аммония.

Если осадок не выпадает на холоду, то смесь нагрейте:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \longrightarrow \downarrow\mathbf{(NH_4)_3H_4P(Mo_2O_7)_6} + 21NH_4NO_3 + 10H_2O$$

Способы удаления фосфат-ионов. В присутствии PO_4^{3-} при действии $(NH_4)_2S$ на смесь катионов I, II и III групп в осадке сульфидов и гидроокисей катионов III группы могут оказаться и фосфаты, образованные катионами II группы и магнием. Поэтому PO_4^{3-} предварительно удаляют из раствора, действуя:

1) молибдатом аммония, 2) метаоловянной кислотой, 3) хлоридом железа(III) или 4) нитратом циркония. Указанные реактивы образуют с PO_4^{3-} нерастворимые осадки.

Фосфат-ионы можно удалить из раствора также с помощью ионообменных смол (см. гл. III, § 10).

Удаление PO_4^{3-} с помощью молибдата аммония. Этот способ в качественном анализе применяют редко, так как впоследствии приходится удалять из анализируемого раствора избыток ионов молибдата.

Удаление PO_4^{3-} с помощью метаоловянной кислоты. Это отделение, основанное на адсорбции PO_4^{3-} при коагуляции золя H_2SnO_3, хотя и применяют, но оно не может быть рекомендовано, так как процесс этот очень длительный.

Удаление PO_4^{3-} с помощью хлорида железа(III). Отделение фосфат-ионов в виде фосфата железа(III) с помощью $FeCl_3$ также имеет ряд недостатков и сложно в выполнении. При избытке $FeCl_3$ фосфат железа(III) заметно растворяется. Этого можно избежать, если осаждение вести при кипячении в присутствии ацетата натрия.

Избыточные ионы железа в присутствии ацетата натрия образуют комплексное соединение $Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_3$, которое при кипячении в воде гидролизуется, и в осадок выпадает основной ацетат железа(III):

$$Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_3 + 3HOH \rightleftarrows \downarrow\mathbf{3Fe(OH)_2CH_3COO} + 3CH_3COOH$$

Казалось бы, благодаря этому можно очень легко кипячением выделить в осадок вместе с фосфатом железа и избыток прибавленных ионов железа. Однако это не всегда удается. Так, в присутствии оксикислот и многоатомных спиртов указанное комплексное соединение не разрушается при кипячении с водой. Поэтому в таких случаях прежде

всего необходимо разрушить оксикислоты кипячением анализируемого раствора с концентрированной азотной кислотой в фарфоровой чашке с последующим выпариванием азотнокислого раствора и прокаливанием сухого остатка. Остаток растворяют затем в хлористоводородной или азотной кислоте.

Описываемый метод отделения PO_4^{3-} осложняется еще и тем, что, согласно схеме хода анализа, перед добавлением к раствору осадителя ($FeCl_3$) приходится предварительно отделять ионы кобальта и никеля при помощи $(NH_4)_2S$, а затем удалять избыток $(NH_4)_2S$. Последняя операция нередко приводит к потере катионов II аналитической группы, так как S^{2-} очень легко (даже под влиянием кислорода воздуха) окисляются в SO_4^{2-}, который образует с Ba^{2+}, Sr^{2+} и Ca^{2+} осадки сульфатов. Кроме того, вместе с $(NH_4)_2S$ в раствор вводится CO_3^{2-} (примесь), и катионы II аналитической группы образуют осадок карбонатов.

Удаление PO_4^{3-} с помощью нитрата циркония. Удаление PO_4^{3-} в виде $Zr(HPO_4)_2$ основано на нерастворимости последнего в 0,3 н. растворе HCl.

К раствору, содержащему катионы трех групп, прибавляют хлорид аммония, нитрат циркония и водный раствор аммиака до щелочной реакции. Полученную смесь в течение нескольких минут нагревают на кипящей водяной бане для образования $Zr_3(PO_4)_4$. Избыток ионов циркония выпадает в виде $Zr(OH)_4$, а катионы III группы образуют осадок гидроокисей. Затем к смеси приливают 6 н. раствор HCl до кислой реакции (pH = 3) и нагревают до полного растворения гидроокисей. При этом $Zr(OH)_4$ превращается в метациркониевую кислоту H_2ZrO_3, а $Zr_3(PO_4)_4$ — в $Zr(HPO_4)_2$.

Осадок отделяют на центрифуге, и раствор испытывают на полноту отделения PO_4^{3-}. Раствор, свободный от PO_4^{3-} используют для обнаружения катионов I, II и III аналитических групп. В растворе остаются небольшие количества ионов циркония (IV), которые в случае необходимости отделяют.

Как видно из описания, и этот метод удаления PO_4^{3-} требует выполнения дополнительных операций.

Отделение PO_4^{3-}-ионов от катионов I, II, III групп методом ионообменной хроматографии. Метод основан на пропускании исследуемого раствора, содержащего смесь катионов и анионов, через колонку, заполненную катионитом в Н-форме. При этом катионы поглощаются катионитом, а анионы (в том числе и PO_4^{3-}) остаются в растворе в виде соответствующих кислот.

Поглощение катионов катионитом происходит вследствие обменной реакции, протекающей между катионами раствора и ионами водорода активных групп катионита. Поглощенные катионы извлекают из катионита разбавленной хлористоводородной кислотой. Получаемый при этом солянокислый раствор, свободный от PO_4^{3-}, содержит все катионы и может быть проанализирован обычным методом.

Для проведения анализа 3—5 мл исследуемого раствора, содержащего катионы I, II, III групп и фосфат-ионы, помещают в маленький химический стакан, добавляют по каплям 2 н. раствор HCl до полного растворения осадка фосфатов (избыток кислоты вреден). Полученный раствор разбавляют трехкратным объемом дистиллированной воды и пропускают через колонку, заполненную катионитом в Н-форме. Затем катионит промывают дистиллированной водой для удаления PO_4^{3-}.

Окончание промывания устанавливают по отрицательной реакции фильтрата на PO_4^{3-} с молибденовой жидкостью. Катионит, свободный от всех анионов, обрабатывают 50 мл 2 н. раствора соляной кислоты. Кислый фильтрат, содержащий катионы I, II и III групп, собирают в коническую колбу вместимостью 50 мл. Затем фильтрат переносят в фарфоровую чашку, выпаривают до малого объема и анализируют обычным способом.

Аммиачно-фосфатный метод анализа смеси катионов I, II и III групп

Известны и другие способы анализа смеси катионов первых трех групп в присутствии фосфат-ионов, причем фосфат-ионы не удаляют из смеси, а напротив, прибавляют к ней $(NH_4)_2HPO_4$ для отделения ряда катионов.

Ниже описывается метод анализа, разработанный нами в МХТИ им. Д. И. Менделеева.

Предварительные испытания. При помощи известных аналитических реакций установите присутствие NH_4^+, Fe^{2+} и Fe^{3+}. Если в растворе находятся Fe^{2+}, то анализируемую смесь прокипятите с 2—3 каплями концентрированной HNO_3 до полного окисления Fe^{2+} в Fe^{3+}. Если ионы железа отсутствуют, то к анализируемой смеси предварительно добавьте 5 капель раствора, содержащего Fe^{3+}, для лучшего соосаждения в дальнейшем вместе с $FePO_4$ и фосфата хрома.

1. **Осаждение фосфатов, нерастворимых в аммиаке.** Анализируемую смесь медленно (по каплям) при непрерывном перемешивании прилейте к 1 мл 25%-ного водного раствора NH_3 и добавьте туда в избытке раствор $(NH_4)_2HPO_4$. При этом выпадает осадок фосфатов:

Осадок 1	Раствор 1
$FePO_4$, $AlPO_4$, $CrPO_4$, $NnNH_4PO_4$, $Ba_3(PO_4)_2$, $Sr_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, $MgNH_4PO_4$	$[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, K^+, Na^+, NH_4^+

2. **Растворение фосфатов в уксусной кислоте.** Осадок 1 отделите, тщательно промойте аммиаком и в фарфоровой чашке обработайте при нагревании уксусной кислотой. При этом растворяются фосфаты, образованные катионами II аналитической группы, и фосфаты марганца и магния:

Осадок 2	Раствор 2
$FePO_4$, $AlPO_4$, $CrPO_4$	Mn^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}

3. **Растворение фосфатов в едком натре.** К осадку 2 добавьте раствор едкого натра, при этом растворяются фосфаты алюминия и хрома

Осадок 3	Раствор 3
$FePO_4$ (не анализируют)	AlO_3^{3-}, CrO_3^{3-} (анализируют обычными методами)

4. **Отделение Mn^{2+}-ионов.** К раствору 2 добавьте 5 капель концентрированной HNO_3 и несколько кристаллов $KBrO_3$; смесь нагрейте. Ионы марганца окисляются, и выпадает черно-бурый осадок 4:

Осадок 4	Раствор 4
MnO_2 (или H_2MnO_3)	Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}

Таблица 19. **Схема аммиачно-фосфатного метода анализа катионов первой, второй и третьей аналитических групп**

(Предварительно устанавливают присутствие NH_4^+, Fe^{2+} и Fe^{3+}, а затем Fe^{2+} окисляют в Fe^{3+} концентрированной HNO_3. Если Fe^{2+} или Fe^{3+} отсутствуют, то к анализируемой смеси добавляют несколько капель раствора $FeCl_3$)

Операции	Реактивы	Катионы Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, K^+, Na^+, NH_4^+					
Осаждение фосфатов, нерастворимых в аммиаке	NH_3 $(NH_4)_2HPO_4$	Осадок 1 **$FePO_4$, $AlPO_4$, $CrPO_4$, $MnNH_4PO_4$, $Ba_3(PO_4)_2$, $Sr_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, $MgNH_4PO_4$**				Раствор 1 $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6^{2+}]K^+$, Na^+, NH_4^+	
Растворение фосфатов в уксусной кислоте (осадок 1)	CH_3COOH (при нагревании)	Осадок 2 **$FePO_4$, $AlPO_4$, $CrPO_4$**		Раствор 2 Mn^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}			
Растворение фосфатов в едком натре (осадок 2)	NaOH	Осадок 3 $FePO_4$ (не анализируют)	Раствор 3 Na_3AlO_3 Na_3CrO_3 (анализируют обычными способами)				
Отделение Mn^{++}-ионов (раствор 2)	$KBrO_3 + HNO_3$ (при кипячении)			Осадок 4 **MnO_2** (поверочные реакции, см. § 7)	Раствор 4 Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} (анализируют по варианту 1, см. гл. V, § 8)		
Осаждение сульфидов Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+} (раствор 1)	$(NH_4)_2S$					Осадок 5 **ZnS, CoS, NiS** (анализируют обычными способами)	Раствор 5 K^+, Na^+, NH_4^+ (анализируют обычными способами)

Отделите осадок MnO_2 центрифугированием и проделайте поверочные реакции на марганец (§ 7). Раствор 4 проанализируйте обычными способами (см. гл. V, § 8).

5. Осаждение сульфидов никеля, кобальта и цинка. К раствору 1 добавьте $(NH_4)_2S$. Смесь нагрейте на водяной бане до 65—70 °С и оставьте приблизительно на 30 мин. Выпавший осадок, содержащий ZnS, CoS и NiS, анализируют, как описано при анализе катионов III группы. В раствор переходят катионы I группы, которые анализируют обычным способом, предварительно подкислив раствор уксусной кислотой и прокипятив под тягой до полного удаления H_2S.

В табл. 19 представлена схема анализа смеси катионов I, II и III аналитических групп по этому способу.

§ 23. Исследовательская работа. Идентификация неизвестных индивидуальных соединений, образованных катионами третьей аналитической группы с ограниченным числом анионов (PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, S^{2-}, Cl^-, NO_3^-, OH^-)

Пример. Для анализа дано кристаллическое вещество оранжево-желтого цвета. Требуется определить его эмпирическую формулу.

Предварительные испытания. 1. *Окрашивание пламени.* Испытуемое вещество не дает характерного окрашивания бесцветного пламени горелки. Следовательно, исключается возможность содержания солей натрия, калия, стронция, кальция, бария.

2. *Нагревание в калильной трубке.* При нагревании в калильной трубке вещество частично подвергается деструкции (разложению), пахнет аммиаком. Капелек воды на холодных стенках трубки не образуется. Следовательно, вещество может быть солью аммония или в его состав входит аммиак. Отсутствие выделения паров воды указывает на то, что в исходном веществе нет кристаллизационной или конституционной воды. Вещество, по-видимому, не относится к числу органических соединений (не выделяется вода, углерод, двуокись углерода), не является кислотой, кислой или основной солью и гидроокисью, разлагаемыми при нагревании с образованием воды.

3. *Действие серной кислоты.* При действии разбавленной серной кислоты каких-либо изменений не наблюдается. Следовательно, анализируемое вещество не является карбонатом, сульфидом или другим соединением, которые легко разлагаются кислотами.

При действии концентрированной серной кислоты выделяется хлористый водород и из раствора выпадает желтый осадок. Поэтому можно допустить, что данное вещество является солью хлористоводородной кислоты.

4. *Растворение вещества.* Испытуемое соединение растворимо в воде с образованием раствора желтого цвета. Следовательно, оно не относится к числу нерастворимых в воде (фосфатов, карбонатов, сульфидов, гидроокисей и т. п.).

5. *Определение* pH *раствора.* Раствор испытуемой соли обнаруживает на лакмус нейтральную реакцию, но более чувствительными приемами удается установить, что реакция среды слабокислая, $pH < 7$. Из этого можно заключить, что в растворе данного вещества нет свободного аммиака, обнаруживаемого при нагревании его в калильной трубке.

6. *Обнаружение окислителей и восстановителей.* В отдельной пробе проводят реакцию на присутствие окислителей с помощью

$H_2SO_4 + KI$. Иод выделяется, что свидетельствует о наличии окислителей.

В другой пробе проводят реакцию на присутствие восстановителей посредством $H_2SO_4 + KMnO_4$. Как и следовало ожидать (см. п. 3), перманганат калия обесцвечивается — имеются восстановители, к числу которых относятся Cl^--ионы, обнаруженные ранее.

Систематический ход анализа. 1. *Обнаружение катионов.* а) В отдельной пробе обнаруживают NH_4^+-ионы. При действии щелочи на исследуемое вещество при комнатной температуре выделения аммиака не наблюдается; при кипячении — аммиак обнаруживается. Отсутствие возгона аммонийных солей при прокаливании в калильной трубке дает повод думать, что аммиак выделяется за счет разложения аммиаката. При этом цвет вещества меняется и в осадок выделяется черно-бурое вещество. Это означает, что осадок может представлять собой MnO_2, Co_2O_3, Ni_2O_3 или соответствующие им гидроокиси $Mn(OH)_4$, $Co(OH)_3$, $Ni(OH)_3$ — соединения черного цвета. Сульфиды присутствовать не могут, так как выделение сероводорода при действии серной кислоты не наблюдалось.

б) В отдельной пробе обнаруживают железо(III) при помощи $K_4Fe(CN)_6$; синий осадок берлинской лазури не выпадает, следовательно, Fe^{3+}-ионы отсутствуют.

в) В другой отдельной пробе проводят реакцию на железо(II) при помощи $K_3[Fe(CN)_6]$; осадок турнбулевой сини не образуется; следовательно, Fe^{2+}-ионы отсутствуют.

г) Проделывают частные реакции на катионы III группы. Известные реакции образования гидроокисей, карбонатов, оксикарбонатов, фосфатов дают отрицательные результаты, что указывает на вероятность того, что искомые катионы находятся в растворе в виде комплексных ионов и, возможно в виде аммиаката (выделение аммиака, см. выше). Такими комплексными ионами могут быть $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{3+}$. Но по цвету исходного соединения это, по-видимому аммиакат кобальта(III) — желтого цвета, обладающий высокими окислительными свойствами.

Для идентификации ионов кобальта: а) предполагаемый аммиакат кобальта разлагают кипячением с едким натром, б) выделившийся черный осадок отделяют центрифугированием, промывают дистиллированной водой и растворяют при нагревании в хлористоводородной кислоте. Щелочной раствор над осадком сохраняют для обнаружения анионов. С отдельными порциями полученного солянокислого раствора проводят специфические реакции на Co^{2+}-ионы. Положительные реакции с нитритом калия: в) в присутствии ацетата натрия в уксуснокислой среде — образование желтого кристаллического осадка $K_3[Co(NO_2)_6]$, г) с роданидом аммония — появление синего окрашивания свидетельствует о наличии ионов кобальта.

Уравнения протекающих при этом реакций можно представить следующим образом:

$$2[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 6NaOH \xrightarrow{t} \underset{\text{черно-бурый}}{\downarrow 2Co(OH)_3} + 12NH_3\uparrow + 6NaCl \qquad (а)$$

$$2Co(OH)_3 + 6HCl \longrightarrow 2CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 3H_2O \qquad (б)$$

$$CoCl_2 + 7KNO_2 + 2CH_3COOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \underset{\text{желтый}}{\downarrow K_3[Co(NO_2)_6]} + NO\uparrow + 2CH_3COOK + 2KCl + H_2O \qquad (в)$$

$$CoCl_2 + 4NH_4SCN \rightleftarrows \underset{\text{синий}}{(NH_4)_2[Co(SCN)_4]} + 2NH_4Cl \qquad (г)$$

2. *Обнаружение анионов.* Оставшийся щелочной раствор после отделения бурого осадка $Co(OH)_3$ используют для обнаружения анионов. Отдельную порцию раствора нейтрализуют уксусной кислотой, приливают раствор $BaCl_2$ — нет осадка. Следовательно, отсутствуют анионы II группы. Другую порцию раствора подкисляют азотной кислотой и приливают раствор $AgNO_3$ — образуется белый творожистый осадок, свидетельствующий о наличии Cl^--ионов.

Выводы. Анализируемый продукт представляет собой типичное соединение многочисленной группы аммиакатов $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

Действительно, указанное соединение отличается кристаллической структурой и оранжево-желтой окраской, растворимо в воде; водный раствор, несмотря на наличие в молекуле аммиака, не пахнет аммиаком и обнаруживает слабокислую реакцию.

Аммиак выделяется лишь при кипячении с NaOH, при этом выпадает черный осадок $Co(OH)_3$. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ разлагается концентрированной серной кислотой с образованием HCl и осадка желтой соли, в состав которой входят сульфат-ионы и комплексные ионы $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, отличающиеся высокой устойчивостью. Образование новой малорастворимой соли обусловливается взаимодействием ионов большого и примерно равного объема:

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{желтый}}{\downarrow[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3} + 6HCl\uparrow$$

С $AgNO_3$ образуется осадок AgCl

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 3AgNO_3 \longrightarrow \downarrow 3AgCl + [Co(NH_3)]_6(NO_3)_3$$

Существенным доказательством правильности сделанного заключения служит тот факт, что анализируемое соединение является и окислителем — $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и восстановителем — Cl^-.

Глава VII

ЧЕТВЕРТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ: Hg^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Pd^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{IV}, As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Au^{3+}, Ge^{IV}, Re^{IV}, Ir^{IV}, Pt^{IV}

§ 1. Характеристика четвертой аналитической группы катионов

В отличие от катионов I, II и III аналитических групп все остальные катионы осаждаются сероводородом в хлористоводородной среде при pH = 0,5 ($[H^+] = 3 \cdot 10^{-1}$ моль/л) в виде сульфидов и сернистых соединений (тиоангидридов).

Осаждаемые сероводородом катионы четко делятся на три подгруппы:

1-я подгруппа: Hg^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Pd^{2+}.

Сульфиды катионов этой подгруппы осаждаются не только в хлористоводородной, но также и в нейтральной, и в щелочной средах при действии H_2S, $(NH_4)_2S$ или $(NH_4)_2S_2$. Следовательно, *сульфиды, образованные катионами 1-й подгруппы IV группы, нерастворимы в сульфиде и полисульфиде аммония и в щелочах.*

2-я подгруппа Sn^{2+}, Sn^{IV}, As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Au^{3+}, Ge^{IV}, Re^{IV}, Ir^{IV}, Pt^{IV}.

Сернистые соединения ионов 2-й подгруппы (подгруппы мышьяка) IV группы растворяются в полисульфиде аммония. Это отличает ионы 2-й подгруппы от катионов 1-й подгруппы, сульфиды которых нерастворимы в полисульфиде аммония.

3-я подгруппа: Ag^+, $[Hg_2]^{2+}$, Pb^{2+}, Cu^+, Au^+, Tl^+.

Катионы этой подгруппы осаждаются также хлористоводородной кислотой в виде хлоридов AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, CuCl, AuCl, TlCl.

Ввиду некоторого сходства свойств катионов 1-й и 3-й подгрупп очень часто эти катионы, осаждаемые сероводородом в хлористоводородной среде в виде сульфидов, нерастворимых в полисульфиде аммония, объединяют в одну общую аналитическую группу под номером IV, а 2-ю подгруппу (*подгруппу мышьяка*) выделяют в самостоятельную группу под номером V.

Нередко 1-ю и 2-ю подгруппы катионов, не осаждаемых хлористоводородной кислотой в виде хлоридов, также объединяют в одну общую группу под номером IV, а 3-ю подгруппу катионов, осаждаемых хлористоводородной кислотой в виде хлоридов, выделяют в самостоятельную аналитическую группу под номером V и называют *группой хлористоводородной кислоты или группой серебра.*

Вынесение подгруппы хлористоводородной кислоты в самостоятельную группу имеет ряд преимуществ. Эти катионы объединяются в одну группу на основании общего им свойства осаждаться хлористоводородной кислотой. Хлористоводородная кислота является первым реактивом, прибавляемым к анализируемому раствору при систематическом анализе всех катионов. При этом катионы группы серебра выпадают в осадок в виде хлоридов и могут быть отделены от катионов всех других

групп. При последующем действии сероводорода катионы 1-й и 2-й подгрупп оказываются осажденными вместе в виде сульфидов и сернистых соединений, т. е. попадают в одну группу. Дальнейшее их деление основано на растворимости сернистых соединений в полисульфиде аммония.

Вот почему подгруппа хлористоводородной кислоты рассматривается нами как самостоятельная группа под номером V, а все остальные катионы, осаждаемые в хлористоводородной среде сероводородом, как катионы IV аналитической группы.

Большинство соединений катионов IV группы малорастворимо в воде. Окрашенными соединениями являются хроматы, бихроматы, манганаты, перманганаты, гексанитрокобальтаты(III). Соли меди(II) окрашены в зеленый или синий цвет; в различные цвета окрашены также гидроокиси и сульфиды катионов IV группы (см. ниже).

Все катионы IV группы, за исключением Cd^{2+}, неустойчивы по отношению к восстановителям, а катионы низших степеней окисления окисляются при действии сильных окислителей.

В реакциях окисления — восстановления ионы ртути, платины, золота, меди, мышьяка и висмута проявляют себя как окислители. В процессе выполнения аналитических операций они восстанавливаются в присутствии восстановителей до соединений низших степеней окисления или до элементного состояния.

Все элементы, образующие ионы 2-й подгруппы IV аналитической группы, обладают переменной валентностью и в состоянии высшей валентности проявляют ряд свойств, присущих неметаллам. Иногда к этой же группе относят ионы элементов: V^{V}, Mo^{VI}, W^{VI}, Se^{IV} и Te^{IV}, рассматриваемые нами в разделе «Анионы».

Особенно ярко неметаллические свойства проявляются у мышьяка. Из соединений мышьяка чаще всего приходится использовать соли мышьяковистой (арсениты) и мышьяковой (арсенаты) кислот, причем в растворе мышьяк находится в виде анионов AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-}.

В отличие от сульфидов катионов 1-й подгруппы IV аналитической группы, также осаждаемых в кислой среде (при pH = 0,5), сернистые соединения ионов 2-й подгруппы IV группы (кроме SnS) в химическом отношении проявляют большое сходство с ангидридами и растворяются в $(NH_4)_2S_2$, $(NH_4)_2S$ и NaOH. Поэтому в отличие от сульфидов их называют сернистыми соединениями или *тиоангидридами.* Тиоангидриды, растворяясь в щелочах и сульфидах щелочных металлов и аммония, образуют так называемые *тиосоли*, т. е. соли *тиокислот.* Тиокислоты являются как бы кислородными кислотами, в которых атомы кислорода заменены атомами серы. Например, As_2O_5 — ангидрид; As_2S_5 — тиоангидрид; H_3AsO_4 — мышьяковая кислота; H_3AsS_4 — тиомышьяковая кислота; Na_3AsS_4 — натриевая соль тиомышьяковой кислоты, или тиоарсенат натрия. Таким образом, пользуясь различными химическими свойствами тиоангидридов и сульфидов, проявляемыми по отношению к действию щелочей и сульфидов щелочных металлов и аммония, можно успешно отделять катионы 1-й подгруппы IV группы от катионов 2-й подгруппы.

Это достигается двумя способами:

1. Осаждением сероводородом сульфидов и тиоангидридов катионов IV группы в кислой среде (pH = 0,5) с последующим растворением тиоангидридов в полисульфиде аммония $(NH_4)_2S_2$.

Рекомендуется растворять тиоангидриды в смеси $(NH_4)_2S_2$ + + $(NH_4)_2S$. При этом Sn^{2+} переходит в Sn^{IV} и образует анион SnS_3^{2-}.

2. Осаждением сульфидов катионов 1-й подгруппы IV группы в щелочном растворе сероводородом или сульфидами щелочных металлов и аммония. При этом ионы 2-й подгруппы IV группы (кроме Sn^{2+}), склонные к образованию тиоангидридов, не осаждаются.

Для удержания ионов олова в растворимом состоянии добавляют в щелочной раствор 2—3 капли раствора полисульфида аммония.

§ 2. Общие реакции катионов четвертой аналитической группы

Действие едкого кали или едкого натра. Едкие щелочи KOH и NaOH образуют с катионами IV аналитической группы (кроме ионов мышьяка) осадки окисей и гидроокисей, например:

$$Cd^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Cd(OH)_2$$

Гидроокиси олова, сурьмы, кадмия и висмута — белого цвета. При взаимодействии KOH или NaOH с солями ртути(II) выделяется неустойчивая гидроокись ртути, разлагающаяся на желтую окись ртути и воду:

$$Hg(OH)_2 \longrightarrow \downarrow HgO + H_2O$$

Едкие щелочи, вступая в реакцию с ионами меди, образуют сине-зеленый осадок $Cu(OH)_2$, который при нагревании превращается в темно-бурую окись меди CuO.

При взаимодействии едкой щелочи с солями Pd^{2+} выпадает красно-бурый осадок $Pd(OH)_2$, растворимый в избытке осадителя. Нерастворимые в воде гидроокиси катионов IV аналитической группы легко растворяются в HCl. Гидроокиси олова, меди и сурьмы растворяются в избытке едких щелочей с образованием соответственно станнитов, станнатов, купритов, антимонитов (см. ниже). Образование купритов наблюдается лишь в концентрированных растворах NaOH и KOH.

Гидроокиси меди и кадмия легко растворяются в водном растворе аммиака с образованием комплексных ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$.

При действии KOH или NaOH соединения золота образуют красно-бурый, а соединения иридия — сине-черный осадки $Au(OH)_3$, $Ir(OH)_3$ и $Ir(OH)_4$. Все осадки амфотерных гидроокисей растворяются в HCl и избытке NaOH. Например:

$$[SnCl_6]^{2-} + 4OH^- \longrightarrow \downarrow Sn(OH)_4 + 6Cl^-$$

$$Sn(OH)_4 + 4H^+ + 6Cl^- \longrightarrow [SnCl_6]^{2-} + 4H_2O$$

$$Sn(OH)_4 + 2OH^- \longrightarrow [Sn(OH)_6]^{2-} \text{ или } SnO_3^{2-} + 3H_2O$$

Соли гексаоксиоловянной кислоты называют α-станнатами, а соли метаоловянной кислоты — β-станнатами или метастаннатами.

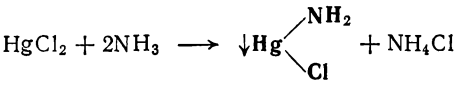
Свежеосажденную $Sn(OH)_4$, или H_4SnO_4, называют α-оловянной кислотой. При стоянии или нагревании она теряет воду и превращается в β-оловянную (или метаоловянную) кислоту H_2SnO_3, которая уже не растворяется в хлористоводородной и азотной кислотах и едких щелочах:

$$H_4SnO_4 \longrightarrow \downarrow H_2SnO_3 + H_2O$$

При действии KOH или NaOH на растворы соединений платины образуется комплексный ион $[Pt(OH)_6]^{2-}$, который при подкислении разлагается с образованием белого, постепенно буреющего осадка состава $Pt(OH)_4$.

Действие аммиака. При взаимодействии NH_3 с солями олова, сурьмы и кадмия выпадают белые аморфные осадки соответствующих гидроокисей.

Соли окисной ртути образуют белые амидосоединения:



$$HgCl_2 + 2NH_3 \longrightarrow \downarrow Hg\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix} + NH_4Cl$$

а также растворимые аммиакаты $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$ при действии избытка NH_3.

С солями висмута и меди NH_3 образует соответственно белый и сине-зеленый осадки основных солей.

NH_3 с Pd^{2+} образует красный осадок $[Pd(NH_3)_2]Cl_2$, растворимый в избытке реактива с образованием бесцветного соединения $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$. Действие NH_3 на остальные ионы аналогично действию едких щелочей.

Гидроокиси меди и кадмия растворяются в избытке раствора аммиака с образованием аммиакатов: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ — интенсивно синего цвета и $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ — бесцветный. Реакции катионов IV группы с NH_3 широко используют в систематическом ходе анализа катионов. Например: а) для обнаружения ионов меди по характерному синему окрашиванию комплексных ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; б) для обнаружения ионов висмута (по образованию белого осадка основной соли висмута) в присутствии кадмия и меди, гидроокиси которых растворимы в избытке NH_3.

Действие карбонатов натрия и калия. При взаимодействии Na_2CO_3 и K_2CO_3 с катионами IV аналитической группы образуются осадки карбонатов, оксикарбонатов и гидроокисей. Оксикарбонаты висмута и кадмия — белого цвета; оксикарбонат меди(II) $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ имеет зеленую окраску, а $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ — голубую, оксикарбонат окисной ртути — красно-бурую.

Все карбонаты и оксикарбонаты катионов IV аналитической группы растворяются в азотной кислоте. Карбонат кадмия, а также оксикарбонат меди растворимы в аммиаке.

Действие гидрофосфата натрия. Na_2HPO_4 образует с катионами 1-й подгруппы IV группы и Sn^{II} осадки фосфатов и гидрофосфатов.

Фосфаты ртути(II), кадмия, висмута и олова — белого цвета; фосфат меди — голубого цвета. Осаждение средних фосфатов катионов IV аналитической группы возможно только в нейтральной или в щелочной средах. Все они растворяются в минеральных кислотах; в уксусной кислоте легко растворяются фосфаты меди и кадмия, менее других растворим фосфат висмута, не растворяющийся даже в разбавленной азотной кислоте. Фосфат олова разлагается щелочами.

Фосфаты элементов, склонных к образованию аммиачных комплексов, растворяются в аммиаке.

Действие сероводорода. Сероводород осаждает в кислой среде катионы IV аналитической группы в виде сульфидов: Bi_2S_3 (бурый), PdS, HgS (черного цвета), CdS (канареечно-желтого цвета), SnS (бурого цвета) и сернистых соединений мышьяка (As_2S_3 и As_2S_5 — желтые), сурьмы (Sb_2S_3 и Sb_2S_5 — оранжево-красные), олова (SnS_2 — желтый), золота (Au_2S_3 — черный), германия (GeS_2 — белый), иридия (IrS_2 — бурый), платины (PtS_2 — бурый), рения (ReS_2 — бурый).

Цвет осадка, осаждаемого сероводородом из раствора солей ртути(II), зависит от количества добавленного сероводорода (или серо-

водородной воды). Сначала образуется белый осадок состава $Hg_3S_2Cl_2$, переходящий в желтый, затем в бурый и, наконец, в черный HgS:

$$3HgCl_2 + 2H_2S \longrightarrow \downarrow\mathbf{Hg_3S_2Cl_2} + 4H^+ + 4Cl^-$$

$$Hg_3S_2Cl_2 + H_2S \longrightarrow \downarrow\mathbf{3HgS} + 2H^+ + 2Cl^-$$

Все сульфиды, образованные катионами IV группы, не растворяются в разбавленной хлористоводородной кислоте и хорошо растворимы (кроме HgS) в азотной кислоте, например:

$$3CuS + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + \mathbf{2NO}\uparrow + \downarrow\mathbf{3S} + 4H_2O$$

или в ионной форме:

$$3CuS + 2NO_3^- + 8H^+ \longrightarrow 3Cu^{2+} + \downarrow\mathbf{3S} + \mathbf{2NO}\uparrow + 4H_2O$$

$$CuS - 2e^- \longrightarrow Cu^{2+} + S \quad \Big| 3$$

$$NO_3^- + 3e^- + 4H^+ \longrightarrow NO + 2H_2O \quad \Big| 2$$

Сульфид ртути нерастворим в азотной кислоте, этим пользуются в анализе для отделения сульфида ртути от катионов 1-й подгруппы IV аналитической группы. Для растворения сульфида ртути используют одновременное действие сильного окислителя — HNO_3 и комплексующего агента — HCl (царская водка, см. гл. XI, § 10):

$$3HgS + 2HNO_3 + 12HCl \longrightarrow \mathbf{3H_2[HgCl_4]} + \downarrow\mathbf{3S} + \mathbf{2NO}\uparrow + 4H_2O$$

Осаждение сероводородом представляет собой одну из важнейших аналитических операций, широко применяемую в химическом анализе для отделения одних катионов от других (например, катионов IV группы от катионов III, II и I групп). Осаждение проводят в различных средах:

1) при $pH < 1$, т. е. из сильнокислых растворов (например, As_2S_3, As_2S_5, HgS);

2) при $pH = 2—3$ (например, ZnS);

3) при $pH = 4{,}5—6$ в присутствии органических кислот (например, отделение Co^{2+} и Ni^{2+} от Mn^{2+});

4) при $pH > 7$ (MnS, FeS).

Расчет $[H^+]$ и pH, при которых происходит осаждение сульфидов, приведен в § 19.

Особым случаем является осаждение сероводородом из растворов, содержащих комплексные анионы, не реагирующие с S^{2-}. Например, отделение ионов кадмия от ионов меди из раствора, содержащего $[Cd(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(CN)_4]^{3-}$ (см. § 5); ионов германия от ионов мышьяка из растворов, содержащих $[GeF_6]^{2-}$ и $[AsF_6]^-$, $[AsF_6]^{3-}$ (см. § 17).

Осаждение сернистых соединений ионов IV аналитической группы представляет собой очень удобный метод отделения их от катионов, не осаждаемых в кислом растворе сероводородом.

Однако следует иметь в виду, что некоторые катионы других групп соосаждаются с сульфидами катионов IV группы. Например, сульфид цинка соосаждается с сульфидами меди, кадмия и ртути; сульфиды никеля и кобальта — с сульфидом олова и т. д.

Для полного осаждения сернистых соединений мышьяка растворы арсенитов и арсенатов сильно подкисляют хлористоводородной кислотой и затем лишь пропускают сероводород. Если этого не сделать, то As_2S_5 и As_2S_3 выпадут в осадок не полностью или не выпадут совсем, так как в нейтральном или щелочном растворе образуются тиоарсениты и тиоарсенаты:

$$AsO_3^{3-} + 3H_2S \rightleftarrows AsS_3^{3-} + 3H_2O$$

$$AsO_4^{3-} + 4H_2S \rightleftarrows AsS_4^{3-} + 4H_2O$$

В водных растворах арсенитов устанавливаются следующие динамические равновесия:

$$Na_3AsO_3 \rightleftarrows 3Na^+ + AsO_3^{3-}$$

$$AsO_3^{3-} + HOH \rightleftarrows HAsO_3^{2-} + OH^- \quad (а)$$

$$HAsO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows H_2AsO_3^- + OH^- \quad (б)$$

$$HAsO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + AsO_3^{3-} \quad (б_1)$$

$$H_2AsO_3^- + HOH \rightleftarrows H_3AsO_3 + OH^- \quad (в)$$

$$H_2AsO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HAsO_3^{2-} \quad (в_1)$$

Константа равновесия первой реакции ($K_а$) больше константы равновесия второй реакции ($K_б$), т. е. $K_а > K_б$ и соответственно $K_б > K_в$; $K_в < K_{в_1}$. Поэтому водный раствор Na_3AsO_3 имеет щелочную реакцию; Na_2HAsO_3 — слабо щелочную, NaH_2AsO_3 — слабокислую.

Чем выше концентрация OH^-*-ионов, тем больше равновесие* (*а*) *сдвигается в сторону образования* AsO_3^{3-}*-ионов.*

Следовательно, в щелочных растворах арсенитов превалируют AsO_3^{3-}-ионы.

При подкислении раствора Na_3AsO_3 наблюдаются следующие равновесия:

$$AsO_3^{3-} + H^+ \rightleftarrows HAsO_3^{2-} \qquad H_2AsO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_3AsO_3$$

$$HAsO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows H_2AsO_3^- \qquad H_3AsO_3 \rightleftarrows H_2O + HAsO_2$$

$$H_2AsO_3^- \rightleftarrows H_2O + AsO_2^- \qquad HAsO_2 + 3H^+ \rightleftarrows As^{3+} + 2H_2O$$

Таким образом, в кислых растворах превалирует AsO_2^-, а в сильнокислых As^{3+}-ионы, что можно представить в виде следующей схемы:

$$As^{3+} + 3H_2O \underset{6H^+}{\rightleftarrows} AsO_3^{3-} \overset{2H^+}{\rightleftarrows} AsO_2^- + H_2O$$

в сильнокислой среде — в щелочной среде — в кислой среде

Сероводород в сильнокислых растворах реагирует с As^{3+}-ионами с образованием As_2S_3:

$$2As^{3+} + 3H_2S \longrightarrow \downarrow As_2S_3 + 6H^+$$

Поэтому, *чтобы добиться полноты осаждения сернистых соединений мышьяка, необходимо вести их осаждение сероводородом из сильнокислых растворов.*

В водных растворах арсенатов устанавливаются равновесные системы, аналогичные тем, которые наблюдаются в растворах арсенитов, но для смещения их в процессе осаждения сернистых соединений в сторону образования As_2S_5 требуется большой избыток HCl.

В кислой среде сероводород также восстанавливает пятивалентный мышьяк до трехвалентного. Поэтому наряду с образованием As_2S_5 при осаждении в кислой среде катионов четвертой аналитической группы сероводородом в осадок выпадают As_2S_3 и свободная сера:

$$AsO_4^{3-} + H_2S \longrightarrow AsO_3^{3-} + \downarrow S + H_2O$$

$$AsO_3^{3-} + 6H^+ \rightleftarrows As^{3+} + 3H_2O$$

$$2As^{3+} + 3H_2S \longrightarrow \downarrow As_2S_3 + 6H^+$$

Восстановление As^{V} до As^{III} способствует образованию As_2S_3. Поэтому рекомендуется перед осаждением сернистых соединений мышьяка добавлять в анализируемый раствор восстановители (SO_3^{2-}, I^-). Наоборот, сильные окислители препятствуют осаждению сернистых соединений и сульфидов, окисляя As^{III} в As^{V} и H_2S в S.

В хлористоводородных растворах Au^{III}, Pt^{IV}, Sb^{III}, Sb^{V} и Sn^{IV} находятся в виде комплексных ионов $[AuCl_4]^-$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[SbCl_6]^{3-}$, $[SbCl_6]^-$, $[SnCl_6]^{2-}$. При действии на них сероводорода в кислой среде протекают реакции:

$$2[SbCl_6]^{3-} + 3H_2S \longrightarrow \downarrow \mathbf{Sb_2S_3} + 12Cl^- + 6H^+$$

$$2[SbCl_6]^- + 5H_2S \longrightarrow \downarrow \mathbf{Sb_2S_5} + 12Cl^- + 10H^+$$

$$[SnCl_6]^{2-} + 2H_2S \longrightarrow \downarrow \mathbf{SnS_2} + 6Cl^- + 4H^+$$

и т. д.

Сероводород и сульфид аммония не осаждают сернистых соединений мышьяка, сурьмы и олова(IV) из щелочных растворов вследствие образования хорошо растворимых и устойчивых в щелочной среде комплексных ионов AsS_3^{3-}, AsS_4^{3-}, SbS_3^{3-}, SbS_4^{3-}, SnS_3^{2-}.

Характерные свойства сернистых соединений ионов 2-й подгруппы IV аналитической группы. Важнейшие свойства этих соединений проявляются в их отношении к кислотам, щелочам, растворимым сульфидам, полисульфидам аммония и натрия, аммиаку, карбонату аммония и к окислителям.

1. Сернистые соединения мышьяка практически нерастворимы в разбавленных минеральных кислотах, но As_2S_3 и As_2S_5 окисляются концентрированной азотной кислотой согласно следующим уравнениям:

$$As_2S_3 + 28HNO_3 \longrightarrow 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28NO_2 + 8H_2O \qquad (а)$$

$$As_2S_3 - 28e^- + 20H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28H^+ \quad | \; 1$$

$$NO_3^- + e^- + 2H^+ \longrightarrow NO_2 + H_2O \quad | \; 28$$

$$As_2S_5 + 40HNO_3 \longrightarrow 2H_3AsO_4 + 5H_2SO_4 + 40NO_2 + 12H_2O \qquad (б)$$

$$As_2S_5 - 40e^- + 28H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_4 + 5H_2SO_4 + 40H^+ \quad | \; 1$$

$$NO_3^- + e^- + 2H^+ \longrightarrow NO_2 + H_2O \quad | \; 40$$

При действии HNO_3 на сернистые соединения сурьмы и олова образуются малорастворимые метасурьмяная (а) и метаоловянная (б) кислоты, выпадающие в осадок:

$$Sb_2S_3 + 28HNO_3 \longrightarrow \downarrow \mathbf{2HSbO_3} + 3H_2SO_4 + 28NO_2 + 10H_2O \qquad (а)$$

$$Sb_2S_3 - 28e^- + 18H_2O \longrightarrow 2HSbO_3 + 3H_2SO_4 + 28H^+ \quad | \; 1$$

$$NO_3^- + e^- + 2H^+ \longrightarrow NO_2 + H_2O \quad | \; 28$$

$$SnS_2 + 16HNO_3 \longrightarrow \downarrow \mathbf{H_2SnO_3} + 2H_2SO_4 + 16NO_2 + 5H_2O \qquad (б)$$

$$SnS_2 - 16e^- + 11H_2O \longrightarrow \downarrow \mathbf{H_2SnO_3} + 2H_2SO_4 + 16H^+ \quad | \; 1$$

$$NO_3^- + e^- + 2H^+ \longrightarrow NO_2 + H_2O \quad | \; 16$$

Сернистые соединения сурьмы и олова в отличие от As_2S_3 и As_2S_5 хорошо растворимы в концентрированной хлористоводородной кислоте:

$$Sb_2S_3 + 6H^+ + 6Cl^- \longrightarrow 2Sb^{3+} + 3H_2S + 6Cl^-$$

$$Sb^{3+} + 6Cl^- \longrightarrow [SbCl_6]^{3-}$$

2. Все сернистые соединения ионов 2-й подгруппы IV аналитической группы (кроме SnS) растворяются в едких щелочах с образованием солей тиокислот и кислородсодержащих кислот:

$$As_2S_3 + 6KOH \longrightarrow K_3AsO_3 + K_3AsS_3 + 3H_2O$$

Сульфид олова(II) растворяется в щелочах в присутствии окислителей:

$$SnS + 5H_2O_2 + 4OH^- \longrightarrow SnO_3^{2-} + SO_4^{2-} + 7H_2O$$

$$\begin{array}{rl} SnS - 10e^- + 14OH^- \longrightarrow SnO_3^{2-} + SO_4^{2-} + 7H_2O & \Big| 1 \\ H_2O_2 + 2e^- \longrightarrow 2OH^- & \Big| 5 \end{array}$$

3. Сернистые соединения ионов второй подгруппы IV аналитической группы растворимы в растворах сульфидов натрия, калия и аммония. Исключение составляет SnS.

4. Все сернистые соединения ионов второй подгруппы IV аналитической группы растворимы в полисульфиде аммония, причем As^{III}, Sb^{III} и Sn^{2+} окисляются соответственно в As^V, Sb^V и Sn^{IV}, например:

$$SnS + S_2^{2-} \longrightarrow SnS_3^{2-}$$

$$\begin{array}{rl} SnS - 2e^- + 2S^{2-} \longrightarrow SnS_3^{2-} & \Big| 1 \\ S_2^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2S^{2-} & \Big| 1 \end{array}$$

5. Сернистые соединения мышьяка растворяются в NH_3 и $(NH_4)_2CO_3$ в отличие от сернистых соединений сурьмы и олова:

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2CO_3 \longrightarrow (NH_4)_3AsS_3 + (NH_4)_3AsO_3 + 3CO_2$$

6. С течением времени при действии атмосферной влаги на Au_2S_3 происходит реакция:

$$4Au_2S_3 + 12H_2O \longrightarrow 8Au + 3H_2SO_4 + 9H_2S$$

GeS_2 хорошо растворяется в HF с образованием H_2GeF_6. Комплексный ион GeF_6^{2-} очень устойчив и при действии на него H_2S осадок GeS_2 не образуется. Этим пользуются для отделения германия от мышьяка, выделяющегося в виде As_2S_3 и As_2S_5 из растворов, содержащих HF.

7. Сильные окислители (царская водка, концентрированная азотная кислота, хлорат калия в кислой среде, гипохлорит, перекись водорода в щелочной среде и др.) окисляют сернистые соединения ионов IV аналитической группы. Например:

$$As_2S_3 + 14H_2O_2 + 12NH_4OH \longrightarrow 2AsO_4^{3-} + 3SO_4^{2-} + 12NH_4^+ + 20H_2O$$

$$\begin{array}{rl} As_2S_3 - 28e^- + 40OH^- \longrightarrow 2AsO_4^{3-} + 3SO_4^{2-} + 20H_2O & \Big| 1 \\ H_2O_2 + 2e^- \longrightarrow 2OH^- & \Big| 14 \end{array}$$

Таким образом, осаждение сернистых соединений ионов IV аналитической группы нужно проводить в кислой среде при pH = 0,5 в отсутствие окислителей.

Действие сульфида аммония. $(NH_4)_2S$ осаждает сульфиды катионов 1-й подгруппы IV аналитической группы, олова(II) и иридия(IV), оказывая действие подобно сероводороду. При осаждении сульфидов при помощи $(NH_4)_2S$ наблюдается образование коллоидов. Осадки получаются объемистые, трудно отделяются фильтрованием и плохо промываются. При загрязнении $(NH_4)_2S$ полисульфидом аммония происходит частичное растворение сульфида меди. Ионы мышьяка, сурьмы и олова (IV) сульфидом аммония не осаждаются.

Действие полисульфида аммония. В отличие от сульфида аммония, $(NH_4)_2S_2$ не осаждает сульфидов ионов подгруппы мышьяка, а образует с ними тиосоли (за исключением иридия).

Действие иодида калия. При добавлении KI к растворам солей катионов IV аналитической группы в осадок выпадают иодиды всех катионов 1-й подгруппы, кроме иодида кадмия.

Иодид ртути(II) окрашен в красный, иодиды висмута и палладия — в черно-бурый цвет. Иодиды восстанавливают соли меди(II) и таллия(III):

$$2Cu^{2+} + 4I^- \longrightarrow \underset{\text{белый}}{\downarrow 2CuI} + \underset{\text{бурый}}{\downarrow I_2}$$

$$Tl^{3+} + 3I^- \longrightarrow \underset{\text{желтый}}{\downarrow TlI} + \underset{\text{бурый}}{I_2}$$

Осадки HgI_2, BiI_3 растворяются в избытке реактива с образованием бесцветных ионов HgI_4^{2-} и BiI_4^- — желто-оранжевого цвета.

Катионы кадмия при взаимодействии с KI не образуют осадка.

Следует отметить, что галогениды переходных элементов, у которых происходит заполнение *d*-уровней, и в особенности галогениды цинка, кадмия и ртути, способны в растворах образовывать нейтральные молекулы и отрицательные ионы типа: $KtHal_2$, $KtHal_3^-$, $KtHal_4^{2-}$ и др. Повышение концентрации солей способствует образованию комплексных ионов.

Для кадмия и ртути наиболее устойчивыми являются иодидные и наименее устойчивыми хлоридные комплексы.

Присутствующие в растворе ионы могут вступать друг с другом во взаимодействие, например:

$$Cd^{2+} + CdCl_4^{2-} \rightleftarrows Cd[CdCl_4]$$

Этим и объясняется тот факт, что галогениды кадмия и ртути являются слабыми электролитами. Поэтому следует учитывать, что в растворах указанных солей имеются как свободные (гидратированные) и комплексные ионы, так и нейтральные молекулы. Например, в растворе $CdCl_2$—Cd^{2+}, $CdCl^+$, $CdCl_2$, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$, $Cd[CdCl_4]$, Cl^- и гидратированные ионы и молекулы.

В хлористоводородном растворе KI с соединениями мышьяка(III) образует AsI_3 — красного цвета

$$H_3AsO_3 + 3I^- + 3HCl \longrightarrow 3H_2O + AsI_3 + 3Cl^-$$

Соединения As^V и Sb^V восстанавливаются I^- до As^{III} и Sb^{III}. При этом выделяется иод:

$$2I^- + AsO_4^{3-} + 2H^+ \longrightarrow \downarrow I_2 + AsO_3^{3-} + H_2O$$

При действии KI на соединения сурьмы(III) иод не выделяется (отличие от Sb^V).

KI с Au^{3+} образует сено-зеленый осадок AuI_3, который растворяется в избытке KI с образованием комплексного иона $[AuI_4]^-$.

С Pt^{IV} иодид калия образует красно-бурый комплексный ион $[PtI_6]^{2-}$, более устойчивый, чем ион $[PtCl_6]^{2-}$.

Действие тиосульфата натрия. $Na_2S_2O_3$ с катионами IV аналитической группы за исключением ионов кадмия образует осадки сульфидов. Реакция протекает преимущественно в кислой среде при нагревании.

Например, тиосульфат натрия при кипячении осаждает из кислых растворов солей меди(II) черный осадок Cu_2S:

$$2Cu^{2+} + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2Cu^{+} + S_4O_6^{2-}$$

$$2Cu^{+} + S_2O_3^{2-} \longrightarrow Cu_2S_2O_3$$

$$Cu_2S_2O_3 + HOH \longrightarrow \downarrow\mathbf{Cu_2S} + H_2SO_4$$

$$2Cu^{2+} + 3S_2O_3^{2-} + HOH \longrightarrow \downarrow\mathbf{Cu_2S} + S_4O_6^{2-} + SO_4^{2-} + 2H^{+}$$

При анализе катионов IV аналитической группы $Na_2S_2O_3$ применяют для отделения ионов меди и висмута от ионов кадмия, который при строго определенных условиях может также образовывать сульфид кадмия.

Действие восстановителей и окислителей. Сильные восстановители восстанавливают Bi^{3+} до Bi (см. § 6); Hg^{2+} до $[Hg_2]^{2+}$ и Hg (см. § 3), As^{V} до As^{III}, As^{III} до As и AsH_3 (см. § 7—9), Sn^{IV} до Sn^{II} и SnH_4 (см. § 13—15), Sb^{V} до Sb^{III}, Sb^{III} до Sb и SbH_3 (см. § 10—12), Cu^{2+} до Cu^{+} и Cu, Ge^{IV} до GeH_4. Сильные окислители окисляют As^{III} до As^{V}, Sb^{III} до Sb^{V}, Sn^{II} до Sn^{IV}.

Ионы меди(II) в щелочной среде в присутствии сегнетовой соли $NaKC_4H_4O_6 \cdot H_2O$ (двойной тартрат натрия и калия) образуют темно-синий раствор внутрикомплексной соли меди. Этот раствор, называемый *феллинговой жидкостью,* окисляет органические соединения, характеризующиеся наличием альдегидных групп. При этом альдегидные группы окисляются в карбоксильные —(O)C—OH и выпадает оранжево-желтый осадок CuOH. При кипячении CuOH разлагается с образованием красного осадка закиси меди Cu_2O.

Реакцию можно представить следующим образом:

$$Cu^{2+} + 2OH^{-} \longrightarrow \downarrow\mathbf{Cu(OH)_2}$$

$$Cu(OH)_2 + 2C_4H_4O_6^{2-} \longrightarrow \underset{\text{внутрикомплексная соль}}{[Cu(C_4H_4O_6)_2]^{2-}} + 2OH^{-}$$

$$2[Cu(C_4H_4O_6)_2]^{2-} + H{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}H + 4OH^{-} \longrightarrow 2CuOH + H{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH + 4C_4H_4O_6^{2-} + H_2O$$

$$2CuOH \xrightarrow{t} Cu_2O + H_2O$$

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ ПОДГРУППЫ (ПОДГРУППЫ МЕДИ)

§ 3. Обнаружение Hg^{2+}-ионов

Реакция с иодидом калия. Поместите в пробирку 5 капель раствора нитрата ртути и прибавьте 1—2 капли раствора иодида калия. При этом образуется красный осадок HgI_2, растворимый в избытке реактива.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при $pH < 7$.

2. Раствор реактива должен быть сильно разбавлен, и его приливают по каплям, так как с избытком реактива образуется комплексное соединение, и выпавший вначале осадок растворяется.

3. Cu^{2+}, Bi^{3+} и Ag^{+} и другие должны быть предварительно удалены.

4. Окислители (например, MnO_4^{-}, CrO_4^{2-}, Fe^{3+}), окисляющие I^{-}, должны отсутствовать.

Реакция восстановления хлоридом олова(II). Поместите в пробирку 1—2 капли раствора $HgCl_2$ и столько же свежеприготовленного раствора $SnCl_2$.

В присутствии Hg^{2+} выпадает белый осадок хлорида ртути(I) — Hg_2Cl_2 (а) или черный осадок металлической ртути (б):

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + \downarrow \mathbf{Hg_2Cl_2} \quad \text{(а)}$$

$$SnCl_2 + HgCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + \downarrow \mathbf{Hg} \quad \text{(б)}$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при $pH < 7$. В щелочной среде выделяются осадки гидроокиси олова и окиси ртути; в аммиачной среде — осадки меркураммония и гидроокиси олова; в нейтральной среде происходит гидролиз хлорида олова, что приводит к помутнению раствора вследствие образования основной соли $Sn(OH)Cl$.

2. Сильные окислители, окисляющие Sn^{2+} до Sn^{IV}, должны отсутствовать.

3. Катионы, образующие с хлоридами малорастворимые осадки (Ag^+, $[Hg_2]^{2+}$, Pb^{2+}), должны быть предварительно удалены.

4. Реакцию следует проводить со свежеприготовленным раствором $SnCl_2$.

Реакция с иодидом меди(I). На листок фильтровальной бумаги или на фарфоровую пластинку поместите 1 каплю раствора, содержащего в 1 мл 0,05 г KI и 0,2 г $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ и 1 каплю хлористоводородного раствора сульфата меди, содержащего в 1 мл 0,05 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Затем капилляром добавьте 1 каплю исследуемого раствора. Если в испытуемом растворе присутствует Hg^{2+}, то появляется красный или оранжевый осадок.

Уравнения реакций:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \longrightarrow 2CuI + I_2$$

$$4CuI + Hg^{2+} \longrightarrow \downarrow \mathbf{Cu_2[HgI_4]} + 2Cu^+$$

Условия проведения реакции. 1. Среда должна соответствовать 1 н. раствору HCl ($pH = 0$).

2. Аналогичную реакцию дает только Pd^{2+}. Поэтому Pd^{2+} должен быть предварительно отделен.

3. Ag^+, Au^{3+}, $PtCl_6^{2-}$ восстанавливаются иодидом меди, образуя черные осадки свободных металлов. Поэтому они должны быть предварительно отделены.

4. Молибдаты и вольфраматы реагируют с CuI с образованием молибденовой и вольфрамовой сини. Влияние молибдатов и вольфраматов можно устранить добавлением фторида, вызывающего образование прочных комплексов. $[MoO_3F_2]^{2-}$ и $[WO_3F_2]^{2-}$, не реагирующих с CuI.

5. Fe^{3+}, Nb^{IV}, Ce^{IV}, окисляющие CuI, маскируют добавлением фосфорной кислоты или фторида.

Реакция восстановления окисной ртути медью. Поместите несколько капель слегка подкисленного испытуемого раствора в центр медной пластинки. Слегка нагрейте пластинку, держа ее высоко над небольшим пламенем горелки (реакцию проводите под тягой!). Через несколько минут нагревание прекратите и оставшееся на пластинке мокрое пятно сотрите куском ваты. В присутствии Hg^{2+} появляется серебристый налет амальгамы меди, который ясно виден при натирании пластинки до блеска:

$$Cu + Hg^{2+} \longrightarrow Cu^{2+} + \mathbf{Hg}$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при pH < 7.

2. Ионы серебра и легко восстанавливающиеся катионы IV группы должны быть отделены.

3. Медную пластинку предварительно следует обработать азотной кислотой и вычистить до блеска.

§ 4. Обнаружение Cu^{2+}-ионов

Реакция с аммиаком. К 1 капле раствора сульфата меди прибавьте 1—2 капли разбавленного раствора аммиака; при этом выпадает сине-зеленый осадок основной соли меди:

$$2CuSO_4 + 2NH_3 + 2HOH \longrightarrow \downarrow \mathbf{Cu_2(OH)_2SO_4} + 2NH_4^+ + SO_4^{2-}$$

При действии избытка аммиака появляется интенсивно синее окрашивание, вызываемое образованием комплексных ионов:

$$Cu_2(OH)_2SO_4 + 8NH_3 \longrightarrow \mathbf{2[Cu(NH_3)_4]^{2+}} + SO_4^{2-} + 2OH^-$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при pH $\geqslant 9$.

2. Ионы, реагирующие с аммиаком так же, как Cu^{2+}, особенно Ni^{2+} и Co^{2+}, мешают проведению реакции.

3. Восстановители ($SnCl_2$, формальдегид и мышьяковистая кислота), восстанавливающие в аммиачной среде Cu^{2+} до Cu^+, должны отсутствовать.

4. Соли аммония препятствуют осаждению основной соли меди, но не мешают образованию аммиаката.

5. Органические оксисоединения мешают осаждению гидроокиси и основной соли меди вследствие образования внутрикомплексных солей; при этом наблюдается интенсивное окрашивание раствора в синий цвет.

6. Реакцию необходимо вести в отсутствие CN^-, образующего с Cu^{2+} желтый осадок $Cu(CN)_2$ (а), быстро разлагающийся на цианид меди(I) белого цвета и дициан $(CN)_2$ (б). Цианид меди с избытком цианида калия образует растворимый в воде очень устойчивый комплекс $[Cu(CN)_4]^{3-}$. Ни едкий натр, ни тем более аммиак, ни даже сероводород не осаждают из раствора этого комплекса соответствующих осадков. Наоборот, все нерастворимые в воде соединения меди образуют с цианидом калия комплекс и переходят таким образом в растворимое соединение. Более того, относительно устойчивый синий аммиачный комплекс меди $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, обесцвечивается цианидом калия и переходит в еще более устойчивый цианидный комплекс меди (г). Уравнения реакций:

$$CuSO_4 + 2KCN \longrightarrow \downarrow \mathbf{Cu(CN)_2} + K_2SO_4 \quad (а)$$

$$2Cu(CN)_2 \longrightarrow \mathbf{2CuCN} + \mathbf{(CN)_2} \quad (б)$$

$$3KCN + CuCN \longrightarrow K_3[Cu(CN)_4] \quad (в)$$

$$2[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 9KCN \longrightarrow 2K_3[Cu(CN)_4] + KCNO + 8NH_3\uparrow + 2KOH + H_2O \quad (г)$$

или в ионной форме:

$$Cu^{2+} + 2CN^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{Cu(CN)_2}$$

$$2Cu(CN)_2 \longrightarrow \downarrow \mathbf{2CuCN} + \mathbf{(CN)_2}$$

$$CuCN + 3CN^- \longrightarrow \mathbf{[Cu(CN)_4]^{3-}}$$

Реакция с гексацианоферратом (II) калия. К нескольким каплям раствора соли меди прибавьте 1—2 капли $K_4[Fe(CN)_6]$. Образуется красный осадок гексацианоферрата меди:

$$2Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{Cu_2[Fe(CN)_6]}$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при pH $\leqslant$ 7. В аммиачной среде образуется растворимый аммиачный комплекс. В растворе KOH или NaOH образуется гидроокись меди.

2. Ионы, образующие с реактивом цветные осадки (Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}), должны быть предварительно удалены или связаны в устойчивые комплексные соединения.

3. Окислители, окисляющие $K_4[Fe(CN)_6]$ до $K_3[Fe(CN)_6]$, должны отсутствовать.

4. Восстановители, переводящие Cu^{2+} в Cu^{+}, должны быть предварительно окислены.

5. Комплексообразующие реагенты типа KCN мешают реакции.

Реакция с роданидом калия. К 1—2 каплям раствора соли меди добавьте 2—3 капли раствора KSCN. Образуется черный осадок $Cu(SCN)_2$, превращающийся затем в белый осадок CuSCN:

$$Cu^{2+} + 2SCN^{-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{Cu(SCN)_2}$$

$$2Cu(SCN)_2 + H_2O \longrightarrow \downarrow \mathbf{2CuSCN} + HSCN + HOSCN$$

Такой переход $Cu(SCN)_2$ в CuSCN совершается постепенно, но ускоряется (происходит мгновенно) в присутствии восстановителей, например сернистой кислоты:

$$H_2SO_3 + 2Cu(SCN)_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + \downarrow \mathbf{2CuSCN} + 2HSCN$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при pH $\leqslant$ 7.

2. Слабое подогревание способствует реакции.

3. Ионы серебра с KSCN образуют белый осадок и поэтому должны быть предварительно удалены.

4. Ионы кадмия реакции не мешают.

Капельная реакция при помощи $FeCl_3$ и $Na_2S_2O_3$. Поместите в одно из углублений фарфоровой пластинки каплю исследуемого раствора, а в другое, смежное с ним, для сравнения каплю дистиллированной воды («холостой» опыт). К испытуемому раствору и воде (параллельно) прибавьте по одной капле $FeCl_3$ и затем одновременно по капле 0,3 н. раствора $Na_2S_2O_3$; перемешайте стеклянной палочкой и сравните скорость обесцвечивания обеих проб.

В «холостом» опыте наблюдается медленное обесцвечивание интенсивно окрашенного в фиолетовый цвет комплексного аниона $[Fe(S_2O_3)_2]^{-}$ вследствие постепенного окисления его ионами железа(III):

$$[Fe(S_2O_3)_2]^{-} + Fe^{3+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + [S_4O_6]^{2-}$$

В присутствии ионов меди, играющих роль катализатора, фиолетовый раствор моментально обесцвечивается.

Эту же реакцию иногда проводят в присутствии SCN^{-} в качестве индикатора. В этом случае к реагирующей смеси добавляют по каплям раствор роданида, например роданида железа(III). Раствор, содержащий Cu^{2+}, обесцвечивается моментально; в «холостом» опыте раствор обесцвечивается только лишь через 1—2 мин.

Ионы SCN^{-} играют роль не только индикатора, но и маскирующего агента в отношении Fe^{3+}, с которым SCN^{-} образует слабый электролит

$Fe(SCN)_3$, лишь слегка диссоциирующий с выделением Fe^{3+}. В результате реакция между Fe^{3+} и $S_2O_3^{2-}$ и обесцвечивание комплекса $[Fe(S_2O_3)_2]^-$ происходит еще медленнее.

Вследствие того, что реакции в присутствии ионов меди:

$$[Fe(S_2O_3)_2]^- + Cu^{2+} \longrightarrow Cu^+ + Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$$

и

$$Cu^+ + Fe^{3+} \longrightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+}$$

$$[Fe(S_2O_3)_2]^- + Fe^{3+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$$

протекают быстро, обесцвечивание комплекса $[Fe(S_2O_3)_2]^-$ в присутствии даже следов Cu^{2+} протекает мгновенно даже с $Fe(SCN)_3$.

Следует отметить, что реакция столь чувствительна, что при ее помощи можно обнаружить следы меди в воде.

§ 5. Обнаружение Cd^{2+}-ионов

Реакция с сероводородом. Поместите в пробирку 5 капель раствора соли кадмия, прилейте 1—2 капли разбавленной хлористоводородной кислоты и 5 капель сероводородной воды. В присутствии ионов кадмия выпадает желто-канареечного цвета осадок CdS.

Условия проведения реакции. 1. Осаждение CdS возможно как в слабокислой, так и в щелочной среде.

2. При осаждении CdS в нейтральной или щелочной средах добавляют соли аммония, чтобы предотвратить образование коллоидов.

3. Образованию CdS (в отличие от CuS) не мешает присутствие в растворе цианидов (например, KCN).

Это свидетельствует об относительной непрочности комплексного соединения цианида кадмия. Константа нестойкости комплексного соединения кадмия значительно превышает константу нестойкости комплексного соединения меди: $K_{[Cd(CN)_4]^{2-}} = 1{,}4 \cdot 10^{-17}$; $K_{[Cu(CN)_4]^{3-}} = 5 \cdot 10^{-28}$. Поэтому Cd^{2+} в отличие от Cu^{2+} осаждается в виде CdS сероводородом из растворов, содержащих цианиды.

4. Окислители, окисляющие S^{2-} до свободной серы, должны отсутствовать.

5. Должны отсутствовать ионы, способствующие образованию коллоидных растворов.

6. Ионы, осаждаемые сероводородом, должны быть предварительно удалены. Часто Cd^{2+} находится в смеси с Cu^{2+}. Для разделения Cu^{2+} и Cd^{2+} в анализируемую смесь добавляют до насыщения кристаллический NaCl или KCl и пропускают H_2S. При этом образуется устойчивый комплекс $[CdCl_4]^{2-}$, не разлагаемый H_2S, а Cu^{2+} выпадает в виде CuS.

Реакция с $K[BiI_4]$. На листок фильтровальной бумаги нанесите каплю раствора $K[BiI_4]$ и затем каплю испытуемого раствора. В присутствии ионов кадмия появляется черное пятно BiI_3, исчезающее при добавлении KI и $Na_2S_2O_3$:

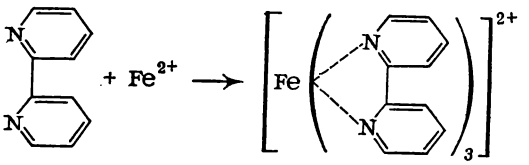
$$Cd^{2+} + 2[BiI_4]^- \longrightarrow CdI_2 + 2BiI_3$$

$$CdI_2 + CdI_2 \longrightarrow Cd[CdI_4]$$

Реакция с ферро-дипиридил иодидом. Поместите 1—2 капли слабокислого, нейтрального или аммиачного исследуемого раствора на листок плотной фильтровальной бумаги, предварительно пропитанной

водным раствором реактива $[Fe(\alpha,\alpha'\text{-}D)_3]I_2 + KI$, приготовляемого путем смешения 0,05 г α,α'-дипиридила, 0,003 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 0,2 г KI на 1 мл раствора и последующего встряхивания смеси в течение 30 мин.

В присутствии Cd^{2+} в исследуемом растворе получается красно-фиолетовый кристаллический осадок:



дипиридил — прочный комплексный катион темно-красного цвета

$$Cd^{2+} + 4I^- \longrightarrow \underset{\text{комплексный анион}}{CdI_4^{2-}}$$

$$[Fe(\alpha,\alpha'\text{-}D)_3]^{2+} + CdI_4^{2-} \longrightarrow \underset{\text{красно-фиолетовый осадок}}{\downarrow [Fe(\alpha,\alpha'\text{-}D)_3][CdI_4]}$$

Полученное соединение обладает той особенностью, что как катион, так и анион, образующие его, представляют собой комплексы. Реакция специфична и очень чувствительна: открываемый минимум — 0,05 мкг, предельная концентрация — $1 : 10^6$, предельное разбавление — 1 000 000.

Другие реакции. Для обнаружения ионов кадмия также применяют большое число органических реагентов: хинальдиновую кислоту, меркаптобензтиазол, меркаптобензимидазол, β-нафтохинолин, *симм*-динитрофенилкарбазид и др.

§ 6. Обнаружение Bi^{3+}-ионов

Действие ионов воды (гидролиз). Разбавьте 2—3 капли раствора $BiCl_3$ или $Bi(NO_3)_3 + NH_4Cl$ 2—3-кратным объемом дистиллированной воды. При этом выпадает белый осадок хлорида висмутила BiOCl:

$$Bi^{3+} + HOH \rightleftarrows [BiOH]^{2+} + H^+$$

$$[BiOH]^{2+} + HOH \rightleftarrows [Bi(OH)_2]^+ + H^+$$

$$[Bi(OH)_2]^+ \longrightarrow BiO^+ + H_2O$$

$$BiO^+ + Cl^- \longrightarrow \downarrow BiOCl$$

или

$$Bi^{3+} + H_2O + Cl^- \longrightarrow \downarrow BiOCl + 2H^+$$

Условия проведения реакции. 1. Описанная реакция объясняется гидролизом солей висмута. Поэтому разбавление раствора водой способствует образованию осадка BiOCl.

2. При добавлении кислоты равновесие сдвигается справа налево, вследствие чего осадок BiOCl растворяется. При более сильном разбавлении кислого раствора вновь выпадает BiOCl.

3. С нитратом висмута реакция протекает хуже вследствие того, что $BiO(NO_3)$ растворяется лучше, чем BiOCl. Поэтому в случае использования для реакции $Bi(NO_3)_3$ к раствору предварительно добавляют 1—2 капли раствора NH_4Cl (или какого-либо другого растворимого в воде хлорида). В присутствии Cl^- висмутил BiO^+ дает менее растворимый осадок BiOCl.

4. Соли сурьмы(III) и (V) мешают реакции (см. § 10—12).

5. BiOCl в отличие от SbOCl не растворяется в присутствии тартратов, сегнетовой соли, винной кислоты.

Восстановление Bi^{3+}-ионов станнитом натрия до металлического висмута. 1. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора какой-либо соли висмута, прибавьте несколько капель NaOH или NH_4OH до появления осадка и 2—3 капли раствора Na_2SnO_2. При этом выпадает черный осадок металлического висмута:

$$3SnO_2^{2-} + 2Bi(OH)_3 \longrightarrow 3SnO_3^{2-} + \downarrow\mathbf{2Bi} + 3H_2O$$

2. На фарфоровой пластинке смешайте каплю подкисленного хлористоводородной кислотой исследуемого раствора, каплю раствора $PbCl_2$ и 2 капли свежеприготовленного станнита. В присутствии ионов висмута мгновенно образуется черный осадок металлического висмута (проделайте «холостой» опыт). Реакция

$$SnO_2^{2-} + Pb(OH)_2 \longrightarrow SnO_3^{2-} + \downarrow\mathbf{Pb} + H_2O$$

протекает медленно и не до конца.

Однако эта реакция, сопровождающаяся образованием черного осадка Pb, значительно ускоряется в присутствии ионов висмута. Даже следы ионов висмута, которые не обнаруживаются посредством станнита, катализируют реакцию восстановления ионов свинца. Каталитическое действие ионов висмута можно представить следующей схемой:

$$Bi^{3+} + 2e^- \longrightarrow Bi^+ \xrightarrow{e^-} Bi$$
$$2Bi + 3Pb^{2+} \longrightarrow 2Bi^{3+} + 3Pb$$
$$Bi^{3+} + 2e^- \longrightarrow Bi^+ \xrightarrow{e^-} Bi \text{ и т. д.}$$

Условия проведения реакции. 1. Большого избытка щелочи надо избегать. Реакцию следует проводить при pH = 10.

2. Восстановление ведут свежеприготовленным раствором станнита.

3. Нагревание может привести к образованию черного осадка закиси олова (гидролиз станнита):

$$SnO_2^{2-} + 2HOH \rightleftarrows H_2SnO_2 + 2OH^-$$
$$H_2SnO_2 \longrightarrow \downarrow\mathbf{SnO} + H_2O \text{ (при недостатке NaOH)}$$

Возможна также реакция диспропорционирования станнита:

$$SnO_2^{2-} + SnO_2^{2-} + H_2O \longrightarrow SnO_3^{2-} + 2OH^- + \downarrow\mathbf{Sn}$$

4. Реакции мешают ионы серебра, ртути, золота, меди и др.

Реакция с гидрофосфатом аммония $(NH_4)_2HPO_4$. К слабоазотнокислому раствору соли висмута прибавьте раствор $(NH_4)_2HPO_4$. При этом выпадает белый осадок $BiPO_4$:

$$Bi^{3+} + 2HPO_4^{2-} \longrightarrow \mathbf{BiPO_4} + H_2PO_4^-$$

Напомним, что все нерастворимые в воде фосфаты двухзарядных катионов растворимы в CH_3COOH, трехзарядных — растворимы в HNO_3 и нерастворимы в CH_3COOH. Однако $BiPO_4$ составляет исключение: он нерастворим в CH_3COOH и плохо растворяется в разбавленной HNO_3.

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ВТОРОЙ ПОДГРУППЫ (ПОДГРУППЫ МЫШЬЯКА)

§ 7. Обнаружение ионов мышьяка(III)

Реакция с нитратом серебра. К капле раствора арсенита прибавьте каплю раствора $AgNO_3$. При этом выпадает желтый осадок арсенита серебра:

$$3Ag^+ + AsO_3^{3-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{Ag_3AsO_3}$$

Осадок растворим в HNO_3, CH_3COOH, NH_3. Однако при нейтрализации аммиачного раствора кислотой снова выделяется осадок Ag_3AsO_3.

Реакция с солями меди. К 3—4 каплям сильно разбавленного раствора соли меди(II) добавьте 1—2 капли 2 *М* раствора NaOH и 2 капли раствора Na_2HAsO_3. При этом выпадает желто-зеленый осадок $Cu_3(AsO_3)_2$:

$$3Cu^{2+} + 2HAsO_3^{2-} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{Cu_3(AsO_3)_2} + 2H_2O$$

Арсенит меди растворяется в избытке щелочи, окрашивая раствор в синий цвет:

$$Cu_3(AsO_3)_2 + 12OH^- \longrightarrow \mathbf{3CuO_2^{2-}} + 2AsO_3^{3-} + 6H_2O$$

Если же этот щелочной раствор прокипятить, то образуется красный осадок Cu_2O. В этом случае CuO_2^{2-} выступает в роли окислителя, а AsO_3^{3-} — восстановителя:

$$2CuO_2^{2-} + AsO_3^{3-} + 2HOH \longrightarrow \downarrow \mathbf{Cu_2O} + AsO_4^{3-} + 4OH^-$$

$$AsO_3^{3-} - 2e^- + 2OH^- \longrightarrow AsO_4^{3-} + H_2O \quad | \ 1$$

$$2CuO_2^{2-} + 2e^- + 3HOH \longrightarrow Cu_2O + 6OH^- \quad | \ 1$$

Эту реакцию применяют для отличия соединений мышьяка(III) от соединений мышьяка(V). Восстановители, которые в аналогичных условиях восстанавливают соли окиси меди в закись меди, мешают реакции.

§ 8. Обнаружение ионов мышьяка(V)

Реакция с нитратом серебра. К нескольким каплям раствора арсената или гидроарсената натрия прибавьте 2—3 капли раствора нитрата серебра. При этом образуется осадок арсената серебра шоколадного цвета:

$$3Ag^+ + AsO_4^{3-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{Ag_3AsO_4}$$

Арсениты с $AgNO_3$ образуют желтый осадок Ag_3AsO_3. Однако в присутствии окислителей As^{III} окисляется до As^V, что может привести к ошибке при определении As^V.

Этой реакцией можно воспользоваться и для обнаружения As^{III} в отсутствие As^V, для чего соединения мышьяка(III) предварительно переведите в соединения мышьяка(V) путем нагревания испытуемого раствора с перекисью водорода в аммиачной среде. После окисления соединений мышьяка полученный раствор подкислите уксусной кислотой и прибавьте 1—2 капли раствора $AgNO_3$.

Реакция с $AgNO_3$ применима только тогда, когда отсутствуют ионы, образующие с Ag^+ цветные или малорастворимые осадки, например хроматы, бихроматы, гексацианоферраты(II) и (III), галогениды и роданиды, или связывающие Ag^+ в комплексные соединения, например NH_3 и цианиды.

Если присутствуют ионы, образующие с $AgNO_3$ малорастворимые в кислотах осадки, исследуемый раствор подкислите азотной кислотой и прибавьте к нему избыток $AgNO_3$. Полученный при этом нерастворимый в разбавленной азотной кислоте осадок отцентрифугируйте. Раствор подщелочите NH_3 и затем вновь подкислите уксусной кислотой. В присутствии AsO_4^{3-} образуется осадок шоколадного цвета.

Реакция с магнезиальной смесью. К 2—3 каплям раствора арсената добавьте магнезиальной смеси ($MgCl_2 + NH_3 + NH_4Cl$). При этом образуется белый кристаллический осадок магний-аммоний-арсената:

$$HAsO_4^{2-} + Mg^{2+} + NH_3 \longrightarrow \downarrow \mathbf{MgNH_4AsO_4}$$

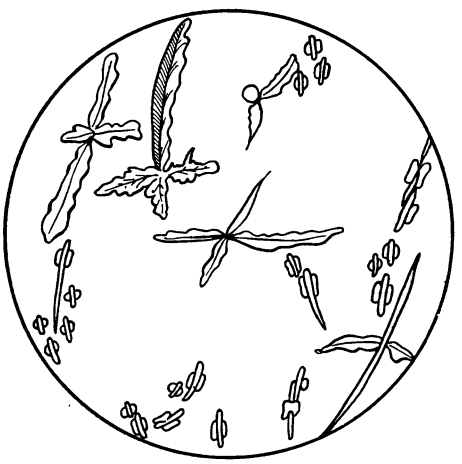


Рис. 24. Кристаллы $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$.

С арсенит-ионами осадок не образуется. Этой реакцией можно пользоваться не только для обнаружения As^V в присутствии As^{III}, но и для их разделения.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при pH = 10.

2. Ионы, образующие осадки с ионами магния или с аммиаком, должны быть предварительно удалены.

3. Реагенты, способные восстановить As^V до As^{III} или окислить арсенит-ионы, должны отсутствовать.

4. Нагревание способствует осаждению.

5. $MgNH_4AsO_4$ склонен к образованию пересыщенных растворов. Для ускорения выпадения осадка следует потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки.

6. Осадок может сразу же образоваться, окончательный вывод об отсутствии AsO_4^{3-} можно сделать лишь через 1—2 ч после проведения реакции.

Микрокристаллоскопическая реакция. Поместите каплю исследуемого раствора на предметное стекло рядом с каплей магнезиальной смеси и обе капли соедините стеклянной палочкой. В присутствии арсенат-ионов образуются хорошо различимые под микроскопом кристаллы магний-аммоний-арсената $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$, изоморфного с соответствующей солью фосфорной кислоты (рис. 24). В присутствии $AgNO_3$ осадок окрашивается в коричневый цвет.

Реакция с молибдатом аммония. К нескольким каплям раствора соли мышьяковой кислоты добавьте несколько капель HNO_3 и избыток молибденовой жидкости [$(NH_4)_2MoO_4 + NH_4NO_3 + HNO_3$]. Смесь прокипятите. В присутствии As^V образуется желтый осадок арсеномолибдата аммония:

$$12(NH_4)_2MoO_4 + (NH_4)_3AsO_4 + 24HNO_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \downarrow \mathbf{(NH_4)_3[H_4As(Mo_2O_7)_6]} + 10H_2O + 24NH_4NO_3$$

As^{III} не реагирует с молибдатом аммония.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить в азотнокислой среде при $pH \leqslant 1$. В NaOH, KOH и NH_3 осадок растворяется.

2. Осаждение необходимо вести при значительном избытке молибдата аммония.

3. К раствору рекомендуется прибавлять нитрат аммония; чувствительность реакции при этом заметно увеличивается.

4. Реакцию следует вести при нагревании до 100 °С. Однако необходимо помнить, что при длительном кипячении азотнокислого раствора, содержащего As^{III}, последний окисляется до As^{V}, и образуется осадок арсеномолибдата аммония.

5. Фосфат-ионы, образующие с молибдатом аммония аналогичный осадок, должны быть предварительно отделены.

6. Вещества, являющиеся восстановителями по отношению к мышьяковой кислоте и молибдату аммония, должны отсутствовать.

7. Осадок растворяется в $H_2C_2O_4$ и $H_6C_4O_6$.

§ 9. Общие реакции обнаружения As^{III} и As^{V}

Реакция восстановления до AsH_3. Очень малые количества мышьяка $<0{,}1$ мг лучше всего обнаруживаются в виде мышьяковистого водорода AsH_3, который получается восстановлением соединений мышьяка цинком в сернокислой среде (желательно в присутствии Fe^{2+})

$$2Fe^{2+} + HAsO_4^{2-} + 3H^+ \longrightarrow 2Fe^{3+} + AsO_2^- + 2H_2O \qquad (а)$$

$$\begin{aligned} Fe^{2+} - e^- &\longrightarrow Fe^{3+} \quad | \,2 \\ HAsO_4^{2-} + 2e^- + 3H^+ &\longrightarrow AsO_2^- + 2H_2O \quad | \,1 \end{aligned}$$

$$3Zn + AsO_2^- + 7H^+ \longrightarrow 3Zn^{2+} + \mathbf{AsH_3}\uparrow + 2H_2O \qquad (б)$$

$$\begin{aligned} Zn - 2e^- &\longrightarrow Zn^{2+} \quad | \,3 \\ AsO_2^- + 6e^- + 7H^+ &\longrightarrow AsH_3 + 2H_2O \quad | \,1 \end{aligned}$$

Образующийся бесцветный AsH_3 разлагается при нагревании с образованием мышьякового зеркала; с нитратом серебра он дает сначала желтый ($AsAg_3 \cdot 3AgNO_3$), а затем черный (Ag) осадок; с хлоридом ртути(II) AsH_3 образует желто-бурые соединения $AsH_2(HgCl)$, $AsH(HgCl)_2$, $As(HgCl)_3$, As_2Hg_3 и т. д.

Практически реакция осуществляется следующим образом. Поместите в пробирку 1—2 мл х. ч. серной кислоты, добавьте несколько кусочков металлического цинка, не содержащего примесей мышьяка, и прилейте несколько капель испытуемого раствора (тяга!). Выделяющийся при этом AsH_3 можно обнаружить несколькими способами.

Реакция восстановления Ag^+. Закройте пробирку, из которой выделяется AsH_3, тампоном ваты, пропитанным раствором ацетата свинца. Накройте отверстие пробирки фильтровальной бумагой, смоченной 50%-ным раствором $AgNO_3$.

В присутствии мышьяка на бумаге появляется бурое или черное пятно. Для проверки чистоты реактивов (кислоты и цинка) следует провести «холостой» опыт — аналогичную реакцию без добавления исследуемого раствора.

Реакция образования мышьяка. Если выделяющийся газообразный мышьяковистый водород пропускать через накаленную

трубку, то происходит разложение AsH_3 и образуется буро-серый налет мышьяка:

$$2AsH_3 \longrightarrow \downarrow 2As + 3H_2$$

Аналогичную реакцию дает и сурьмянистый водород. Чтобы отличить мышьяк от сурьмы, осевшей на нагретых стенках стеклянной трубки, следует пропустить в трубку сероводород. При этом буро-серый налет мышьяка превращается в желтый налет сернистого мышьяка, а сурьмы — в оранжевый, исчезающий при последующем пропускании в трубку хлористого водорода.

Реакция восстановления иода. При пропускании AsH_3 через трубку с кристаллическим иодом образуется красный иодид мышьяка:

$$AsH_3 + 3I_2 \longrightarrow AsI_3 + 3HI$$

Образование соединений с хлоридом ртути(II). Если AsH_3 пропускать через ватный тампон, пропитанный раствором ацетата свинца, а затем через сухой бумажный фильтр, предварительно пропитанный хлоридом ртути(II) (рис. 25), то на бумаге появляется желто-бурое пятно. Тампон ваты пропитывают $Pb(CH_3COO)_2$ для улавливания H_2S, который может выделяться наряду с AsH_3, если в исследуемом растворе имеются сернистые соединения.

Метод получения окраски на бумаге, пропитанной $HgCl_2$, считается лучшим и дает возможность открывать тысячные доли миллиграмма мышьяка (в пересчете на As_2O_3).

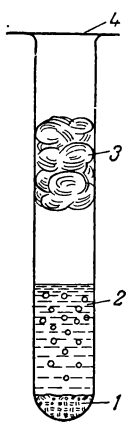


Рис. 25. Обнаружение AsH_3:
1 — металлический цинк; *2* — смесь анализируемого раствора с H_2SO_4; *3* — вата, пропитанная раствором ацетата свинца; *4* — фильтровальная бумага, пропитанная раствором хлорида ртути(II) или нитрата серебра.

Условия проведения реакции. 1. Во всех методах, основанных на образовании AsH_3, должны отсутствовать соединения, образующие в условиях опыта H_2S, SO_2, PH_3.

Для восстановления мышьяка удобно также пользоваться сплавами цинка с медью, например сплавом Деварда — Cu — Al — Zn.

2. Необходимо применять химически чистые исходные материалы; в них не должно содержаться даже следов мышьяка.

3. Органические вещества и окислители мешают реакции и поэтому предварительно должны быть разрушены.

4. При проведении реакции обнаружению мышьяка мешают фосфористый водород и сурьмянистый водород, которые ведут себя аналогично мышьяковистому водороду.

5. Нагревание, а также предварительное добавление сульфата железа(II) способствует ускорению реакции восстановления соединений мышьяка(V).

6. *Мышьяковистый водород очень ядовит* (тяга!).

Восстановление соединений мышьяка до элементного мышьяка. К нескольким каплям раствора арсенита или арсената прилейте избыток хлористо-водородной кислоты и насыщенного раствора хлорида олова(II) в той же кислоте, смесь нагрейте. При этом выделяется

мышьяк, который обнаруживают по побурению раствора или образованию черного осадка:

$$Sn^{2+} + HAsO_4^{2-} + 6Cl^- + 3H^+ \longrightarrow [SnCl_6]^{2-} + AsO_2^- + 2H_2O \qquad (а)$$

$$Sn^{2+} - 2e^- + 6Cl^- \longrightarrow [SnCl_6]^{2-} \quad | \,1$$

$$HAsO_4^{2-} + 2e^- + 3H^+ \longrightarrow AsO_2^- + 2H_2O \quad | \,1$$

$$AsO_2^- + 4H^+ \rightleftarrows As^{3+} + 2H_2O$$

$$3Sn^{2+} + 2As^{3+} + 18Cl^- \longrightarrow 3[SnCl_6]^{2-} + \downarrow 2As \qquad (б)$$

$$Sn^{2+} - 2e^- + 6Cl^- \longrightarrow [SnCl_6]^{2-} \quad | \,3$$

$$As^{3+} + 3e^- \longrightarrow As \quad | \,2$$

Условия проведения реакции. 1. Раствор должен содержать достаточное количество кислоты, обеспечивающее образование As^{3+}.

2. Ионы, восстанавливающиеся в кислой среде, должны быть предварительно удалены.

3. Реакцию лучше проводить с концентрированными растворами солей мышьяковых кислот.

4. Нагревание способствует восстановлению.

§ 10. Обнаружение ионов сурьмы(III)

Для раздельного обнаружения Sb^{III} и Sb^{V} существует очень мало специфических реакций, но известны общие реакции открытия как Sb^{III}, так и Sb^{V}. Кроме того, для обнаружения Sb^{III} можно использовать специфические реакции на Sb^{V}, предварительно окислив Sb^{III} до Sb^{V}.

Окисление проводят броматом, перманганатом, хроматом и другими окислителями в кислой среде (см. § 2).

Реакция с гетерополикислотами — фосфорно-, кремне- и германиевомолибденовой кислотами $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$, $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$, $H_8[Ge(Mo_2O_7)]$. Поместите в пробирку по 5 капель раствора, содержащего Sb^{III}, и реактива. Слегка нагрейте смесь. Sb^{III} восстанавливает Mo^{VI}, входящий в состав гетерополикислот, с образованием соединений молибдена низшей валентности, окрашенных в синий цвет (молибденовая синь) и экстрагируемых амиловым спиртом.

Сильные восстановители, в том числе Sn^{2+} и Fe^{2+}, должны быть отделены, так как они также восстанавливают гетерополикислоты.

Отношение к действию HI. С иодистоводородной кислотой и иодидами в кислой среде Sb^{III} (в отличие от Sb^{V}) не реагирует с выделением иода.

Реакция с метилфлуороном $C_{13}H_4O_2(OH)_3CH_3$. Поместите на фильтровальную бумагу 1—2 капли спиртового хлористоводородного раствора реактива; бумагу высушите. Бумага окрашивается в желтый цвет. На бумагу поместите каплю подкисленного анализируемого раствора и несколько капель смеси $H_2O_2 + HCl$. В присутствии Sb^{III} появляется красное пятно.

Реакция специфична для Sb^{III}, поэтому следует избегать присутствия восстановителей, способных восстановить Sb^{V} до Sb^{III}, и окислителей, окисляющих Sb^{III} до Sb^{V}.

§ 11. Обнаружение ионов сурьмы(V)

Отношение к действию HI. С иодистоводородной кислотой и иодидами в кислой среде Sb^{V}, в отличие от Sb^{III}, реагирует с выделением I_2.

Реакция с метиловым фиолетовым. Прилейте к капле исследуемого раствора 3—5 капель концентрированной хлористоводородной кислоты,

затем каплю раствора реактива. В присутствии Sb^V образуется тонкая фиолетовая суспензия малорастворимого соединения метилового фиолетового с $[SbCl_6]^-$.

§ 12. Общие реакции обнаружения Sb^{III} и Sb^V

Реакция гидролиза хлоридов сурьмы. К нескольким каплям раствора $SbCl_3$ или $SbCl_5$ прибавьте воды. В результате гидролиза образуются белые осадки хлорокисей сурьмы:

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftarrows \downarrow SbOCl + 2HCl$$

$$SbCl_5 + 2H_2O \rightleftarrows \downarrow SbO_2Cl + 4HCl$$

Условия проведения реакции. 1. pH среды должен быть не меньше 3—4. Избыток кислоты затрудняет выделение осадка.

2. Раствор следует нагревать, что способствует осаждению хлорокиси сурьмы и ортосурьмяной кислоты.

3. Аналогичную реакцию дает Bi^{3+} (см. § 6). Однако образовавшиеся соединения сурьмы и висмута можно различить по растворимости их в винной кислоте. Соединения сурьмы растворяются в винной кислоте с образованием растворимых в воде внутрикомплексных соединений, а соединения висмута не растворяются.

4. Органические оксисоединения, в частности винная кислота, должны быть предварительно удалены из раствора, так как в присутствии оксисоединений осадок не образуется.

Реакция восстановления ионов сурьмы металлическим железом. Подкислите исследуемый раствор хлористоводородной кислотой, прибавьте к нему мелко изрезанную железную проволоку (предварительно зачищенную наждачной бумагой) и нагрейте. В присутствии соединений сурьмы выделяются черные хлопья элементарной сурьмы:

$$3Fe + 2Sb^{3+} \longrightarrow 3Fe^{2+} + \downarrow 2Sb$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при pH = 1—2.

2. В растворе не должно быть сильных окислителей.

3. Реакцию лучше вести при нагревании.

4. При растворении проволоки в хлористоводородной кислоте без добавления испытуемого раствора не должны образовываться черные хлопья.

5. Ионы олова(IV), обычно сопутствующие сурьме, не мешают реакции и восстанавливаются в хлористоводородном растворе до $SnCl_2$.

6. В качестве восстановителей можно пользоваться и другими металлами, окислительно-восстановительный потенциал которых меньше, чем потенциал сурьмы, например оловом, цинком, магнием и алюминием.

§ 13. Обнаружение ионов олова(II)

Восстановительные свойства Sn^{2+}-ионов. К нескольким каплям насыщенного раствора хлорида олова(II) в хлористоводородной среде прибавьте 5 капель раствора хлорида мышьяка(III). Выпадает темный осадок мышьяка.

Соединения олова(II) обладают резко выраженными восстановительными свойствами. Они восстанавливают не только соединения мышьяка, но и соединения платины, золота, серебра, ртути, меди,

а также свинца, висмута и др. В результате таких реакций выделяются металлы.

В ряде случаев восстановление может быть выполнено в щелочной или аммиачной средах (Bi^{3+}, Pb^{2+}, $Ag(NH_3)_2^+$, Pt^{2+}, Pt^{IV} и др.). При обнаружении олова(II) с помощью ионов серебра реакцию следует проводить в аммиачной среде.

Fe^{3+} восстанавливается Sn^{2+} до Fe^{2+}.

Очень часто Sn^{2+} открывают посредством хлорида ртути(II) (см. § 3), гексацианоферрата(III), отличающегося сильными окислительными свойствами (см. гл. XI, § 9) и восстанавливающегося в гексацианоферрат(II), который дает с Fe^{3+} осадок берлинской лазури.

Отношение к действию $(NH_4)_2S$. При действии $(NH_4)_2S$ из растворов, содержащих Sn^{2+}, выделяется осадок SnS бурого цвета [отличие от Sn^{IV}, сульфид которого SnS_2 растворяется в $(NH_4)_2S$].

Реакция с фосфорномолибденовой кислотой. Sn^{2+} восстанавливает реактив до молибденовой сини.

Реакция с какотелином $C_{20}H_{22}N_2O_5(NO_2)_2$. Реактив вызывает в кислых растворах солей олова(II) фиолетовое окрашивание.

§ 14. Обнаружение ионов олова(IV)

Отношение к действию $(NH_4)_2S$. В отличие от действия сероводорода в кислой среде сульфид аммония не выделяет из щелочных растворов, содержащих Sn^{IV}, сульфид олова(IV) (отличие от Sn^{2+}) вследствие его растворения в $(NH_4)_2S$ с образованием тиостанната SnS_3^{2-}.

Отношение к действию окислителей. Окислители не действуют на Sn^{IV} (отличие от Sn^{2+}).

Реакция с купферроном $C_6H_5N(NO)ONH_4$. Реактив образует с Sn^{IV} в кислом растворе малорастворимый осадок. Пользуясь этим реактивом, можно количественно осадить и отделить Sn^{IV} от многих других элементов.

§ 15 Общие реакции обнаружения ионов олова(II) и олова(IV)

Окрашивание пламени. В фарфоровую чашку налейте (под тягой!) концентрированную хлористоводородную кислоту и опустите в нее несколько кусочков металлического цинка, не содержащего олова. Перемешайте эту смесь пробиркой, наполовину наполненной водой. Смоченное жидкостью дно пробирки быстро внесите в бесцветное пламя газовой горелки. При этом не должно наблюдаться васильково-синего окрашивания пламени.

Повторите опыт, добавив к хлористоводородному раствору в фарфоровой чашке исследуемый раствор, содержащий ионы олова. При внесении в бесцветное пламя горелки донышка пробирки, смоченного этим раствором, появляется быстро исчезающее васильково-синее окрашивание пламени. Причины этого явления до сих пор не выяснены. Однако это не вызывается горением SnH_4, который, как это полагали прежде, образуется в процессе восстановления соединений олова металлическим цинком.

Условия проведения реакции. 1. Среда должна быть сильнокислой, т. е. соответствовать концентрированному раствору хлористоводородной кислоты.

2. Цинк должен быть химически чистым.

3. Работу следует проводить *под тягой*, так как образующиеся при этом водородные соединения мышьяка и фосфора (присутствующие в растворе) *сильно ядовиты.*

§ 16. Отделение ионов олова от других ионов четвертой аналитической группы

Важнейшие методы отделения олова от других элементов основаны на свойствах его сульфидов. От катионов подгруппы меди олово(IV) отделяют осаждением сульфидов в щелочных растворах при pH > 9, при этом ионы олова остаются в растворе; от ионов мышьяка — осаждением As_2S_3 и As_2S_5 в концентрированной хлористоводородной кислоте; от ионов мышьяка и сурьмы осаждением их сероводородом в кислом растворе в присутствии $C_2O_4^{2-}$ и F^-, при этом ионы олова не осаждаются в виде сульфидов; этим же способом можно отделить Sn^{II} от Sn^{IV}.

Разделение основано на том, что олово(IV) с оксалат- и фторид-ионами образуют прочные комплексы, не разлагаемые сероводородом:

$$[SnCl_6]^{2-} + 2C_2O_4^{2-} \longrightarrow \underset{\text{белый осадок}}{\downarrow Sn(C_2O_4)_2} + 6Cl^- \qquad (а)$$

$$Sn(C_2O_4)_2 + C_2O_4^{2-} \longrightarrow \underset{\text{раствор}}{[Sn(C_2O_4)_3]^{2-}}$$

$$[SnCl_6]^{2-} + 6F^- \longrightarrow [SnF_6]^{2-} + 6Cl^- \qquad (б)$$

§ 17. Обнаружение ионов германия(IV)

Реакция с молибдатом аммония $(NH_4)_2MoO_4$. Поместите на фарфоровую пластинку по капле исследуемого раствора, раствора $(NH_4)_2MoO_4$ и HNO_3. Спустя несколько минут в присутствии Ge^{IV} появляется желтая окраска.

AsO_4^{3-}, PO_4^{3-}, SiO_3^{2-} дают аналогичные соединения и поэтому должны быть предварительно отделены. Сурьма(III) и олово(IV) не мешают реакции.

Реакция с молибдатом аммония в присутствии бензидина $H_2N—C_6H_4—C_6H_4—NH_2$. С молибдатом аммония Ge^{IV} образует сначала германиевомолибденовую кислоту $H_8[Ge(Mo_2O_7)_6]$, отличающуюся повышенными окислительными свойствами и окисляющую бензидин в бензидиновую синь. Реакция сопровождается одновременным образованием молибденовой сини. Реакция чувствительна. Арсенаты, фосфаты, силикаты образуют аналогичные комплексные кислоты и поэтому должны быть удалены. Sb^{III}, Sn^{IV}, Se^{IV}, Te^{IV}, Te^{VI} и Me^{VI} реакции не мешают. Реакцию проводят на фарфоровой пластинке, на которую помещают по капле испытуемого раствора молибдата аммония и бензидина и несколько капель насыщенного раствора CH_3COONa.

Образование K_2GeF_6. Сероводород осаждает из растворов солей германия белый GeS_2, растворимый в $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2S_2$ и NaOH (см. § 2). В присутствии HF германий(IV) не осаждается H_2S. Этой реакцией пользуются для отделения Ge^{IV} от мышьяка и сурьмы. Растворяют GeS_2 в смеси H_2O_2 с NH_4OH или в HF. В последнем случае образуется $H_2[GeF_6]$. Если к полученному раствору прибавить K_2CO_3 и нагреть до кипения, то получают серовато-белый прозрачный осадок $K_2[GeF_6]$.

Реакция с магнезиальной смесью ($MgCl_2 + NH_3 + NH_4Cl$). Магнезиальная смесь осаждает из растворов, содержащих Ge^{IV}, белый ортогерманат магния Mg_2GeO_4, растворимый в тартрате аммония. Это позволяет отделять фосфаты и арсенаты, также образующие осадки с магнезиальной смесью, от Ge^{IV}.

§ 18. Отделение ионов германия от других ионов четвертой аналитической группы

Германий отделяют от других элементов отгонкой в виде $GeCl_4$ (т. кип. 86 °С). Для этого применяют соответствующую дистилляционную колбу. Этот метод позволяет количественно отделять германий от многих элементов. Следует иметь в виду, что летучие хлориды образуют также As^{III}, Sn^{IV}, Sb^{III} и др.

Кроме того, в растворах, содержащих HF, германий(IV) не осаждается сероводородом; пользуясь этим, его отделяют от мышьяка и сурьмы.

В концентрированной хлористоводородной кислоте $GeCl_4$ растворяется мало и может быть отделен от растворимых хлористых соединений мышьяка, сурьмы и олова многократной экстракцией их концентрированной хлористоводородной кислотой.

§ 19. Обзор действия реактивов на катионы четвертой аналитической группы

В табл. 20 приведен обзор действия реактивов на катионы IV аналитической группы. При помощи этой таблицы сделайте самостоятельно выводы о свойствах катионов IV аналитической группы и способах их разделения и обнаружения.

§ 20. Основы теории осаждения сульфидов катионов четвертой аналитической группы групповым реактивом — сероводородом

Влияние различных факторов на осаждение сульфидов. Выделение осадков сульфидов начинается тогда, когда произведение концентраций ионов $[Kt^{2+}]$ $[S^{2-}]$ превысит произведение растворимости $ПР_{KtS}$. Следовательно, при осаждении сульфидов катионов той или иной аналитической группы концентрация сульфид-иона должна быть достаточно высокой, чтобы были превзойдены произведения растворимости.

Наиболее высокая концентрация сульфид-иона имеется в растворах сульфидов натрия и аммония, наименьшая — в водном и особенно в хлористоводородных растворах H_2S (влияние на электролитическую диссоциацию одноименного иона).

На полноту осаждения сульфидов сероводородом оказывают влияние различные факторы. Главным из них являются ПР данного сульфида и pH раствора.

Чем меньше растворимость осаждаемого сульфида, тем быстрее и полнее он выпадает в осадок.

Зависимость концентрации сульфид-ионов от $[H^+]$ в кислом растворе. Сероводород является очень слабой кислотой, диссоциирующей ступенчато. Первую ступень электролитической диссоциации сероводородной кислоты выражают уравнением:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \qquad (a)$$

Применив закон действия масс, находим первую константу диссоциации $K_{1_{H_2S}}$

$$K_{1_{H_2S}} = [H^+][HS^-]/[H_2S] = 1{,}08 \cdot 10^{-7} \qquad (1)$$

Таблица 20. **Действие некоторых реактивов на кати**

Реактивы	Кати				
	Cd^{2+}	Bi^{3+}	Hg^{2+}	Cu^{2+}	$As^{III}(AsO_3^{3-})$
NaOH или KOH	Белый осадок $Cd(OH)_2$ Растворяется в аммиаке	Белый осадок **$Bi(OH)_3$**	Желтый осадок **HgO**	Сине-зеленый осадок $Cu(OH)_2$ Растворяется в аммиаке и щелочах	
		Растворяются в кислотах			
NH_3	Белые осадки		Белый осадок. Амидосоединение. Растворяется в растворах аммониевых солей	Сине-зеленый осадок. Основная соль. Растворяется в минеральных кислотах и в избытке реактива с образованием синего комплекса **$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$**	
	$Cd(OH)_2$ Растворяется в избытке реактива	Основная соль Растворяется в минеральных кислотах			
Na_2CO_3 или K_2CO_3	Белые осадки		Красно-бурый осадок $Hg_2(OH)_2CO_3$	Зеленый осадок $Cu_2(OH)_2CO_3$ Растворяется в аммиаке	
	$Cd_2(OH)_2CO_3$ Растворяется в аммиаке	$Bi(OH)CO_3$			
	Растворяются в азотной кислоте				
HCl+H_2S	Желтый осадок **CdS** Растворяется в минеральных кислотах	Черные осадки **Bi_2S_3** Растворяется в HNO_3	**HgS** Растворяется в царской водке	**CuS** Растворяется в HNO_3	Желтые **As_2S_3** Растворяют $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2S_2$; не в концентрированной стоводород
$(NH_4)_2S$	Желтый осадок CdS	Черные осадки Bi_2S_3	HgS	CuS	
$Na_2S_2O_3$ (при подкислении и нагревании)		Bi_2S_3	HgS	**$Cu_2S + S$**	Желтые $As_2S_3 + S$
KI		Черно-бурый осадок **BiI_3** Растворяется в избытке реактива	Красный осадок **HgI_2** Растворяется в KCN и избытке KI	Белый **CuI** Бурый **I_2**	Красный осадок **AsI_3** (в концентрированных растворах осадок)

оны четвертой аналитической группы

оны					
$As^{V}(AsO_4^{3-})$	Sn^{2+}	$Sn^{IV}(SnCl_6^{2-})$	$Sb^{III}(SbCl_6^{3-})$	$Sb^{V}(SbCl_6^{-})$	$Ge^{IV}(GeCl_6^{2-})$
	Белые осадки				
	$Sn(OH)_2$	$Sn(OH)_4$	$Sb(OH)_3$	$SbO(OH)_3$	
	Растворяются в избытке щелочи и в хлористоводородной кислоте				
	Белые осадки				
	$Sn(OH)_2$	$Sn(OH)_4$	$Sb(OH)_3$	$SbO(OH)_3$	
	Не растворяются в избытке аммиака				
	Белые осадки				
	$Sn(OH)_2$	$Sn(OH)_4$	$Sb(OH)_3$	$SbO(OH)_3$	
осадки	Бурый осадок **SnS** Растворяется в концентрированной HCl и $(NH_4)_2S_2$; не растворяется в $(NH_4)_2S$	Желтый осадок **SnS_2** Растворяется в $(NH_4)_2S$ и $(NH_4)_2S_2$ и концентрированной хлористоводородной кислоте	Оранжевые осадки		Белый осадок GeS_2 Растворяется в $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2S_2$, в хлористоводородной и фтористоводородной кислотах
As_2S_5 и $As_2S_3 + S$ ся в аммиаке, $(NH_4)_2S$ и растворяются ванной хлорной кислоте			**Sb_2S_3**	**Sb_2S_5**	
	Растворяются в $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2S_2$ и концентрированной хлористоводородной кислоте				
	Не растворяются в $(NH_4)_2CO_3$ (в отличие от As_2S_3 и As_2S_5)				
	Бурый осадок **SnS**				
осадки	Бурый осадок	Желтый осадок	Оранжевые осадки		Белый осадок
$As_2S_3 + S$	**SnS**	**SnS_2**	$Sb_2S_3 + S$	$Sb_2S_5 + S$	GeS_2
Красно-бурое окрашивание **$AsI_3 + I_2$**				Бурое окрашивание I_2	

Реактивы	Кати				
	Cd^{2+}	Bi^{3+}	Hg^{2+}	Cu^{2+}	$As^{III}(AsO_3^{3-})$
Na_2HPO_4	Белые осадки $Cd_3(PO_4)_2$ Растворяется в аммиаке и уксусной кислоте	**$BiPO_4$** Не растворяется в уксусной и разбавленной азотной кислоте	Белый осадок $HgHPO_4$	Голубой осадок $Cu_3(PO_4)_2$ Растворяется в аммиаке и уксусной кислоте	
$AgNO_3$ или $[Ag(NH_3)_2]^+$					Желтый осадок **Ag_3AsO_3** Растворяются азотной
$(NH_4)_2MoO_4 +$ $+ HNO_3$					
$MgCl_2 +$ $+ NH_3 +$ $+ NH_4Cl$		Белый осадок $Bi(OH)_3$		Сине-зеленый осадок. Основная соль. Растворяется в минеральных кислотах и в избытке реактива с образованием синего комплекса	
Окислители					$As^{III} \rightarrow As^V$
Восстановители		**Bi**	**$[Hg_2]^{2+}$, Hg**	**Cu^+, Cu**	**As, AsH_3**

Концентрацию ионов водорода в водном растворе сероводорода, диссоциирующем по первой ступени, вычисляют по формуле, выведенной для слабых одноосновных кислот

$$[H^+] = \sqrt{K_{HAn} C_{HAn}} = \sqrt{1{,}08 \cdot 10^{-7} \cdot 0{,}1} \approx 10^{-4} \text{ моль/л}$$

pH водного раствора сероводорода равен приблизительно 4.

Вторую ступень диссоциации сероводородной кислоты выражают уравнением:

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \qquad (б)$$

Продолжение

оны					
$As^{V}(AsO_4^{3-})$	Sn^{2+}	$Sn^{IV}(SnCl_6^{2-})$	$Sb^{III}(SbCl_6^{3-})$	$Sb^{V}(SbCl_6^{-})$	$Ge^{IV}(GeCl_6^{2-})$
	Белый осадок $Sn_3(PO_4)_2$ + + $SnHPO_4$	Адсорбционное соединение метаоловянной кислоты с фосфорной кислотой (при кипячении в азотнокислом растворе)			
Осадок шоколадного цвета Ag_3AsO_4 в аммиаке и кислоте	Черный осадок Ag (в аммиачной среде)				
Желтый осадок $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$ Растворяется в щелочах и аммиаке	Белые осадки				
	H_2SnO_3	H_2SnO_3	$HSbO_3$	$HSbO_3$	$H_8[Ge(Mo_2O_7)_6]$ желтая
Белый осадок $MgNH_4AsO_4$ Растворяется в хлористоводородной кислоте	Белые осадки				$Mg_2[GeO_4]$ Растворяется в тартрате аммония
	$Sn(OH)_2$	$Sn(OH)_4$	$Sb(OH)_3$	$SbO(OH)_3$	
	$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{IV}$		$Sb^{III} \rightarrow Sb^{V}$		
AsO_3^{3-}, As, AsH_3		Sn^{2+}	Sb, SbH_3	Sb^{III}, Sb, SbH_3	GeH_4

и вторую константу диссоциации $K_{2_{H_2S}}$ вычисляют по формуле:

$$K_{2_{H_2S}} = [H^+][S^{2-}]/[HS^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-15} \quad (2)$$

Умножив константу первой ступени диссоциации на константу второй ступени, получим

$$[H^+]^2[S^{2-}]/[H_2S] = 1{,}08 \cdot 10^{-7} \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-15} = 1{,}08 \cdot 10^{-22} \quad (3)$$

Концентрация сероводорода в кислом растворе равна:

$$[H_2S] = C_{общ} - C_{дисс}$$

$C_{общ}$ для H_2S при нормальном давлении и 25 °С равна или меньше 10^{-1} моль/л, а $C_{дисс}$ в кислом растворе очень мала. Следовательно, $[H_2S]$ в хлористоводородном растворе можно считать равной 10^{-1} моль/л. Подставляя эту величину в уравнение (3), получим:

$$[H^+]^2[S^{2-}] = 1{,}08 \cdot 10^{-22} \cdot 10^{-1} = 1{,}08 \cdot 10^{-23} \quad (4)$$

Из уравнения (4) находим $[S^{2-}]$:

$$[S^{2-}] = 1{,}08 \cdot 10^{-23}/[H^+]^2 \quad (5)$$

Из этого уравнения следует, *что концентрация S^2-ионов в кислом растворе обратно пропорциональна квадрату концентрации ионов водорода.*

Например, если $[H^+] = 1$ моль/л (pH = 0), то $[S^{2-}] = 1{,}08 \cdot 10^{-23}$ моль/л. Если же $[H^+]$ в 100 раз меньше 1 и равна $1/100 = 10^{-2}$ моль/л (pH = 2), то

$$[S^{2-}] = 1{,}08 \cdot 10^{-23}/(10^{-2})^2 = 1{,}08 \cdot 10^{-19} \text{ моль/л}$$

т. е. больше первоначальной в 100^2, т. е. в 10 000 раз. Ниже приводится зависимость $[S^{2-}]$ от pH среды:

	$[S^{2-}]$ моль/л	pH
В водном растворе	$1{,}0 \cdot 10^{-15}$	~4
В хлористоводородном растворе при $[H^+]=10^{-2}$ моль/л	$1{,}08 \cdot 10^{-19}$	2
В хлористоводородном растворе при $[H^+]=1$ моль/л	$1{,}08 \cdot 10^{-23}$	0
В хлористоводородном растворе при $[H^+]=3 \cdot 10^{-1}$ моль/л	$1{,}1 \cdot 10^{-22}$	0,5

Эти величины показывают, что $[S^{2-}]$ в кислых растворах с pH = 2 вполне достаточна для осаждения сульфидов из 0,1 *М* растворов электролитов, если $[Kt^{2+}][S^{2-}] = ПР_{KtS} = 10^{-1} \cdot 10^{-19} = 10^{-20}$, т. е. если $ПР_{KtS} \leqslant 10^{-20}$. Такими соединениями являются все сульфиды катионов четвертой аналитической группы, а также ZnS ($ПР_{ZnS} = 1{,}6 \cdot 10^{-24}$) и CoS ($ПР_{CoS} = 4{,}0 \cdot 10^{-21}$), способные соосаждаться с менее растворимыми сульфидами. Поэтому из очень слабокислых и, тем более, из нейтральных или щелочных растворов нельзя посредством сероводорода четко отделить катионы четвертой группы от катионов третьей группы в виде сульфидов.

По мере увеличения $[H^+]$ можно достичь такого состояния, при котором концентрация сульфид-ионов уменьшится до таких пределов, когда сульфиды IV группы будут выпадать в осадок, а осаждение сульфидов III группы наблюдаться не будет.

Зависимость растворимости сульфида от $[H^+]$ раствора. Подставляем значение $[S^{2-}]$ в уравнение, выражающее произведение растворимости сульфида:

$$ПР_{KtS} = [Kt^{2+}]\,1{,}08 \cdot 10^{-23}/[H^+]^2 \quad (6)$$

Отсюда определим растворимость сульфида:

$$P_{KtS} = [Kt^{2+}] = ПР_{KtS}\,[H^+]^2/1{,}08 \cdot 10^{-23} \text{ моль/л} \quad (7)$$

Из уравнения (7) видно, что *растворимость сульфидов типа* KtS *возрастает прямо пропорционально квадрату концентрации ионов водорода.*

При постоянном значении $[H^+]$ и различных значениях $ПР_{KtS}$ наблюдается различие в осаждающем действии сероводорода: быстрее и полнее осаждаются наименее растворимые сульфиды.

В качественном анализе для отделения катионов IV аналитической группы в виде сульфидов осаждение сероводородом выполняют в кислой среде. В конце осаждения кислотность раствора доводят до 0,3 н.

Если допустить, что концентрация ионов водорода в 0,3 н. хлористоводородной кислоте равна общей концентрации кислоты, т. е. $[H^+] = 3 \cdot 10^{-1}$ моль/л ($pH \approx 0{,}5$), то, подставив это значение в приведенное выше уравнение для P_{KtS}, можно написать:

$$[Kt^{2+}] = P_{KtS} = ПР_{KtS} (3 \cdot 10^{-1})^2 / 1{,}08 \cdot 10^{-23} = 0{,}83 \cdot 10^{22} ПР_{KtS} \quad (8)$$

В качественном анализе считают, что электролит практически нерастворим, если в насыщенном растворе его $[Kt^{2+}] = 10^{-4} - 10^{-5}$ моль/л (например: $ПР_{BaSO_4} \approx 10^{-10}$; $[Ba^{2+}] \approx 10^{-5}$ моль/л).

Подставив в уравнение (8) значение $[Kt^{2+}]$, равное 10^{-5}, получим:

$$10^{-5} = 0{,}83 \cdot 10^{22} ПР_{KtS}$$

$$ПР_{KtS} \approx 10^{-27} \quad (9)$$

Из уравнения (9) следует, что все бинарные сульфиды (типа KtS), для которых $ПР_{KtS} \leqslant 10^{-27}$ *и* $pПР_{KtS} = -\lg ПР_{KtS} \geqslant 27$, *являются практически нерастворимыми в 0,3 н. хлористоводородной кислоте и осаждаются из кислых растворов своих солей при насыщении их сероводородом.* Так ведут себя HgS ($ПР_{HgS} = 1{,}6 \cdot 10^{-52}$; $pПР_{HgS} = 51{,}80$), CuS ($ПР_{CuS} = 6{,}3 \cdot 10^{-36}$; $pПР_{CuS} = 35{,}20$) и др. В то же время ZnS ($ПР_{ZnS} = 1{,}6 \cdot 10^{-24}$; $pПР_{ZnS} = 23{,}80$), MnS ($ПР_{MnS} = 1{,}1 \cdot 10^{-15}$; $pПР_{MnS} \approx 15$) и другие, для которых $ПР_{KtS} > 10^{-27}$ и $pПР_{KtS} < 27$ растворяются в хлористоводородной среде и не осаждаются из сильнокислых растворов.

Если, например, $ПР_{KtS}$ равняется величине порядка 10^{-44}, то в 0,3 н. растворе HCl

$$P_{KtS} = [Kt^{2+}] = 10^{-44} (3 \cdot 10^{-1})^2 / 1{,}08 \cdot 10^{-23} \approx 10^{-23} \text{ моль/л}$$

Отсюда можно сделать вывод, что в 0,3 н. хлористоводородной кислоте осадок сульфида практически не будет растворяться, или другими словами, в 0,3 н. хлористоводородном растворе сероводород полностью осаждает соответствующие сульфиды, для которых $ПР_{KtS} \leqslant 10^{-44}$. Исходя из аналогичных расчетов, можно показать, что MnS ($ПР_{MnS} \approx 10^{-15}$) легко растворится в 0,3 н. растворе HCl, т. е. осадить MnS сероводородом в такой среде нельзя.

Более растворимые сульфиды осаждаются только из нейтральных или щелочных растворов. Например, HgS можно осадить в кислой, нейтральной и щелочной среде; ZnS — в формиатной, уксуснокислой, нейтральной или щелочной; MnS — только в щелочной.

По значениям растворимости сульфидов можно видеть, что даже при $pH < 2$ достигается полное осаждение сульфидов, образованных катионами IV аналитической группы, и, следовательно, их можно отделить от более растворимых сульфидов. При этом следует иметь в виду, что ZnS, CoS и NiS частично могут оказаться в осадке.

Расчет $[H^+]$, при которой достигается полнота осаждения сульфида. Суммарная концентрация ионов водорода в водном растворе сероводорода складывается из концентрации ионов водорода, образующихся по уравнениям (а) и (б) (см. стр. 301—304). Но так как концентрация ионов водорода, образующихся согласно уравнению (а), равна концентрации гидросульфид-ионов $[HS^-]$ и, согласно уравнению (б), равна

концентрации сульфид-иона $[S^{2-}]$, то общая концентрация H^+ будет:

$$[H^+] = [HS^-] + [S^{2-}]$$

Учитывая малую степень электролитической диссоциации HS^-, можем пренебречь $[S^{2-}]$. Тогда $[H^+] \approx [HS^-]$. Подставив значение $[H^+]$ в уравнение (2), получим:

$$[S^{2-}] = K_{2_{H_2S}} = 1{,}0 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л}$$

Следовательно, *концентрация сульфид-иона в водном растворе* H_2S *очень мала и равна* $1{,}0 \cdot 10^{-15}$ моль/л. Концентрация S^{2-}-ионов в 0,3 н. хлористоводородном растворе сероводорода, согласно уравнению (5), равна:

$$[S^{2-}] = 1{,}08 \cdot 10^{-23}/(3 \cdot 10^{-1})^2 \approx 1{,}1 \cdot 10^{-22} \text{ моль/л}$$

т. е. *по сравнению с водным раствором сероводорода концентрация сульфид-иона в хлористоводородном растворе уменьшается в* 10^7 *раз.*

В 1 *М* растворе $(NH_4)_2S$ концентрация сульфид-ионов $[S^{2-}] = 10^{-6}$ моль/л и pH = 9,26 (см. гл. VI, §17), а в 0,1 *М* растворе она равна 10^{-7} моль/л, т. е. по сравнению с водным раствором, и тем более с кислым раствором сероводорода, $[S^{2-}]$ в щелочном растворе чрезвычайно возрастает.

Вот почему сульфиды типа KtS, для которых $ПР_{KtS} > 10^{-27}$, осаждают сероводородом в щелочной среде, а осаждение сульфидов катионов IV аналитической группы ведут в кислой среде.

Для выделения сульфидов и гидроокисей, образуемых катионами III аналитической группы, необходимо вести осаждение сероводородом в нейтральной или слабощелочной среде.

Поэтому для разделения катионов IV и III аналитических групп осаждение сероводородом проводят сначала в кислой среде. Затем отделяют выпавший осадок сульфидов катионов IV группы и фильтрат подщелачивают NH_3. Концентрация S^{2-} в растворе увеличивается и выпадают сульфиды и гидроокиси катионов III аналитической группы. Для полноты осаждения добавляют раствор $(NH_4)_2S$.

Из уравнения (3) концентрация ионов водорода в водном растворе сероводорода равна:

$$[H^+] = \sqrt{1{,}08 \cdot 10^{-22}\,[H_2S]/[S^{2-}]}$$

при $C_{H_2S} \approx [H_2S] = 0{,}1M$

$$[H^+] = \sqrt{1{,}08 \cdot 10^{-23}/[S^{2-}]}$$

При достижении полного (количественного) осаждения сульфида $[Kt^{2+}][S^{2-}] = ПР_{KtS}$, а $[Kt^{2+}] \leqslant 10^{-5}$ моль/л, откуда

$$[S^{2-}] = ПР_{KtS}/[Kt^{2+}] = ПР_{KtS}/10^{-5}$$

Подставляя значение $[S^{2-}]$ из этого уравнения в приведенное выше, получим:

$$[H^+] = \sqrt{1{,}08 \cdot 10^{-23}\,[Kt^{2+}]/ПР_{KtS}} \qquad (10)$$

Это уравнение применяют для расчета $[H^+]$, при которой может быть достигнуто количественное осаждение сульфидов типа KtS.

Для расчета наивысшей допустимой величины $[H^+]$, при которой происходит количественное осаждение всех бинарных сульфидов данной группы, в формулу (10) подставляют значение $ПР_{KtS}$ наиболее растворимого сульфида, который может присутствовать в данном растворе. При этом исходят из того, что если полностью осядет наиболее раство-

римый сульфид, то и все остальные (менее растворимые) сульфиды выделятся в осадок при рассчитанном значении pH. Наиболее растворимым бинарным сульфидом ионов IV группы является сульфид олова ($ПР_{SnS} = 1 \cdot 10^{-27}$)

$$P_{SnS} = \sqrt{ПР_{SnS}} = \sqrt{1 \cdot 10^{-27}} \approx 3 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л}$$

Подставив в формулу (10) численное значение * $ПР_{SnS}$, $[Kt^{2+}] = 10^{-5}$, получим:

$$[H^+] = \sqrt{1{,}08 \cdot 10^{-23} \cdot 10^{-5}/1 \cdot 10^{-27}} = 3 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$$
$$pH = 1 - \lg 3 = 1 - 0{,}48 = 0{,}52$$

Следовательно, 1) при $pH \approx 0{,}5$ ($[H^+] = 3 \cdot 10^{-1}$ моль/л) двухзарядные катионы IV аналитической группы количественно осаждаются сероводородом в виде сульфидов; 2) осаждение сероводородом сульфидов катионов IV аналитической группы при $pH = 0{,}5$ может успешно применяться для отделения катионов IV группы от катионов III группы, сульфиды которых осаждаются при $pH \geqslant 2$.

Если в формулу (7) подставить значение $[H^+] = 3 \cdot 10^{-1}$ моль/л и $ПР_{ZnS} = 1{,}6 \cdot 10^{-24}$, то получим:

$$P_{ZnS} = [Kt^{2+}] = 1{,}6 \cdot 10^{-24}(3 \cdot 10^{-1})^2/1{,}08 \cdot 10^{-23} = 1{,}3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

т. е. P_{ZnS} при $pH = 0{,}5$ больше 10^{-2} моль/л.

Следовательно, для полного осаждения ZnS требуется $pH > 0{,}5$. Однако из этого также следует, что ZnS может частично соосаждаться вместе с другими сульфидами при $pH = 0{,}5$.

Растворение нерастворимых в кислоте сульфидов и сернистых соединений в присутствии окислителей или комплексообразующих веществ. Очень часто нерастворимые в кислоте сульфиды и сернистые соединения растворяют прибегая к особым методам. С этой целью к сульфиду добавляют окислители или комплексообразующие вещества. Например, HgS не растворяется в хлористоводородной или азотной кислотах, но легко растворяется в хлористоводородной кислоте в присутствии сильных окислителей:

$$HgS + H_2O_2 + 2H^+ + 2Cl^- \longrightarrow \mathbf{HgCl_2} + 2H_2O + S$$
$$HgS - 2e^- + 2Cl^- \longrightarrow HgCl_2 + S \quad | \cdot 1$$
$$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow 2H_2O \quad | \cdot 1$$

$HgCl_2$ растворяется в избытке HCl с образованием комплексного иона $[HgCl_4]^{2-}$:

$$HgCl_2 + 2HCl \longrightarrow \mathbf{H_2[HgCl_4]}$$

Sb_2S_3 не растворяется в разбавленной хлористоводородной кислоте, но легко растворяется в смеси HCl с щавелевой или винной кислотами, образуя комплексные соединения:

$$Sb_2S_3 + 6C_2O_4^{2-} + 6H^+ \longrightarrow 2\,\mathbf{[Sb(C_2O_4)_3]^{3-}} + 3H_2S\uparrow$$

Сильное растворяющее действие царской водки ($HNO_3 + 3HCl$) основано на окислении и комплексообразовании.

---

* Сульфид считается нерастворимым, если $[Kt^{2+}] \approx 10^{-5} - 10^{-6}$ моль/л.

CuS, нерастворимый в HCl, растворяется в концентрированном растворе KCN с образованием комплексного иона $[Cu(CN)_4]^{3-}$:

$$2CuS + 9CN^- \longrightarrow 2[Cu(CN)_4]^{3-} + SCN^- + S^{2-}$$

Из полученного раствора ионы меди не осаждаются сероводородом (отличие от кадмия). Этой особенностью Cu^{2+} давать прочный (неразлагаемый H_2S) комплекс пользуются для разделения Cd^{2+} и Cu^{2+} (см. § 5).

Выводы. 1. Для достижения полноты осаждения сульфидов необходимо, чтобы произведение $[Kt^{2+}]\,[S^{2-}]$ превысило произведение растворимости данного осаждаемого сульфида $ПР_{KtS}$.

2. Полнота осаждения сульфидов зависит преимущественно от концентрации сульфид-иона. Чем выше $[S^{2-}]$, тем полнее осаждение. Она также зависит от растворимости сульфида, зависящей для однотипных электролитов от $ПР_{KtS}$. Чем ниже $ПР_{KtS}$, тем полнее осаждение.

3. Наиболее высокая концентрация S^{2-} может быть достигнута в щелочных средах; в слабокислых растворах $[S^{2-}]$ незначительна, а в более кислых растворах ничтожно мала.

4. Растворимость сульфидов типа KtS возрастает прямо пропорционально квадрату концентрации ионов водорода. Поэтому менее растворимые сульфиды (какими являются сульфиды IV и V аналитических групп) осаждаются уже в кислой среде при $pH < 2$ (а именно все они выпадают в осадок при $pH = 0{,}5$), более растворимые сульфиды (какими являются сульфиды III группы) осаждаются в менее кислых при $pH \geqslant 2$ (ZnS, CoS, NiS) или щелочных растворах при $pH > 7$ (FeS, MnS).

5. При $pH > 0{,}5$ нельзя посредством H_2S полностью отделить катионы IV группы от катионов III группы. При $pH < 0{,}5$ может быть не достигнута полнота осаждения некоторых сульфидов катионов IV группы (CdS, SnS). При $pH > 0{,}5$ вместе с сульфидами IV группы могут соосаждаться ZnS, CoS, NiS.

6. Все бинарные сульфиды (типа KtS), для которых $ПР_{KtS} \leqslant 10^{-27}$ и $pПР = -\lg ПР_{KtS} \geqslant 27$, практически не растворяются в 0,3 н. растворе HCl и осаждаются полностью при $pH = 0{,}5$ при насыщении их сероводородом.

7. Осаждение сульфидов и сернистых соединений IV аналитической группы посредством H_2S рекомендуется начинать при $pH < 0{,}5$, что способствует полноте осаждения сернистых соединений мышьяка (см. § 7). Однако к концу осаждения необходимо заботиться о том, чтобы pH раствора было равно 0,5.

В процессе осаждения сульфидов концентрация ионов водорода увеличивается, что наглядно иллюстрируется уравнением реакции:

$$\underset{pH = 0{,}5}{Hg(NO_3)_2 + H_2S} \xrightarrow{H^+} \underset{pH < 0{,}5}{\downarrow HgS + 2HNO_3}$$

или в ионной форме:

$$Hg^{2+} + H_2S \xrightarrow{H^+} \downarrow HgS + 2H^+$$

8. Осаждение сульфидов и сернистых соединений нельзя проводить в присутствии сильных окислителей и комплексующих веществ.

§ 21. Систематический ход анализа смеси катионов четвертой аналитической группы

АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ ПОДГРУППЫ (ПОДГРУППЫ МЕДИ)

Анализ смеси катионов IV аналитической группы может быть выполнен различными способами. Выбор варианта анализа зависит от данных предварительных испытаний.

Предварительные испытания. Проделайте следующие предварительные испытания с отдельными пробами анализируемого раствора:

1) определите с помощью индикатора реакцию среды исследуемого раствора;

2) установите наличие катионов подгруппы меди (проба с H_2S + + HCl).

Ход анализа

1. Осаждение сульфидов Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, (Pb^{2+})*. Нейтрализуйте отдельную пробу испытуемого раствора аммиаком, если она кислая, или хлористоводородной кислотой, если она щелочная. Затем добавьте равный объем 1,2 н. раствора HCl. При этом концентрация HCl уменьшится от 1,2 н. до 0,6 н. Полученный раствор разбавьте равным объемом сероводородной воды. При этом концентрация хлористоводородной кислоты в растворе снова уменьшится от 0,6 н. до 0,3 н. и выпадут соответствующие сульфиды (осадок 1). Проверьте pH раствора и полноту осаждения сульфидов. В случае неполноты осаждения пропустите в полученную смесь дополнительно сероводород. По достижении полноты осаждения раствор, имеющийся над осадком (раствор 1), слейте. Он далее не анализируется. Осадок тщательно промойте водой:

Осадок 1	Раствор 1
HgS, Bi_2S_3, CdS, CuS, (PbS)	H_2S, H^+, Cl^- (не анализируют)

2. Отделение HgS. Для отделения HgS обработайте осадок 1 при слабом нагревании 3 н. раствором азотной кислоты. HgS остается в осадке. Остальные сульфиды растворяются. Нерастворившуюся часть отфильтруйте или отцентрифугируйте:

Осадок 2	Раствор 2
HgS, ($PbSO_4$), S	Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, (Pb^{2+})

3. Обнаружение Hg^{2+}. Осадок 2 обработайте смесью хлористоводородной кислоты и перекиси водорода или царской водкой. Сульфид ртути окисляется, и Hg^{2+} переходит при этом в раствор. Для проверки присутствия ионов ртути избыток перекиси водорода удалите кипячением, выделившуюся серу отфильтруйте и проделайте поверочные реакции на Hg^{2+} с раствором $SnCl_2$, медной пластинкой, иодидом калия (см. § 3).

Обнаружение Bi^{3+}, Cu^{2+} и Cd^{2+} в растворе 2 можно выполнить несколькими методами.

1. Аммиачный метод. **Осаждение гидроокисей висмута и свинца.** К раствору 2 прибавьте избыток гидроокиси аммония. Образуется осадок 5 гидроокисей висмута и свинца:

Осадок 5	Раствор 3
$Bi(OH)_3$, $[Pb(OH)_2]$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$

* Иногда по ходу анализа смеси IV и V аналитических групп в раствор, содержащий катионы подгруппы меди, частично переходят Pb^{2+}-ионы.

1. Обнаружение Bi^{3+} и Pb^{2+}. Осадок 5 промойте водой, растворите в азотной кислоте и используйте одну порцию раствора 4 для обнаружения Bi^{3+} при помощи станнита (см. § 6). В другой порции раствора 4 осадите ионы свинца в виде сульфата или хромата, что дополнительно подтверждает присутствие свинца.

2. Обнаружение Cu^{2+}. О присутствии Cu^{2+} судят по синей окраске раствора 3, появляющейся вследствие образования аммиаката меди. Для проверки подкислите 2—3 капли раствора 3 уксусной кислотой и прибавьте к нему $K_4[Fe(CN)_6]$. В присутствии ионов меди выпадает красный осадок (осадок 8) $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

3. Обнаружение Cd^{2+}. Предварительно следует отделить Cu^{2+}. Для этого раствор 3 подкислите 6 н. раствором HCl и выпарьте почти досуха. К остатку прибавьте 5—10 капель концентрированного раствора тиосульфата натрия и прокипятите. При этом выпадает черный осадок 9 $Cu_2S + S$. Ионы кадмия остаются в растворе 5.

Осадок 9	Раствор 5
$Cu_2S + S$	Cd^{2+}

Cd^{2+} в растворе 5 обнаружьте при помощи H_2S. В присутствии Cd^{2+} образуется CdS (осадок 10) канареечно-желтого цвета (см. § 5).

Для отделения Cu^{2+} от Cd^{2+} применяют также другой способ, основанный на восстановлении Cu^{2+} до металлической меди при помощи $Fe + H_2SO_4$. К синему раствору 3 прибавьте 2 н. раствор H_2SO_4 и Fe; смесь кипятите до обесцвечивания. При этом происходит реакция:

$$Fe + Cu^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Cu$$

Осадок Fe и Cu отделите и в полученном растворе проверьте наличие Cd^{2+} (см. § 5).

Наконец, применяют также метод обнаружения Cd^{2+} в присутствии ионов меди, основанный на маскировании Cu^{2+} при помощи KCN (см. § 4). Для отделения ионов меди от ионов кадмия можно также воспользоваться реакцией с иодидом калия (см. § 2).

Если в растворе ионов меди нет, то обработку раствора 3 тиосульфатом натрия, металлическим железом или KCN опустите. В этом случае раствор 3 подкислите хлористоводородной кислотой и открывайте Cd^{2+} при помощи реакций, описанных в § 5.

2. Тиосульфатный метод. **Отделение следов Pb^{2+}.** К раствору 2 прибавьте несколько капель 2 н. раствора серной кислоты и выпаривайте смесь в фарфоровой чашке под тягой до начала разложения серной кислоты. Смесь охладите и разбавьте 0,5 мл воды. При наличии Pb^{2+} образуется осадок $PbSO_4$ (осадок 5а); отцентрифугируйте его и отбросьте.

1. Осаждение сульфидов висмута и меди. К полученному раствору 2а, содержащему Bi^{3+}, Cu^{2+} и Cd^{2+}, прилейте раствор $Na_2S_2O_3$ и прокипятите:

Осадок 6а	Раствор 3а
Bi_2S_3, $Cu_2S + S$	Cd^{2+}

2. Растворение Bi_2S_3 и Cu_2S. Осадок 6а растворите в азотной кислоте, серу отделите (раствор 4а).

3. Осаждение $Bi(OH)_3$. К раствору 4а прилейте избыток аммиака:

Осадок 7а	Раствор 5а
$Bi(OH)_3$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

Cd^{2+} в растворе 3а, Bi^{3+} в осадке 7а, а также Cu^{2+} в растворе 5а обнаружьте соответствующими поверочными реакциями (см. § 4—6).

Рассмотренные варианты анализа смеси катионов IV аналитической группы схематически представлены в табл. 21.

АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ И ВТОРОЙ ПОДГРУПП ИОНОВ ЧЕТВЕРТОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Предварительные испытания. Анализ смеси катионов IV аналитической группы начинают с проведения предварительных испытаний; устанавливают реакцию среды, наличие тех или иных групп, подгрупп и индивидуальных ионов, а затем приступают к систематическому ходу анализа.

Ход анализа

1. Осаждение сульфидов первой подгруппы и сернистых соединений второй подгруппы IV группы. Осаждение сероводородом сульфидов и тиоангидридов IV группы в присутствии катионов III, II и I аналитических групп представляет очень важную и довольно сложную операцию, от успешного выполнения которой зависят результаты всего анализа. Причиной этого является следующее:

1) pH анализируемого раствора в конце осаждения ионов IV группы сероводородом не должен превышать 0,5, иначе начнут выпадать сульфиды катионов III группы, в первую очередь ZnS, CoS, NiS, как наименее растворимые среди сульфидов III группы (см. гл. VI, § 2).

2) В щелочном растворе As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Sn^{IV} не осаждаются в виде сульфидов, а образуют растворимые в воде тиосоли (см. § 2).

3) Если pH будет меньше 0,5 (т. е. раствор будет сильнокислый), то не будет достигнута полнота осаждения сульфидов.

4) Если pH начального раствора сразу довести до значения 0,5, то в процессе осаждения сероводородом кислотность будет возрастать и осаждение будет неполным.

5) Если pH раствора в процессе осаждения сероводородом поддерживать все время равным 0,5, то и тогда не будет достигнута полнота осаждения As_2S_5. Мышьяк(V) медленно и не полностью осаждается сероводородом из 0,3 н. хлористоводородного раствора. Значительная часть As^{V} может остаться в растворе вместе с катионами I, II и III групп. Для быстрейшего осаждения As^{V} его предварительно восстанавливают сернистой кислотой до As^{III}, избыток SO_2 удаляют кипячением.

6) Следует принимать во внимание явления соосаждения сульфидов.

Осаждению As_2S_5 способствует подкисление раствора концентрированной хлористоводородной кислотой в начале операции, в то время как осаждению других сернистых соединений способствует разбавление сильнокислого раствора до pH = 0,5.

Поэтому осаждение начинают в сильнокислой среде. После достижения полноты осаждения As_2S_3 и As_2S_5 раствор разбавляют; чтобы избежать образования осадков гидроокисей и оксихлоридов сурьмы, олова и висмута, которые склонны к гидролитическому расщеплению, для разбавления пользуются не дистиллированной, а сероводородной водой.

При осаждении сульфидов сероводородом нужно учитывать предполагаемое наличие в растворе определенных ионов, их концентрацию, начальную кислотность анализируемого раствора (а она может быть довольно высокой), повышение кислотности в процессе осаждения и т. п.

Таблица 21. **Схема хода анализа смеси катионов 1-й подгруппы четвертой аналитической группы**

Операции	Реактивы	Катионы Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, (Pb^{2+})			
Осаждение сульфидов Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, (Pb^{2+})	$HCl + H_2S$			Осадок 1 **HgS, Bi_2S_3, CuS, CdS, (PbS)** Раствор 1 не анализируют	
Отделение HgS	HNO_3 (3 н. раствор; при нагревании)			Осадок 2 **HgS** $(PbSO_4) + S$	Раствор 2 Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, (Pb^{2+})
Обнаружение Hg^{2+} (осадок 2)	$HCl + H_2O_2$ или $HNO_3 + HCl$ а) $SnCl_2$ б) KI и т. д.			$[HgCl_4]^{2-}$ а) Осадок 3 **$Hg_2Cl_2 + Hg$** б) Осадок 4 **HgI_2**	
Анализ раствора 2 Способ 1 Осаждение гидроокисей Bi^{3+} и Pb^{2+} (раствор 2)	NH_3	Осадок 5 **$Bi(OH)_3$**, $Pb(OH)_2$ (поверочные реакции, см. § 6)		Раствор 3 **$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$**, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	
Обнаружение Bi^{3+} и Pb^{2+} (осадок 5)	HNO_3 а) Na_2SnO_2 б) H_2SO_4 в) K_2CrO_4	Раствор 4 Bi^{3+}, Pb^{2+} а) Осадок 6 **Bi** б) Осадок 7 **$PbSO_4$** в) **$PbCrO_4$**			

Обнаружение Cu^{2+} (раствор 3) (отдельная проба)	CH_3COOH + $+ K_4[Fe(CN)_6]$		Осадок 8 **$Cu_2[Fe(CN)_6]$**		
Обнаружение Cd^{2+} (раствор 3)	$H_2SO_4 + Na_2S_2O_3$ H_2S		Осадок 9 $Cu_2S + S$	Раствор 5 Cd^{2+} Осадок 10 **CdS**	
Способ 2 Отделение следов Pb^{2+} (раствор 2)	H_2SO_4 (при выпаривании)		Осадок 5а **$PbSO_4$**	Раствор 2а Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}	
Осаждение сульфидов Bi^{3+} и Cu^{2+} (раствор 2а)	$Na_2S_2O_3$ (при кипячении)			Осадок 6а **Bi_2S_3, Cu_2S, S**	Раствор 3а Cd^{2+} (поверочные реакции, см. § 5)
Растворение Bi_2S_3, Cu_2S (осадок 6а)	HNO_3			Раствор 4а Bi^{3+}, Cu^{2+} (поверочные реакции, см. § 4, 6)	
Осаждение $Bi(OH)_3$ (раствор 5а)	NH_3			Осадок 5а **$Bi(OH)_3$** (поверочные реакции, см. § 6) Раствор 6а **$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$** (поверочные реакции, см. § 4)	

Осаждение сероводородом рекомендуется проводить следующим образом.

Анализируемый раствор поместите в пробирку и нейтрализуйте его раствором аммиака (6 н.) до слабокислой реакции. При этом наблюдается выделение в осадок гидроокисей, хлорокисей и основных солей ионов IV группы.

К нейтрализованному раствору прилейте равный объем 1,2 н. раствора HCl, тогда кислотность раствора будет соответствовать 0,6 н. раствору HCl. Раствор нагрейте до кипения и пропустите в него сероводород. Нагревание раствора способствует образованию тиоангидридов мышьяка и препятствует образованию коллоидов. Пропускание сероводорода следует продолжать до тех пор, пока не остынет раствор. С понижением температуры растворимость сероводорода увеличивается, а сульфидов — уменьшается.

Раствор, насыщенный сероводородом, разбавьте равным объемом сероводородной воды, нагрейте до кипения и снова пропустите сероводород до полного охлаждения пробирки.

При вторичном разбавлении кислотность раствора будет соответствовать примерно 0,3 н. раствору HCl, а pH=0,5 (индикатор—метиловый фиолетовый). После этого в холодном растворе проверьте полноту осаждения.

Если полнота осаждения не достигнута, то к смеси нужно еще раз прибавить сероводородной воды в количестве $^1/_5$ общего объема раствора.

По достижении полноты осаждения отделите раствор от осадка:

Осадок 1	Раствор 1
Bi_2S_3, CuS, CdS, HgS, (PbS), As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS, $SnS_2 + S$	В данном случае не анализируют

После осаждения сероводородом AsO_4^{3-} может частично оказаться в растворе 1. Для его обнаружения небольшую пробу раствора 1 подкисляют концентрированным раствором HCl, нагревают и насыщают сероводородом. В присутствии As^V выделяется желтый осадок As_2S_5. Если окажется, что As^V не полностью выпал в осадок 1, то весь раствор 1 обрабатывают снова, как указано выше, As_2S_5 отделяют и проделывают с ним поверочные реакции (см. § 8).

2. Частичное растворение сернистых соединений ионов IV группы. Осадок 1 обработайте 2—3 раза при нагревании смесью $(NH_4)_2S +$ $+ (NH_4)_2S_2$, всякий раз декантируя раствор с осадка:

Осадок 2	Раствор 2
Bi_2S_3, CuS, CdS, HgS, (PbS)	AsS_4^{3-}, SbS_4^{3-}, SnS_3^{2-}

В результате удается разделить смесь катионов на две подгруппы:

1) Осадок 2: сульфиды свинца, висмута, меди, кадмия и ртути.

2) Раствор 2 содержит ионы мышьяка, сурьмы и олова.

Каждая из представленных групп может быть проанализирована различными способами.

Анализ осадка 2 проводят, как описано при анализе смеси катионов 1-й подгруппы IV аналитической группы (см. § 21).

3. Анализ AsS_4^{3-}, SbS_4^{3-} и SnS_3^{2-}. Разложение тиосолей. Раствор 2 обработайте разбавленной хлористоводородной кислотой, медленно

приливая ее по каплям до явно кислой реакции: при этом выпадает окрашенный осадок сернистых соединений:

Осадок 3

As_2S_5, Sb_2S_5, $SnS_2 + S$

Избытка HCl следует избегать. Сернистые соединения сурьмы и олова растворяются в избытке хлористоводородной кислоты. Вместо HCl тиосоли можно обработать уксусной кислотой, тщательно перемешивая содержимое пробирки стеклянной палочкой. По достижении кислой реакции приливание CH_3COOH прекращают. При пользовании уксусной кислотой можно полностью избежать растворения сернистых соединений сурьмы и олова, которые в уксусной кислоте не растворяются.

Осадок 3 промойте водой, каждый раз декантируя. Раствор не анализируется.

Осадок 3 можно анализировать двумя способами.

Способ 1 (кислотный)

Метод основан на различном отношении сернистых соединений, образованных ионами 2-й подгруппы IV аналитической группы, к действию HCl.

1. Частичное растворение осадка 3. Осадок 3 обработайте при нагревании концентрированной хлористоводородной кислотой. При этом не растворится только сульфид мышьяка:

Осадок 4	Раствор 3
$As_2S_5 + S$	Sb^{V}, Sb^{III}, Sn^{IV}

2. Растворение осадка 4 и обнаружение As^{V}. Осадок 4, промытый разбавленным раствором HCl, растворите при нагревании в 5—10 каплях концентрированной HNO_3 или в смеси $NH_3 + H_2O_2$ и центрифугируйте для отделения серы (раствор 4). Испытайте раствор на присутствие As^{V} одной из следующих реакций.

1) К части полученного раствора добавьте 3—5 капель азотнокислого раствора $(NH_4)_2MoO_4$ и нагрейте раствор до кипения — в присутствии ионов мышьяка выпадает желтый осадок $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$.

2) Поместите на предметное стекло 1—2 капли центрифугата (раствор 4), 1—2 капли концентрированного раствора аммиака (до щелочной реакции) и каплю магнезиальной смеси. В присутствии AsO_4^{3-} об разуются характерные кристаллы $MgNH_4AsO_4$, различаемые под микроскопом.

3. Обнаружение ионов сурьмы и олова. Раствор 3 прокипятите для удаления сероводорода и разделите на две части. С одной частью проделайте поверочные реакции для обнаружения ионов сурьмы, а с другой — поверочные реакции для обнаружения ионов олова.

Для обнаружения ионов сурьмы применяют следующие реакции:

1) Поместите каплю хлористоводородного раствора на кусочек оловянной фольги—в присутствии ионов сурьмы появляется черное пятно.

2) К 5—6 каплям хлористоводородного раствора прибавьте несколько капель NaOH (до pH=8), нагрейте до кипения и после охлаждения внесите в раствор кристаллик NaCl — в присутствии ионов сурьмы образуются характерные кристаллы антимоната натрия.

3) В 5—10 капель анализируемого хлористоводородного раствора опустите 2—3 кусочка железной (фортепианной) проволоки и нагрейте

Таблица 22. **Схема хода анализа смеси ионов первой и второй подгрупп четвертой аналитической группы**

Операции	Реактивы	Ионы: Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, (Pb^{2+}), As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Sn^{2+}, Sn^{IV}			
Осаждение сульфидов первой подгруппы и сернистых соединений второй подгруппы IV группы	$HCl + H_2S$ (при нагревании)	Осадок 1 **Bi_2S_3, CuS, CdS, HgS, (PbS), As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS, SnS_2** Раствор 1 в данном случае не анализируют			
Частичное растворение сернистых соединений ионов IV группы (осадок 1)	$(NH_4)_2S + (NH_4)_2S_2$ (при нагревании)		Осадок 2 **Bi_2S_3, CuS, CdS, HgS, (PbS)** (анализ проводят как указано выше, см. гл. VII, § 21)	Раствор 2 AsS_4^{3-}, SbS_4^{3-}, SnS_3^{2-}	
Разложение тиосолей (раствор 2)	HCl (разбавленная)			Осадок 3 **As_2S_5, Sb_2S_5, $SnS_2 + S$**	
Анализ осадка 3 Способ 1 Частичное растворение осадка 3	HCl (концентрированная, при нагревании)			Осадок 4 **$As_2S_5 + S$**	Раствор 3 Sb^{V}, Sb^{III}, Sn^{IV}

Растворение осадка 4 и обнаружение As^V	HNO_3 или $NH_3 + H_2O_2$			Раствор 4 AsO_4^{3-} (поверочные реакции см. § 8 и 9)		
Обнаружение ионов сурьмы и олова (раствор 3)	Fe (при нагревании)				Осадок 5 **Sb** (поверочные реакции, см. § 10—12)	Раствор 5 Sn^{2+} (поверочные реакции, см. § 13)
Способ 2 Частичное растворение осадка 3	$(NH_4)_2CO_3 + NH_3$			Раствор 3а AsO_4^{3-}, AsS_4^{3-}	Осадок 4а **Sb_2S_5, SnS_2**	
Растворение осадка 4а и обнаружение ионов сурьмы и олова	HCl (концентрированная при нагревании)				Раствор 4а Sb^V, Sb^{III}, Sn^{IV} (поверочные реакции, см. 1-й способ)	
Обнаружение мышьяка (раствор 3а)	HNO_3 (подкисление и выпаривание раствора 3а)			AsO_4^{3-} (поверочные реакции, см. § 8 и 9)		

раствор на водяной бане — в присутствии ионов сурьмы появляются черные хлопья элементарной сурьмы:

Осадок 5	Раствор 5
Sb	Sn^{2+}

Для проведения поверочных реакций на сурьму осадок 5 отцентрифугируйте, растворите в царской водке и избыток кислоты удалите упариванием. Проделайте поверочные реакции на ионы сурьмы (см. § 10—12). Раствор 5 используйте для проведения поверочных реакций на Sn^{2+} (см. § 13).

Присутствие в растворе ионов олова устанавливают с помощью следующих реакций:

а) К 2—3 каплям центрифугата 5 прибавьте 1—2 капли $HgCl_2$ или $Hg(NO_3)_2$ — в присутствии ионов олова выпадает серый осадок Hg_2Cl_2 или $Hg_2Cl_2 + Hg$;

б) Присутствие олова можно также обнаружить и при помощи других реакций (см. § 14 и 15).

Схема систематического хода анализа смеси ионов IV аналитической группы приведена в табл. 22.

Способ 2 (аммиачно-карбонатный)

Этот вариант анализа основан на различном отношении сернистых соединений, ионов IV аналитической группы, к действию $(NH_4)_2CO_3$.

1. Частичное растворение осадка 3. Промытый осадок 3, содержащий сернистые соединения, обработайте 10 каплями раствора $(NH_4)_2CO_3$, к которому предварительно добавьте несколько капель NH_3. Осадок отделите центрифугированием:

Осадок 4а	Раствор 3а
Sb_2S_5, SnS_2	AsO_4^{3-}, AsS_4^{3-}

2. Растворение осадка 4а и обнаружение ионов сурьмы и олова. Осадок 4а промойте разбавленным раствором аммиака и растворите в 10 каплях концентрированного раствора HCl. Исследуйте раствор на присутствие ионов сурьмы и олова, как указано в способе 1 (см. стр. 317).

3. Обнаружение мышьяка. Раствор 3а подкислите 10 каплями концентрированной HNO_3 и выпарьте почти досуха. Прибавьте опять кислоты и снова выпарьте. Сухой остаток растворите в NH_3, выделившуюся серу отфильтруйте, а фильтрат проверьте на присутствие ионов мышьяка (см. § 8 и 9). Схема анализа по этому методу также приведена в табл. 22.

§ 22. Исследовательская работа. Идентификация неизвестных индивидуальных соединений, образованных катионами I, II, III, IV аналитических групп с ограниченным числом анионов (Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, S^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CrO_4^{2-} и OH^-)

Пример. Дан раствор с осадком, представляющим собой белое кристаллическое вещество. Пахнет аммиаком. Требуется установить формулу осадка.

Осадок отфильтровывают, промывают тщательно дистиллированной водой и анализируют обычным путем.

Предварительные испытания (гл. XIII, § 2).

1. *Окрашивание пламени.* Бесцветное пламя горелки окрашивается исследуемым осадком в бледно-синий цвет. Следовательно, возможно присутствие олова, мышьяка, сурьмы, свинца.

2. *Нагревание в калильной трубке.* При нагревании в калильной трубке предварительно высушенного в сушильном шкафу осадка, вещество частично возгоняется с образованием белого возгона, выделяется вода. Следовательно, в состав исследуемого вещества могут входить соли аммония, мышьяка, сурьмы, ртути.

3. *Действие серной кислоты.* При действии серной кислоты вещество растворяется, других видимых изменений не наблюдается. Следовательно, исключается присутствие сульфидов, карбонатов, бикарбонатов, оксикарбонатов и других соединений, разлагаемых серной кислотой с выделением газов.

4. *Растворение вещества.* Анализируемое вещество растворяется в уксусной и минеральных кислотах. При этом не наблюдается выделения какого-либо газа. Следовательно, подтверждается, что оно не является карбонатом или сульфидом.

5. *Обнаружение окислителей и восстановителей.* а) Вещество растворяют в разбавленной серной кислоте и добавляют KI, при этом наблюдается выделение I_2. Это указывает на присутствие в исследуемом веществе окислителя.

б) Присутствие восстановителей проверяется действием разбавленного сернокислого раствора перманганата. Обесцвечивания $KMnO_4$ не наблюдается. Следовательно, восстановители отсутствуют.

Систематический ход анализа. 1. *Обнаружение катионов.* Предварительно проводят пробы с хлористоводородным раствором на присутствие NH_4^+-, Fe^{2+}- и Fe^{3+}-ионов. Обнаруживают NH_4^+-ионы. Реакции на ионы железа отрицательные.

При пропускании в хлористоводородный раствор сероводорода наблюдается образование желтого осадка, что указывает на возможность присутствия мышьяка, кадмия, олова (IV) и сурьмы. Осадок отделяют, промывают и растворяют в $(NH_4)_2S$. Осадок растворяется, что указывает на присутствие ионов подгруппы мышьяка. Проверочные испытания раствора тиосолей (гл. VII, § 7—9) свидетельствуют о наличии ионов мышьяка (V).

Последовательным действием $NH_3 + (NH_4)_2S$ и $(NH_4)_2CO_3$ на кислый фильтрат, полученный после отделения сульфида мышьяка, устанавливают отсутствие катионов III и II групп. Проба на катионы I группы смесью $Na_2HPO_4 + NH_3 + NH_4Cl$ позволяет установить присутствие Mg^{2+}-ионов по образованию белого осадка $MgNH_4PO_4$.

2. *Обнаружение анионов.* Ранее было доказано, что из указанного ограниченного числа типов анионов отсутствуют NO_3^--ионы, а также анионы, образующие растворимые соединения, интенсивно окрашенные (CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$), реагирующие с серной кислотой с выделением газов (S^{2-}, CO_3^{2-}), окисляющиеся перманганатом (Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}). Следовательно, остается убедиться в наличии SO_4^{2-}-, PO_4^{3-}- и OH^--ионов.

а) Для обнаружения SO_4^{2-}-ионов к части азотнокислого раствора исследуемого вещества приливают несколько капель раствора $Ba(NO_3)_2$ — осадок не выпадает. Следовательно, отсутствуют SO_4^{2-}-ионы, образующие с ионами бария осадок $BaSO_4$, нерастворимый в азотной кислоте.

б) Для обнаружения PO_4^{3-}-ионов применяют реакцию с азотнокислым раствором молибдата аммония. Реакции мешают арсенат-ионы, дающие аналогичную реакцию с молибдатом аммония. Поэтому AsO_4^{3-}-ионы должны быть предварительно отделены от PO_4^{3-}-ионов или замаскированы тартратом или оксалатом, в присутствии которых AsO_4^{3-}-ионы не реагируют с молибдатом аммония (см. гл. XII, § 9).

Проделав соответствующие операции с фильтратом (1) устанавливают, что PO_4^{3-}-ионы отсутствуют. Азотнокислый раствор исходного вещества образует с молибдатом аммония желтый осадок арсеномолибдата аммония $(NH_4)_3[H_4As(Mo_2O_7)_6]$:

$$12(NH_4)_2MoO_4 + H_3AsO_4 + 21HNO_3 \longrightarrow (NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6] + 10H_2O + 21NH_4NO_3$$

Это служит новым доказательством присутствия ионов As^V.

Выводы. Исследуемое соединение представляет собой $MgNH_4AsO_4 \cdot nH_2O$.

Действительно, $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$ представляет собой белое, нерастворимое в воде, кристаллическое вещество, которое растворяется в кислотах. Бесцветное пламя горелки окрашивается соединениями мышьяка в бледно-синий цвет. С молибдатом аммония вещество образует желтый осадок.

При прокаливании оно частично возгоняется:

$$2MgNH_4AsO_4 \xrightarrow{t} Mg_2As_2O_7 + \mathbf{NH_3}\uparrow + \mathbf{H_2O}\uparrow$$

$$3Mg_2As_2O_7 \xrightarrow{t} 2Mg_3(AsO_4)_2 + \mathbf{As_2O_5}\uparrow$$

В его состав входит окислитель As^V:

$$MgNH_4AsO_4 + 2KI + 4H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow MgSO_4 + (NH_4)HSO_4 + H_3AsO_3 + 2KHSO_4 + \downarrow I_2 + H_2O$$

Однако $MgNH_4AsO_4$ аммиаком не пахнет. Запах аммиака у полученного раствора с осадком объясняется условиями образования осадка в присутствии избытка NH_3

$$Mg^{2+} + HAsO_4^{2-} + (n+1)NH_3 \longrightarrow \downarrow \mathbf{MgNH_4AsO_4} + nNH_{3\ изб}$$

При промывании осадка дистиллированной водой избыток аммиака отмывается.

Глава VIII

ПЯТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ (ГРУППА СЕРЕБРА)

Ag^+, $[Hg_2]^{2+}$, Pb^{2+}, Cu^+, Au^+, Tl^+

§ 1. Характеристика пятой аналитической группы катионов

Групповым реактивом V аналитической группы катионов является хлористоводородная кислота, осаждающая катионы этой группы в виде хлоридов.

Окрашенными соединениями являются хроматы, бихроматы, манганаты, перманганаты, гексанитрокобальтаты(III). Из окрашенных солей серебра в аналитической химии имеют значение: арсенат — шоколадного цвета, арсенит, бромид, иодид, фторид, фосфат, карбонат, гексацианоферрат(III), окрашенные в желтый цвет, хромат и бихромат, нитропруссид — красного цвета, окись и сульфид — бурого.

Важны также бромид, фторид и карбонат ртути(I) — желтые, иодид — зеленый. Из окрашенных соединений свинца имеют значение: иодид — золотисто-желтого цвета, сульфид — черно-бурый, хромат — желтый, бихромат — красный.

В реакциях окисления — восстановления соединения серебра, ртути и свинца(IV) проявляют себя как окислители. Ионы серебра и ртути восстанавливаются до элементного состояния. Соединения свинца(IV) восстанавливаются до соединений свинца(II). Соединения ртути(I), свинца(II), меди(I), золота(I) и таллия(I) способны окисляться до соединений высших степеней окисления.

§ 2. Общие реакции катионов пятой аналитической группы

Действие едкого кали или едкого натра. KOH и NaOH образуют с катионами V аналитической группы осадки гидроокисей и окисей: Ag_2O — бурый, Hg_2O — черный, $Pb(OH)_2$ — белый, например:

$$[Hg_2]^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Hg_2O + H_2O$$

Ag_2O растворяется в аммиаке с образованием аммиаката $[Ag(NH_3)_2]^+$; $Pb(OH)_2$ — в едком натре с образованием плюмбита PbO_2^{2-}. Все окиси и гидроокиси растворяются в азотной кислоте.

Действие аммиака. При добавлении разбавленного раствора NH_3 к раствору, содержащему Ag^+, образуется бурый осадок Ag_2O, растворимый в избытке NH_3:

$$Ag^+ + NH_3 + HOH \longrightarrow AgOH + NH_4^+$$

$$2AgOH \longrightarrow \downarrow \mathbf{Ag_2O} + H_2O$$

$$Ag_2O + 4NH_3 + HOH \longrightarrow 2\mathbf{[Ag(NH_3)_2]^+} + 2OH^-$$

$[Hg_2]^{2+}$ образует черный осадок металлической ртути и амидосоединение ртути:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \longrightarrow \downarrow \mathbf{ClHgNH_2} + \downarrow \mathbf{Hg} + NH_4^+ + Cl^-$$

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 + HOH \longrightarrow \downarrow \left[\begin{array}{c} \mathbf{Hg} \\ \mathbf{O} \diagup\diagdown \mathbf{NH_2} \\ \mathbf{Hg} \end{array} \right] NO_3 + \mathbf{2Hg} + 3NH_4^+ + 3NO_3^-$$

Pb^{2+} дает белый осадок $Pb(OH)_2$, нерастворимый в избытке осадителя.

Действие карбонатов натрия и калия. Na_2CO_3 и K_2CO_3 осаждают из растворов солей катионов V аналитической группы карбонаты серебра, ртути(I) — желтого цвета и свинца — белого цвета. Карбонат ртути(I) быстро разлагается согласно уравнению:

$$[Hg_2]^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{Hg_2CO_3}$$

$$Hg_2CO_3 \longrightarrow \downarrow \mathbf{HgO} + \downarrow \mathbf{Hg} + CO_2\uparrow$$

Действие хлористоводородной кислоты. При действии разбавленной хлористоводородной кислоты на катионы V аналитической группы выделяются белые осадки хлоридов AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, AuCl, CuCl и TlCl. Благодаря этому HCl считается групповым реактивом на катионы V аналитической группы. Хлорид серебра растворяется в водных растворах NH_3 и $(NH_4)_2CO_3$ с образованием комплексных ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$, в $Na_2S_2O_3$ с образованием комплексных ионов $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, в KCN с образованием $[Ag(CN)_2]^-$.

Характерной особенностью $PbCl_2$ является его способность растворяться в горячей воде.

При взаимодействии Hg_2Cl_2 с NH_3 образуется черный осадок: $ClHgNH_2 + Hg$.

Хлориды серебра и свинца растворяются в избытке концентрированного раствора HCl с образованием комплексных ионов: $[AgCl_2]^-$, $[AgCl_3]^{2-}$, $[PbCl_3]^-$, $[PbCl_4]^{2-}$.

Осаждение хлоридов V аналитической группы широко используется для отделения Ag^+, $[Hg_2]^{2+}$ и Pb^{2+} от катионов IV, III, II и I групп.

Действие серной кислоты. Разбавленный раствор H_2SO_4 осаждает белые осадки $PbSO_4$, Hg_2SO_4.

Действие сероводорода и сульфида аммония. H_2S и $(NH_4)_2S$ в хлористоводородном, щелочном, аммиачном и нейтральном растворах осаждают черные осадки Ag_2S, PbS и $HgS + Hg$. Сульфиды серебра и свинца растворяются в HNO_3; при этом сульфидная сера окисляется и наблюдается выделение осадка элементной серы. Следовательно, осаждение сульфидов катионов V группы, равно как и сульфидов катионов других групп, нельзя производить из азотнокислого раствора.

Действие восстановителей и окислителей. Сильные восстановители восстанавливают Ag^+ до Ag (см. § 3), $[Hg_2]^{2+}$ до Hg, Pb^{2+} до Pb. Сильные окислители окисляют $[Hg_2]^{2+}$ до Hg^{2+}, Pb^{2+} до Pb^{IV}.

§ 3. Обнаружение Ag^+-ионов

Реакция с хлористоводородной кислотой и с растворимыми хлоридами. Поместите в пробирку каплю раствора нитрата серебра и прилейте каплю раствора HCl или NaCl. При этом выпадает белый творожистый осадок AgCl:

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow \downarrow \mathbf{AgCl}$$

который темнеет на свету вследствие частичного восстановления Ag^+ до металлического серебра.

Аналогично протекают реакции с растворами бромидов и иодидов, образующими с Ag^+ светло-желтые осадки AgBr и AgI.

С полученным осадком AgCl проделайте следующие опыты. Прибавьте к отдельной порции осадка несколько капель азотной кислоты — осадок не растворяется.

К другой порции осадка прибавьте несколько капель раствора аммиака. Осадок растворится. Полученный раствор разделите на три части. К одной порции прилейте несколько капель азотной кислоты до кислой реакции — вновь выпадает осадок AgCl. К другой порции прибавьте раствор иодида калия — выпадает желтоватый осадок AgI. К третьей части аммиачного раствора добавьте сероводородной воды — выпадает черный осадок Ag_2S.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при $pH < 7$. В щелочном растворе образуется окись серебра; в аммиачной среде осадок не выделяется вследствие образования растворимого комплексного соединения.

2. Должны отсутствовать также и другие комплексообразующие реагенты: цианиды, тиосульфаты, роданиды, нитриты и т. п., переводящие AgCl в растворимое состояние.

3. Осаждение следует проводить из разбавленных растворов солей серебра, добавляя неконцентрированные растворы реактивов, чтобы избежать образования комплексных ионов типа $[AgCl_2]^-$.

4. Нагревание способствует свертыванию (коагуляции) осадка.

5. В растворе должны отсутствовать Cu^+, Au^+, Tl^+, Pb^{2+} и $[Hg_2]^{2+}$, так как они тоже образуют с Cl^- малорастворимые осадки.

6. Реакции мешают ионы висмутила BiO^+ и стибила SbO^+, выделяющиеся из слабохлористоводородных растворов в виде белых осадков BiOCl и SbOCl.

Реакция с хроматом калия. К нескольким каплям раствора соли серебра добавьте несколько капель раствора K_2CrO_4. Выпадает красно-бурый осадок:

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{Ag_2CrO_4}$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить в нейтральной среде ($pH = 7$). В щелочной среде выпадает окись серебра. В аммиачной среде не образуется осадка вследствие связывания серебра в комплексное соединение (должны отсутствовать также и другие комплексообразующие вещества). В уксуснокислой среде выпадает осадок бихромата серебра. В сильнокислой среде осадок не образуется.

2. Pb^{2+}, Ba^{2+}, Hg^{2+}, $[Hg_2]^{2+}$, Bi^{3+} и др., образующие с CrO_4^{2-} осадки, предварительно отделяют.

3. Восстановители мешают реакции, так как восстанавливают хромат-ионы до Cr^{3+}.

Реакция восстановления ионов серебра до металлического серебра. В совершенно чистую пробирку, предварительно вымытую хромовой смесью и дистиллированной водой, поместите несколько капель исследуемого раствора, содержащего ионы серебра, и столько же раствора NH_4OH. Добавьте несколько капель разбавленного раствора формальдегида. После погружения пробирки в теплую воду на стенке пробирки оседает блестящее зеркало металлического серебра:

$$2[\mathbf{Ag(NH_3)_2}]^+ + HCHO + 2H_2O \longrightarrow \downarrow \mathbf{2Ag} + 3NH_4^+ + HCOO^- + NH_3$$

Эта реакция выполнима с большинством солей серебра.

Реакцию восстановления Ag^+ можно проводить капельным методом. На листок фильтровальной бумаги поместите каплю хлористоводородной кислоты и каплю исследуемого раствора. В присутствии Ag^+ образуется осадок AgCl. Этот осадок на той же фильтровальной бумаге отмойте при помощи капилляра дистиллированной водой от избытка

кислоты. Прилейте к осадку в качестве восстановителя каплю раствора нитрата марганца, а затем — каплю раствора аммиака, при этом Ag^+ восстанавливается до металлического серебра и на бумаге появляется черное пятно (см. реакцию на Mn^{2+}, гл. VI, § 7).

Реакции мешают соли ртути.

Условия проведения реакции. 1. При проведении пробирочной реакции pH среды изменяют в зависимости от исходных веществ. Например, аммиакаты восстанавливаются формальдегидом, глюкозой, хлоридом олова(II) и другими восстановителями при pH = = 8—9; ионы серебра восстанавливаются цинком при pH = 1—2.

2. В щелочной среде (не аммиачной) образуется осадок окиси серебра.

3. Сильные окислители, мешающие проведению реакции восстановления, должны отсутствовать.

4. Катионы, также восстанавливающиеся при данных условиях (Hg^{2+}, $[Hg_2]^{2+}$) предварительно удаляются.

5. Перед проведением опытов стенки пробирки должны быть тщательно обезжирены хромовой смесью и вымыты.

6. Умеренное нагревание способствует восстановлению ионов серебра; сильное нагревание вредно, так как вместо образования серебряного зеркала выделяется буро-черный осадок серебра.

7. В качестве восстановителя вместо нитрата марганца рекомендуется использовать метол $HOC_6H_4NH(CH_3)\cdot H_2SO_4$, — применяемый в фотографии проявитель.

8. Аскорбиновая кислота также восстанавливает Ag^+ до металлического серебра:

$$2Ag^+ + C_6H_8O_6 \longrightarrow \downarrow\mathbf{2Ag} + C_6H_6O_6 + 2H^+$$

Каталитическая реакция. Ничтожно малые количества Ag^+ определяют при помощи реакции, основанной на каталитическом действии ионов серебра, способствующих окислению персульфатом Mn^{2+} и MnO_4^-. Раствор при этом окрашивается в малиново-красный цвет (см. гл. VI, § 7). Если Ag^+ отсутствует, то указанной реакции не происходит и малиново-красное окрашивание не появляется.

§ 4. Обнаружение $[Hg_2]^{2+}$-ионов

Реакция с растворимыми хлоридами. Поместите в пробирку каплю раствора нитрата ртути(I) и прибавьте каплю раствора HCl или растворимых хлоридов. В присутствии $[Hg_2]^{2+}$ выпадает белый осадок Hg_2Cl_2. К полученному осадку прибавьте немного NH_3. Осадок быстро чернеет вследствие выделения мельчайших капелек металлической ртути (см. § 2).

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при $pH \leqslant 7$. В щелочном растворе образуется осадок ртути(I). В аммиачной среде выпадает осадок соли меркураммония и мелкораздробленной металлической ртути.

2. Осаждение следует проводить относительно разбавленными растворами хлоридов.

3. Остальные катионы подгруппы серебра, также образующие с хлоридами осадки, должны отсутствовать.

4. Окислители (хлор, бром и др.), окисляющие ртуть(I), мешают проведению реакции.

Реакция с дифенилкарбазидом. Поместите на фарфоровую пластинку по капле испытуемого нейтрального раствора, азотной кислоты и реактива. В присутствии солей ртути(I) и (II) образуется синий осадок или интенсивно синее окрашивание раствора.

Эту реакцию с успехом применяют для обнаружения ртути в смеси сульфидов. Для этого сульфиды обрабатывают бромной водой; избыток брома удаляют действием фенола, растворенного в разбавленной серной кислоте, и прибавляют по капле реактива и КОН. Появляется красное окрашивание, вызываемое реактивом в щелочной среде. В присутствии ионов ртути наблюдается образование синего осадка.

Другие реакции. Ионы закисной ртути осаждают также в виде $HgS + Hg$ (черного цвета), Hg_2CrO_4 (красный), $Hg_2(IO_3)_2$ (желтый), $Hg_2C_2O_4$ (белый), $[Hg_2]_3(PO_4)_2$ (белый).

§ 5. Обнаружение Pb^{2+}-ионов

Реакция с хроматом калия. Поместите в пробирку каплю раствора соли свинца и каплю раствора хромата или бихромата калия. Выпадает желтый осадок хромата свинца:

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{PbCrO_4}$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при $pH < 7$ в присутствии CH_3COOH, так как $PbCrO_4$ в уксусной кислоте нерастворим. В сильных щелочах $PbCrO_4$ в отличие от $BaCrO_4$ и $(BiO)_2Cr_2O_7$ растворяется с образованием плюмбита PbO_2^{2-} и хромата CrO_4^{2-}. В NH_3 хромат свинца нерастворим (отличие от Ag_2CrO_4).

2. Восстановители, восстанавливающие CrO_4^{2-}, должны отсутствовать.

3. Катионы, образующие с CrO_4^{2-} осадки (Ba^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+} и др.), должны быть предварительно отделены.

Реакция с иодидом калия. К 2—3 каплям раствора соли свинца, подкисленного уксусной кислотой, прилейте на холоду 3—5 капель раствора KI. Образуется желтый осадок PbI_2.

После выделения осадка слейте с него жидкость, прибавьте к нему разбавленной уксусной кислоты и кипятите, приливая понемногу воду до тех пор, пока весь осадок не растворится. Затем содержимое пробирки медленно охладите. При этом выделяются золотисто-желтые кристаллы иодида свинца.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при $pH < 7$, соответствующим разбавленным растворам уксусной кислоты.

2. Небольшой избыток KI не вредит реакции.

Реакция с растворимыми хлоридами. К нескольким каплям растворимой соли свинца прибавьте несколько капель хлористоводородной кислоты или раствора какого-либо хлорида. Выпадает белый осадок $PbCl_2$. При кипячении осадок $PbCl_2$ легко растворяется, а при охлаждении раствора — вновь выпадает в виде игл.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при $pH < 7$. В разбавленных щелочных растворах выпадает осадок гидроокиси свинца. В концентрированных щелочных растворах осадок не выпадает, так как образуется плюмбит.

2. Осаждение следует проводить относительно разбавленными растворами, чтобы избежать образования комплексных соединений свинца.

3. Катионы подгруппы серебра ($[Hg_2]^{2+}$ и Ag^+) должны отсутствовать.

Реакция с серной кислотой и сульфатами. К нескольким каплям растворимой соли свинца прибавьте серной кислоты или раствора какого-либо сульфата. Образуется белый осадок $PbSO_4$:

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{PbSO_4}$$

Характерной особенностью сульфата свинца является его способность растворяться в концентрированной серной кислоте (а), едких щелочах (б) и ацетате аммония (в) с образованием слабых электролитов:

$$PbSO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows Pb^{2+} + 2HSO_4^- \quad (а)$$

$$PbSO_4 + 4OH^- \rightleftarrows PbO_2^{2-} + SO_4^{2-} + 2H_2O \quad (б)$$

$$2PbSO_4 + 2CH_3COONH_4 \rightleftarrows \begin{matrix} CH_3COO{-}Pb{-}O \\ \\ CH_3COO{-}Pb{-}O \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown\!\!\!\diagup O \\ S \\ \diagup\!\!\!\diagdown O \end{matrix} + (NH_4)_2SO_4 \quad (в)$$

$$[Pb(CH_3COO)_2 \cdot PbSO_4]$$

Для отделения свинца от всех катионов IV аналитической группы его переводят в сульфат свинца.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить при pH < 7. В щелочной среде выпадает осадок гидроокиси свинца.

2. Аммонийные соли многих органических кислот, присутствующие в анализируемом растворе, мешают осаждению, так как $PbSO_4$ в них растворяется.

3. Катионы, образующие с сульфат-ионами осадки (Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, $[Hg_2]^{2+}$), должны быть предварительно отделены.

4. Для полноты осаждения $PbSO_4$ сернокислый раствор выпаривают до появления паров серного ангидрида. Этим путем удаляются летучие кислоты: HCl, HNO_3 и другие, растворяющие $PbSO_4$ с образованием $Pb(HSO_4)_2$.

Капельная реакция с родизонатом натрия. Поместите 1 каплю испытуемого раствора на листок фильтровальной бумаги. После этого добавьте каплю свежеприготовленного 0,2%-ного раствора родизоната натрия. В присутствии свинца образуется синее пятно или кольцо. При добавлении 1 капли буферного раствора, содержащего в 1 мл 0,019 г гидротартрата натрия и 0,015 г винной кислоты (pH = 2,8) синий цвет превращается в красный. Реакция настолько чувствительна (открываемый минимум 0,1 мкг, предельная концентрация $1:5 \cdot 10^5$, предельное разбавление 500 000), что позволяет открывать свинец в малорастворимых соединениях, таких, как PbS, $PbSO_4$, $PbCrO_4$ и т. д.

При pH ≈ 3 родизонат натрия образует окрашенные соединения с Ba^{2+}, Sr^{2+}, Tl^+, Ag^+, Cd^{2+} и Sn^{2+}. Однако чувствительность реакций этих катионов с родизонатом слабее.

Для устранения вредного влияния указанных катионов поступают следующим образом. Смесь катионов обрабатывают разбавленной хлористоводородной кислотой. В осадок выпадают AgCl, TlCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, в растворе остаются Ba^{2+}, Sr^{2+}, Cd^{2+}, Sn^{2+} и др. Осадок центрифугируют, промывают, переносят в маленький тигель, высушивают и затем прокаливают (*тяга!*). При этом TlCl и Hg_2Cl_2 улетучиваются. Остаток обрабатывают несколькими каплями концентрированного раствора NH_3, AgCl превращается в $[Ag(NH_3)_2]^+$. Смесь выпаривают, добавляют к ней 3 капли тартратного буферного раствора и 1 каплю родизоната натрия. Если исходный раствор содержал Pb^{2+}, то появляется красный осадок или окрашивание.

§ 6. Обзор действия реактивов на катионы пятой аналитической группы

Результаты действия различных реактивов на катионы V аналитической группы сведены в табл. 23.

Таблица 23. **Действие некоторых реактивов на катионы пятой группы**

Реактивы	Катионы		
	Ag^+	$[Hg_2]^{2+}$	Pb^{2+}
NaOH или KOH	Бурый осадок **Ag_2O** Растворяется в аммиаке	Черный осадок **Hg_2O**	Белый осадок **$Pb(OH)_2$** Растворяется в щелочах
	Растворяются в азотной кислоте		
NH_3	Бурый осадок Ag_2O Растворяется в избытке реактива с образованием **$[Ag(NH_3)_2]^+$**	Черный осадок **Hg** + амидосоединение ртути Растворяется в царской водке	Белый осадок $Pb(OH)_2$
Na_2CO_3 или K_2CO_3	Желтые осадки **Ag_2CO_3** Растворяется в аммиаке	Hg_2CO_3 Разлагается ($HgO + Hg + CO_2$)	Белый осадок $Pb_2(OH)_2CO_3$ Растворяется в щелочах
HCl	Белые осадки **AgCl** Растворяется в NH_3, $Na_2S_2O_3$ и KCN	**Hg_2Cl_2** При действии NH_3 разлагается ($Hg + ClHgNH_2$ — черный)	**$PbCl_2$** Растворяется в горячей воде
H_2SO_4	Белые осадки Ag_2SO_4 (из концентрированных растворов) Растворяется в горячей воде	**Hg_2SO_4** Растворяется в царской водке	**$PbSO_4$** Растворяется в щелочах, в растворе CH_3COONH_4 и концентрированных HCl и H_2SO_4
H_2S или $(NH_4)_2S$ или $Na_2S_2O_3$	Черные осадки **Ag_2S** Растворяется в HNO_3	**HgS + Hg** Растворяется в царской водке	**PbS** Растворяется в HNO_3
KI	Желтый осадок **AgI** Растворяется в $Na_2S_2O_3$ и KCN Не растворяется в NH_3	Зеленый осадок **Hg_2I_2** При действии избытка реактива образуется $[HgI_4]^{2-} + Hg$	Золотисто-желтый **PbI_2** Растворяется в горячей воде, избытке реактива и в уксусной кислоте
Na_2HPO_4	Желтый осадок **Ag_3PO_4** Растворяется в аммиаке	Белые осадки Hg_2HPO_4	$Pb_3(PO_4)_2$ Растворяется в щелочах
	Растворяются в азотной кислоте		
K_2CrO_4 или $K_2Cr_2O_7$	Красно-бурый осадок **Ag_2CrO_4** или **$Ag_2Cr_2O_7$** Растворяется в аммиаке	Красный осадок **Hg_2CrO_4**	Желтый осадок **$PbCrO_4$** Растворяется в едких щелочах
	Растворяются в азотной кислоте		
Окислители		Hg^{2+}	Pb^{IV}
Восстановители	Ag	Hg	Pb

§ 7. Систематический ход анализа смеси катионов пятой аналитической группы

Ход анализа

1. Осаждение хлоридов катионов V аналитической группы. Для отделения группы серебра нейтрализуйте аммиаком отдельную пробу испытуемого раствора, затем добавьте равный объем 1,2 н. раствора HCl. При этом концентрация HCl уменьшится от 1,2 н. до 0,6 н. Убедитесь в полноте осаждения и затем отделите выпавший осадок:

Осадок 1	Раствор 1
$AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$	Он может содержать следы Pb^{2+}. Раствор 1 в данном случае не анализируется

2. Отделение и обнаружение Pb^{2+}-ионов. Осадок 1 предварительно промойте холодной водой, подкисленной несколькими каплями раствора HCl. Затем 2—3 раза обработайте его 0,5 мл кипящей воды. При этом $PbCl_2$ растворится:

Осадок 2	Раствор 2
$AgCl$, Hg_2Cl_2	Pb^{2+}, Cl^-

Если при охлаждении раствора 2 выделяются игольчатые кристаллы, то это свидетельствует о присутствии хлорида свинца. Для проверки подкислите часть раствора 2 серной кислотой. В присутствии ионов свинца выпадает белый осадок сульфата свинца (осадок 3). Осадок 3 отфильтруйте и обработайте раствором ацетата аммония. При этом $PbSO_4$ растворится. К полученному раствору прибавьте хромат калия — выпадает желтый осадок $PbCrO_4$ (см. § 5). В другой части раствора можно открыть Pb^{2+}, минуя стадию образования $PbSO_4$, сразу в виде хромата.

3. Отделение ионов серебра. К осадку 2 прилейте 0,5 мл раствора аммиака. При этом AgCl растворится. В присутствии ионов ртути(I) осадок чернеет:

Осадок 4	Раствор 3
$Hg + ClHgNH_2$	$[Ag(NH_3)_2]^+$

Примечание. При действии аммиака на осадок 2 могут происходить следующие реакции:

$$AgCl + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \longrightarrow \downarrow\mathbf{ClHgNH_2} + \downarrow\mathbf{Hg} + NH_4^+ + Cl^-$$

$$2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2Hg + 2Cl^- \longrightarrow \downarrow\mathbf{2Ag} + 4NH_3 + Hg_2Cl_2$$

Поэтому в присутствии большого количества Hg_2Cl_2 (по сравнению с количеством AgCl) ионы серебра могут быть потеряны. Чтобы избежать ошибок, следует немедленно отделить раствор 3 от осадка 4 (непосредственно на фильтре обработайте осадок 2 раствором аммиака). Для уточнения рекомендуется также проводить другие реакции на ионы серебра (см. § 3).

4. Обнаружение $[Hg_2]^{2+}$. О присутствии ионов ртути(I) узнают по почернению осадка 2, наблюдаемому при обработке его аммиаком. Для дополнительной проверки наличия $[Hg_2]^{2+}$ новую порцию осадка 2 обработайте при нагревании бромной водой. При этом $[Hg_2]^{2+}$ окисляется до Hg^{2+} и переходит в раствор (раствор 4). Раствор 4 прокипятите до удаления оставшегося свободного брома, отцентрифугируйте и обнаружьте Hg^{2+} при помощи KI или $SnCl_2$ (см. гл. VII, § 3).

5. Обнаружение Ag^+. В присутствии ионов серебра при подкислении раствора 3 азотной кислотой образуется белый осадок AgCl (осадок 5), а при добавлении к раствору 3 иодида калия выпадает желтый осадок AgI (осадок 5а). Наличие белого осадка после обработки осадка 2 бромной водой также указывает на присутствие Ag^+ (осадок 2а). Схема анализа смеси катионов пятой аналитической группы представлена в табл. 24.

Таблица 24. **Схема хода анализа смеси катионов пятой аналитической группы**

Операции	Реактивы	Катионы		
		Pb^{2+}, $[Hg_2]^{2+}$, Ag^+		
Осаждение хлоридов катионов V группы	HCl (1,2 н. раствор)	Осадок 1 **$PbCl_2$, Hg_2Cl_2, AgCl**		Раствор 1 (Pb^{2+}) в данном случае не анализируют
Отделение и обнаружение Pb^{2+} (осадок 1)	Горячая вода	Раствор 2 Pb^{2+}, Cl^-	Осадок 2 Hg_2Cl_2, AgCl	
Обнаружение Pb^{2+} (раствор 2)	а) H_2SO_4 б) K_2CrO_4	Осадок 3 а) **$PbSO_4$** б) **$PbCrO_4$**		
Отделение ионов серебра (осадок 2)	NH_3		Осадок 4 **$ClHgNH_2 + Hg$**	Раствор 3 $[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$
Обнаружение $[Hg_2]^{2+}$ (осадок 2, новая порция)	Бромная вода		Раствор 4 Hg^{2+} (поверочные реакции, см. гл. VII, § 4)	
Обнаружение Ag^+ (раствор 3)	а) HNO_3 б) KI		а) Осадок 5 **AgCl** б) Осадок 5а **AgI**	

§ 8. Исследовательская работа. Идентификация неизвестного индивидуального соединения, образованного катионами V аналитической группы с ограниченным числом анионов (Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, S^{2-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$ и OH^-)

Пример 1. Дан прозрачный бесцветный раствор над белым осадком. Проделав минимальное число операций, установите формулу соединения, выпавшего в осадок, состав ионов, находящихся в растворе, и напишите уравнение образования осадка.

Осадок отделяют от раствора, тщательно промывают дистиллированной водой. Раствор и промывные воды собирают вместе и сохраняют для анализа. Осадок исследуют отдельно.

По внешнему виду осадка и раствора можно судить о том, что в их состав не входят интенсивно окрашенные ионы.

Предварительные испытания. 1. *Растворение осадка.* Осадок нерастворим в воде, уксусной и разбавленной хлористоводородной кислотах, но растворим в концентрированной азотной кислоте и царской водке, при этом газы не выделяются — карбонаты отсутствуют.

При растворении в концентрированной хлористоводородной кислоте осадок растворяется с выделением металлической ртути.

Выводы. Катионы V аналитической группы с указанными анионами образуют такие нерастворимые в воде осадки: AgCl, (AgBr), (AgI), Hg_2Cl_2, (Hg_2Br_2), (Hg_2I_2), $PbCl_2$, $PbBr_2$, (PbI_2), (Ag_2S), (PbS), (HgS), Ag_2CO_3, (Hg_2CO_3), $PbCO_3$, $PbSO_4$, Hg_2SO_4, (Ag_3PO_4), $Pb_3(PO_4)_2$, $[Hg_2]_3(PO_4)_2$, (Ag_2CrO_4), ($Ag_2Cr_2O_7$), ($PbCrO_4$), (Hg_2CrO_4), (Ag_2O), (Hg_2O), $Pb(OH)_2$.

По-видимому карбонаты и окрашенные (показаны в скобках) соединения в анализируемом осадке отсутствуют.

Отмеченное выделение металлической ртути свидетельствует о том, что в состав исследуемого вещества входит ртуть. К действию аммиака чувствительны соединения ртути(I).

2. Действие аммиака. При действии аммиака осадок чернеет. При кипячении черного осадка с хлористоводородной кислотой он переходит в раствор, а на дне пробирки остается металлическая ртуть. При этом никаких газов не выделяется.

Такие реакции дают соединения ртути(I), например: Hg_2Cl_2

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \longrightarrow \downarrow\mathbf{Hg(NH_2)Cl} + NH_4Cl + \downarrow\mathbf{Hg}$$

$$Hg(NH_2)Cl + 4HCl \longrightarrow \mathbf{H_2[HgCl_4]} + NH_4Cl$$

Следовательно, это может быть Hg_2Cl_2, которая растворяется в концентрированных растворах NH_4Cl, KCl и NaCl с образованием комплексных солей и металлической ртути:

$$2NH_4Cl + Hg_2Cl_2 \longrightarrow \mathbf{(NH_4)_2[HgCl_4]} + \mathbf{Hg}$$

Для того чтобы окончательно убедиться в этом, исследуют раствор, полученный после отделения осадка, и промывные воды.

Определение среды раствора. Среда кислая; $pH < 7$.

Обнаружение анионов. К отдельной пробе исследуемого раствора добавляют 2—3 капли $AgNO_3$ — образуется белый творожистый осадок, темнеющий на воздухе и растворимый в NH_3 и $(NH_4)_2CO_3$.

Следовательно, в растворе находятся Cl^--ионы.

В другой порции исследуемого раствора находят также NO_3^--ионы с помощью реакций, описанных в гл. XI, § 10.

Выводы. Осадок представляет собой Hg_2Cl_2. В состав ионов в растворе над осадком входят H^+, Cl^-, NO_3^-.

Уравнение образования исследуемого осадка можно представить следующим образом:

$$Hg_2(NO_3)_2 + (n + 2)HCl \longrightarrow \downarrow\mathbf{Hg_2Cl_2} + 2HNO_3 + n HCl_{изб}$$

— среда кислая.

Глава IX

АНАЛИЗ СМЕСИ ИОНОВ ВСЕХ ПЯТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

§ 1. Сероводородный метод анализа

При анализе смеси катионов всех пяти аналитических групп, так же как и при анализе катионов отдельных групп, сначала проводят предварительные испытания, а затем на основании полученных результатов составляют план систематического хода анализа и приступают к его выполнению.

Окончательные выводы следует делать только после проведения систематического анализа смеси. При проведении реакций необходимо строго соблюдать требуемые условия.

Если для анализа дано твердое вещество, его предварительно растворяют. Для выполнения систематического анализа используют только часть раствора, оставляя по крайней мере две трети анализируемого вещества для проверки полученных результатов; для проведения предварительных испытаний берут по нескольку капель раствора анализируемого вещества.

Все работы, связанные с применением или получением веществ, обладающих неприятным запахом, образующих дымы и туманы, вредные пары и газы, а также выпаривание растворов, проводят под тягой.

Предварительные испытания. Перед началом анализа вещество необходимо предварительно внимательно изучить и записать результаты сделанных наблюдений (цвет, запах, агрегатное состояние, кристаллическая форма, отношение к воде, кислотам, щелочам, к нагреванию, прокаливанию, к сплавлению с карбонатом натрия или со смесью Na_2CO_3 и Na_2O_2, окрашивание пламени и перлов буры и т. д.). Затем проведите следующие предварительные операции.

1. При помощи подходящего индикатора установите значение pH среды.

2. Выясните соответствующими реакциями, присутствуют ли в испытуемом растворе катионы, вводимые в дальнейшем ходе анализа (например: NH_4^+, Na^+, K^+ и т. д.).

3. Установите, присутствуют ли в растворе ионы, окисляемые и восстанавливаемые в процессе анализа (Fe^{2+}, Fe^{3+}, As^{III}, As^{V} и др.).

Ход анализа

После проведения предварительных испытаний с отдельными пробами исследуемого раствора приступите к систематическому анализу. Систематический анализ заключается в последовательной обработке анализируемого раствора групповыми реактивами, осаждающими отдельные группы катионов в виде малорастворимых соединений (хлоридов, сульфидов, гидроокисей, карбонатов).

Получаемые при этом осадки отделяют, промывают и подвергают затем дальнейшей обработке соответствующими реактивами, позволяющими осуществить разделение ионов на подгруппы и индивидуальные ионы. Обнаружение индивидуальных ионов проводят с помощью характерных реакций.

Ниже приводится один из вариантов систематического хода анализа, основанный на делении всех катионов на пять аналитических групп, последовательно осаждаемых HCl, H_2S, $(NH_4)_2S$ и $(NH_4)_2CO_3$.

1. Осаждение хлоридов катионов V группы. Нейтрализуйте анализируемый раствор аммиаком, затем добавьте по каплям равный объем 1,2 н. раствора хлористоводородной кислоты:

Осадок 1	Раствор 1
$AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$	Катионы IV, III, II, I групп (частично Pb^{2+}) + HCl

Осадок 1 отцентрифугируйте и исследуйте, как описано при анализе смеси катионов V аналитической группы (см. гл. VIII, § 6).

2. Осаждение сульфидов и сернистых соединений ионов IV аналитической группы. В хлористоводородный раствор 1 пропустите сероводород, как указано при анализе смеси катионов IV аналитической группы (см. гл. VII, § 21):

Осадок 2	Раствор 2
Сульфиды и сернистые соединения ионов IV группы и частично PbS + S	Катионы III, II и I групп, HCl, H_2S

В присутствии сильных окислителей (HNO_3, Cl_2, MnO_4^- и др.) наблюдается обильное выделение серы, что осложняет анализ и часто является причиной ошибок.

Если предполагается раствор 2 подвергнуть анализу на следующий день, то перенесите его в химический стакан или в маленькую фарфоровую чашку и немедленно прокипятите (под тягой!) до полного удаления H_2S, чтобы избежать окисления S^{2-} до SO_4^{2-}. В присутствии SO_4^{2-} вместе с сульфидами в осадок выпадают сульфаты бария, стронция и отчасти кальция.

Если же предполагается раствор 2 анализировать сразу, то удалять H_2S кипячением не следует.

3. Разделение сульфидов катионов первой и сернистых соединений ионов второй подгрупп IV группы. Осадок 2 дважды обработайте 10—20 каплями смеси сульфида и полисульфида аммония при нагревании, каждый раз центрифугируя содержимое пробирки. Сернистые соединения, образованные ионами второй подгруппы IV группы, растворяются, а сульфиды катионов первой подгруппы IV группы остаются в осадке:

Осадок 3	Раствор 3
Сульфиды катионов первой подгруппы IV группы	Тиосоли ионов второй подгруппы IV группы

Осадок 3 и раствор 3 анализируйте, как описано при анализе смеси катионов IV аналитической группы (см. гл. VII, § 21).

Для перевода сернистых соединений ионов IV аналитической группы в растворимое состояние нельзя вместо полисульфида применять только сульфид аммония, так как сульфид олова практически в нем не растворяется. Полисульфид аммония окисляет мышьяк(III), сурьму(III) и олово(II) в соединения высшей степени окисления.

Перед обработкой всего осадка 2 полисульфидом аммония рекомендуется предварительно исследовать растворимость небольшой порции

осадка. Если осадок 2 не содержит сульфидов, образованных катионами первой подгруппы IV аналитической группы, то он целиком растворится. В этом случае необходимость обработки полисульфидом аммония отпадает и осадок 2 можно анализировать по схеме анализа ионов второй подгруппы IV группы (см. гл. VII, § 21). Если осадок 2 не содержит сернистых соединений ионов второй подгруппы IV группы, то он не растворяется совсем. Если в растворе 3 нет тиосолей ионов второй подгруппы IV аналитической группы, то при подкислении его хлористоводородной кислотой не образуется хлопьевидный желтый или оранжево-красный осадок, а выделяется лишь сера — тонкий молочно-желтоватый осадок. В этом случае также не следует обрабатывать осадок 2 полисульфидом аммония: его можно анализировать по обычной схеме анализа катионов первой подгруппы IV аналитической группы (см. гл. VII, § 21).

Если в растворе 3 содержатся тиосоли элементов IV аналитической группы, то при подкислении его хлористоводородной кислотой тиосоли разлагаются с выделением осадка тиоангидридов (As_2S_5, As_2S_3, Sb_2S_5, Sb_2S_3, SnS_2), анализ которых можно проводить либо кислотным, либо аммиачно-карбонатным методом (см. гл. VII, § 21).

4. Осаждение сульфидов и гидроокисей катионов III аналитической группы. Если к 1—2 каплям раствора 2 прибавить 1—2 капли раствора аммиака, то в присутствии катионов III группы образуется осадок сульфидов и гидроокисей. Тогда осадите сульфиды и гидроокиси катионов III группы из всей порции раствора 2 и осадок анализируйте, как указано выше (см. гл. VI, § 20, 21):

Осадок 4	Раствор 4
Сульфиды и гидроокиси катионов III аналитической группы	Катионы I и II аналитических групп + + NH_4Cl + NH_3 + $(NH_4)_2S$

При осаждении сульфидов и гидроокисей катионов III группы следует избегать большого избытка $(NH_4)_2S$, так как возможно образование золя NiS. Добавление NH_4Cl не обязательно, потому что соли аммония образуются при нейтрализации хлористоводородного раствора 2 аммиаком.

Сульфидно-щелочной метод анализа неприменим в присутствии PO_4^{3-}, потому что при осаждении сульфидов и гидроокисей катионов III группы сульфидом аммония в щелочно-аммиачной среде выпадают также и фосфаты щелочноземельных металлов. Поэтому предварительно испытывают отдельную пробу раствора 2, свободного от HCl и H_2S, на присутствие PO_4^{3-} при помощи азотнокислого раствора молибдата аммония. Появление желтого осадка указывает на присутствие в растворе PO_4^{3-}.

Если в растворе 2 присутствует PO_4^{3-}, то подкислите хлористоводородной кислотой остальную часть раствора 2, прокипятите в фарфоровой чашке до удаления сероводорода, отфильтруйте выделившуюся серу и полученный раствор анализируйте, как описано в гл. VI, § 22.

Следует иметь в виду, что, помимо фосфатов, нормальному ходу анализа мешают и другие анионы (оксалаты, бораты и др.). Для их отделения рекомендуется применять методы ионообменной хроматографии.

5. Осаждение карбонатов катионов II аналитической группы. Перенесите раствор 4 в маленькую фарфоровую чашку, немедленно подкислите хлористоводородной кислотой и прокипятите (*под тягой!*) до

Таблица 25. **Общая схема разделения смеси катионов пяти аналитических групп сероводородным методом**

Операции	Реактивы	Катионы V, IV, III, II, I групп				
Осаждение хлоридов катионов V аналитической группы	HCl	Осадок 1 Хлориды катионов V группы (см. гл. VIII, § 6)			Раствор 1 Катионы IV, III, II, I групп (частично Pb^{2+}) + HCl	
Осаждение сульфидов и сернистых соединений ионов IV аналитической группы (раствор 1)	H_2S		Осадок 2 Сульфиды и сернистые соединения ионов IV группы и частично PbS + S		Раствор 2 Катионы III, II, I групп, HCl, H_2S	
Разделение сульфидов первой и сернистых соединений второй подгрупп катионов IV группы (осадок 2)	$(NH_4)_2S$ + + $(NH_4)_2S_2$		Осадок 3 Сульфиды первой подгруппы катионов IV группы (см. гл. VII, § 21)	Раствор 3 Тиосоли второй подгруппы катионов IV группы (см. гл. VII, § 21)		
Осаждение сульфидов и гидроокисей катионов III группы (в отсутствие PO_4^{3-}) (раствор 2)	NH_4OH + + $(NH_4)_2S$				Осадок 4 Сульфиды и гидроокиси катионов III группы (см. гл. VI, § 20 и 21)	Раствор 4 Катионы I и II групп + NH_4Cl + NH_3 + $(NH_4)_2S$
Осаждение карбонатов катионов II группы (после предварительного удаления S^{2-}) (раствор 4)	$(NH_4)_2CO_3$					Осадок 5 Карбонаты катионов II группы (см. гл. V, § 8) / Раствор 5 Катионы I группы (см. гл. IV, § 14)

полного удаления образующегося при этом сероводорода, чтобы избежать окисления S^{2-} в SO_4^{2-} (проба индикаторной бумагой, смоченной ацетатом свинца, которая в присутствии H_2S чернеет).

Свободный от S^{2-} раствор 4 используют для осаждения карбонатов II группы * (см. гл. V, § 8). При этом получают:

Осадок 5	Раствор 5
Карбонаты катионов II группы	Катионы I группы + NH_4Cl, $NH_3 + (NH_4)_2CO_3$

Осадок 5 и раствор 5 анализируют, как указано в гл. V (§ 8) и гл. IV (§ 14).

Общая схема разделения смеси ионов пяти групп сероводородным методом представлена в табл. 25.

§ 2. Недостатки сероводородного метода анализа

Классический метод качественного анализа, основанный на разделении катионов на группы, последовательно осаждаемые групповыми реактивами HCl, H_2S, $(NH_4)_2S$ и $(NH_4)_2CO_3$, предложен в конце восемнадцатого столетия. В течение длительного времени метод изменялся и совершенствовался. Однако он не лишен ряда существенных недостатков.

Основными недостатками классического метода качественного анализа является то, что сероводород очень ядовит, и работа с ним требует особых предосторожностей, мощной вентиляции и специальной установки для его получения.

§ 3. Ошибки, возникающие при анализе смеси ионов пяти аналитических групп

Начинающий аналитик, анализируя смесь ионов всех пяти аналитических групп, может допустить ряд ошибок при проведении систематического анализа, хотя он и будет следовать рекомендуемым правилам. Чтобы избежать ошибок, необходимо научиться предвидеть возможные осложнения в ходе анализа.

Осаждение катионов V группы хлористоводородной кислотой. Вместе с хлоридами серебра, ртути(I) и свинца могут выпасть в осадок: BiOCl, SbOCl, CuCl, AuCl, TlCl, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$.

Вместе с тем, если не учитывать указания о проверке полноты осаждения, а также не считаться с образованием комплексных соединений при введении избытка HCl, можно допустить потерю ионов серебра, ртути(I) и свинца, которые, оставшись в растворе, будут мешать дальнейшему ходу анализа.

Таким образом, только в результате нечеткого проведения операции осаждения катионов группы серебра может возникнуть ряд ошибок.

Чтобы избежать возможных осложнений, необходимо при осаждении хлоридов прибавлять небольшой избыток хлористоводородной кислоты, обеспечивающий полное их осаждение, но исключающий образование комплексов и коллоидных систем и способствующий растворению хлорокисей сурьмы и висмута.

* К концу анализа в растворе накапливается много солей аммония, поэтому желательно удаление их избытка для обеспечения полного осаждения карбонатов катионов II группы, частично растворимых в NH_4Cl.

Рекомендуется вести осаждение хлоридов на холоду равным объемом (по отношению к исходному раствору) 1,2 н. раствора HCl, приливать кислоту медленно, по каплям, и тщательно перемешивать содержимое пробирки. При этом не только выпадают хлориды катионов V группы, но и BiOCl, SbOCl растворяются в HCl. При прибавлении равного объема 1,2 н. раствора HCl анализируемый раствор становится 0,6 н. по отношению к кислоте.

Нерастворимый осадок, содержащий $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ и частично $PbSO_4$, остающийся на фильтре после удаления $PbCl_2$, AgCl, Hg_2Cl_2 и растворения BiOCl, SbOCl и др., анализируют отдельно. Для этого тщательно промытый осадок сульфатов обрабатывают концентрированным раствором ацетата аммония. В раствор переходит $PbSO_4$. Затем подвергают анализу сульфаты II группы по обычной схеме (см. гл. V, § 9).

Подкисление анализируемого раствора хлористоводородной кислотой может вызвать также окислительно-восстановительные процессы, обусловленные взаимодействием окислителей и восстановителей, присутствующих в этом растворе. Это может привести к выделению в осадок свободных металлов, иода, серы, сульфатов и т. п. Поэтому предварительно в отдельной пробе проверяют отношение анализируемого раствора к действию HCl и, если необходимо, удаляют мешающие ионы, а затем уже приступают к выполнению основной операции.

Осаждение сульфидов и сернистых соединений ионов IV аналитической группы. При осаждении сероводородом в случае недостаточной концентрации HCl в растворе полнота осаждения сернистого мышьяка не достигается, если же концентрация HCl в растворе слишком высокая, то сульфиды и сернистые соединения, образованные другими ионами IV аналитической группы, не выпадают в осадок. Чтобы избежать ошибок, осаждение следует проводить так, как указано для анализа смеси ионов IV группы, а для разбавления применять воду, насыщенную сероводородом.

Разделение сульфидов и сернистых соединений ионов IV аналитической группы. Сульфид меди частично растворим в полисульфиде аммония, поэтому при разделении сульфидов возможна его потеря.

Если вместо полисульфида аммония применять сульфид натрия, то сульфид меди будет растворяться меньше, но при этом частично растворятся сульфиды висмута и ртути. Чтобы избежать потерь ионов меди, висмута и ртути, рекомендуется обрабатывать осадок сульфидов раствором $(NH_4)_2S$ с добавкой небольшого количества $(NH_4)_2S_2$.

Применение смеси растворов $(NH_4)_2S + (NH_4)_2S_2$ вместо $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2S_2$ и Na_2S имеет следующие преимущества.

1. Все сернистые соединения ионов IV группы, в том числе и SnS, нерастворимый в $(NH_4)_2S$, и Sb_2S_3, требующий для своего растворения большого избытка $(NH_4)_2S$, легко растворяются в смеси $(NH_4)_2S + (NH_4)_2S_2$.

2. Если нет избытка полисульфида аммония и Na_2S, то исключаются потери CuS, HgS, Bi_2S_3.

Осаждение сульфидов и гидроокисей катионов III аналитической группы. При осаждении сульфидов и гидроокисей возможны следующие ошибки.

1. Полная или частичная потеря некоторых катионов III группы (например, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}) вследствие образования коллоидов соответствующих сульфидов в щелочной среде.

2. Полная или частичная потеря Ni^{2+} и Fe^{2+} в результате окисления сульфидов кислородом воздуха, перехода сульфидов в сульфаты и растворения последних.

3. Потеря Ni^{2+} и Co^{2+} в результате последующего растворения свежеосажденного осадка NiS и CoS в хлористоводородной кислоте.

4. Обнаружение отсутствующих Ni^{2+}-ионов посредством диметилглиоксима за счет Fe^{2+}-ионов, оказывающихся в растворе, получаемом при последующем растворении в хлористоводородной кислоте сульфидов и гидроокисей катионов III группы.

5. Маскировка ионов кобальта при добавлении роданида аммония в присутствии Fe^{3+}, вызывающего красное окрашивание.

6. Полная потеря при последующем анализе Ba^{2+} и Sr^{2+} и частично Ca^{2+} вследствие образования сульфатов (окисление S^{2-} до SO_4^{2-}).

7. Полная потеря Ba^{2+}, Sr^{2+} и Ca^{2+} в виде карбонатов, которые образуются вследствие поглощения щелочно-аммиачным раствором двуокиси углерода из воздуха, а также при использовании $(NH_4)_2S$, загрязненного карбонатом аммония (что происходит в тех случаях, когда сульфид аммония получают насыщением раствора NH_3 сероводородом, а сероводород получают действием кислоты на сульфид натрия).

8. Полная потеря катионов II аналитической группы и магния в виде фосфатов, оксалатов, боратов и т. п., выпадающих в осадок при подщелачивании раствора смеси катионов первых трех аналитических групп, в случае присутствия анионов, осложняющих нормальный ход анализа.

Для предотвращения ошибок, возникающих при осаждении сульфидов и гидроокисей катионов III группы, необходимо придерживаться следующего порядка:

а) осаждение вести свежеприготовленным раствором сульфида аммония или сероводородом, который получают при действии хлористоводородной кислоты на сульфид железа (а не на сульфид натрия); для очистки полученный сероводород следует пропускать через промывалку с раствором $BaCl_2$;

б) после насыщения сероводородом анализируемый раствор подщелачивать свежеприготовленным раствором аммиака;

в) при фильтровании и промывании осадков сульфидов избегать излишнего соприкосновения их с воздухом;

г) при осаждении сульфидов нужно избегать присутствия окислителей, способных окислить S^{2-} до SO_4^{2-};

д) перед осаждением катионов III группы сульфидом аммония предварительно удалить из раствора PO_4^{3-} и другие ионы, мешающие ходу анализа (см. гл. VI, § 22);

е) прежде чем приступать к растворению в хлористоводородной кислоте образовавшихся сульфидов и гидроокисей III группы, необходимо обязательно дать смеси постоять около 30 мин на нагретой до 65—70 °С водяной бане. В течение этого времени сульфиды никеля и кобальта в α-форме успевают перейти в менее растворимые β- и γ-формы;

ж) при растворении осадка сульфидов и гидроокисей в хлористоводородной кислоте необходимо тщательно перемешивать смесь стеклянной палочкой до тех пор, пока растворимые в HCl сульфиды полностью не перейдут в раствор.

Осаждение карбонатов II аналитической группы. В присутствии большого количества солей аммония, накапливающихся к концу

Таблица 26. **Схема аммиачно-фосфатного бессероводородного метода анализа**

Сначала проводят предварительные испытания на ионы аммония, железа (II) и (III), хрома (III), олова (II) и (IV), мышьяка (III) и (V); затем приступают к систематическому ходу анализа

Операции	Реактивы	Катионы	
Осаждение хлоридов (исходный раствор)	HCl	Осадок 1 **$AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$** (Анализируют обычным способом; см. гл. VIII, § 7)	Раствор 1 Остальные катионы
Осаждение Sn^{IV}, As^{V}, Sb^{V} (раствор 1)	$SnCl_4$, HNO_3, $(NH_4)_2HPO_4$	Осадок 2 $(H_2SnO_3)_n \cdot (HAsO_2)_m \cdot (HPO_3)_l \cdot (HSbO_3)_q$ (Осадок 2 растворяют в HCl и анализируют обычным способом)	Раствор 2 Остальные катионы
Осаждение фосфатов, нерастворимых в воде и аммиаке (раствор 2)	$NH_3 + (NH_4)_2HPO_4$	Осадок 3 **$BiPO_4$, $FePO_4$, $CrPO_4$, $AlPO_4$, $Ba_3(PO_4)_2$, $Sr_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, $MgNH_4PO_4$, $MnNH_4PO_4$**	Раствор 3 $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ K^+-, Na^+-, NH_4^+-ионы, NH_3 (Анализируют обычным способом; см. гл. VI, § 22)
Растворение фосфатов в уксусной кислоте (осадок 3)	CH_3COOH	Осадок 4 **$BiPO_4$, $FePO_4$, $CrPO_4$, $AlPO_4$** (Анализируют обычным способом; см. гл. VI, § 22)	Раствор 4 Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} (Анализируют обычным способом; см. гл. VI, § 22)

анализа, в растворе, содержащем смесь катионов I и II аналитических групп, в осадок не выпадают карбонаты бария, стронция и кальция при действии $(NH_4)_2CO_3$ и, следовательно, возможна полная потеря катионов II группы.

Для удаления больших количеств солей аммония нужно выпарить раствор, содержащий катионы I и II аналитических групп, и прокалить полученный остаток или же удалить соли аммония другим способом (см. гл. IV, § 4).

Перечисленные ошибки, встречающиеся в процессе выполнения анализа, далеко не исчерпываются указанным перечнем. Из этого следует, что при анализе необходимо тщательно продумывать все проводимые операции и строго соблюдать условия проведения реакций.

§ 4. Бессероводородные методы анализа

Недостатки сероводородного метода анализа заставили многих исследователей искать других путей качественного анализа, исключающих или ограничивающих применение сероводорода.

Бессероводородные методы анализа изложены в специальном учебном пособии*. В качестве одного из рассматриваемых методов рекомендуется аммиачно-фосфатный бессероводородный метод анализа катионов, разработанный на кафедре аналитической химии МХТИ им. Д. И. Менделеева (табл. 26).

---

* Крешков А. П., Мочалов К. Н., Михайленко Ю. Я., Яровенко А. Н. Бессероводородные методы качественного анализа. М., «Высшая школа», 1971, 222 с.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ АНИОНОВ И АНАЛИЗ СМЕСЕЙ АНИОНОВ

Глава X

РАЗДЕЛЕНИЕ АНИОНОВ НА ГРУППЫ. МЕТОДЫ АНАЛИЗА

§ 1. Аналитическая классификация анионов

Общепринятой аналитической классификации анионов не существует. Деление анионов по группам основано на их отношении к различным реактивам: к растворам солей бария, стронция, кальция, магния, серебра, свинца и других, к кислотам, окислителям, восстановителям и т. п. С этими реактивами анионы образуют малорастворимые осадки, газообразные вещества и характерно окрашенные соединения.

Предложенные различными авторами системы классификации анионов, как правило, весьма сложны, труднозапоминаемы и не всегда позволяют провести резкое разграничение между отдельными группами анионов. Ниже приводится наиболее простая, легкозапоминаемая и четкая классификация анионов.

Классификация анионов, основанная на растворимости солей бария. В настоящей книге все анионы подразделяются на две аналитические группы.

К первой группе относятся анионы, образующие растворимые в воде соли бария: Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, S^{2-}, CNO^-, Se^{2-}, Te^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-, BrO_3^-, ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-, $HCOO^-$, MnO_4^-. Анионы первой группы не осаждаются ионами бария.

Ко второй группе относятся анионы, образующие малорастворимые в воде соли бария: F^-, VO_3^-, BO_2^-, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}, $S_2O_8^{2-}$, SiO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, GeO_3^{2-}, PO_3^-, $P_2O_7^{4-}$, PO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, IO_3^-, IO_4^-, $C_4H_4O_6^{2-}$, $[SiF_6]^{2-}$, SeO_3^{2-}, SeO_4^{2-}, TeO_3^{2-}, TeO_4^{2-}.

§ 2. Групповые реактивы на анионы

Реактивы, дающие возможность определять принадлежность исследуемых анионов к определенной аналитической группе и отделять одну группу анионов от другой, по своему характеру действия можно классифицировать следующим образом.

1. Групповые реактивы, осаждающие определенные анионы в виде малорастворимых соединений. Например:

а) *Растворимые соли бария*, а также гидроокись бария, образующие малорастворимые соли с анионами II аналитической группы (см. выше).

б) *Нитрат серебра*, образующий малорастворимые соли с анионами: Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe[CN)_6]^{4-}$, VO_3^-,

BO_2^-, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SiO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, IO_3^-, $C_4H_4O_6^{2-}$.

в) *Растворимые соли свинца*, образующие малорастворимые соединения с анионами: F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, VO_3^-, BO_2^-, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}, SiO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, GeO_4^{2-}, IO_3^-, SeO_3^{2-}, SeO_4^{2-}, TeO_3^{2-}, TeO_4^{2-}.

г) *Магнезиальная смесь* ($MgCl_2 + NH_4Cl + NH_3$), образующая малорастворимые соединения с анионами: F^-, SiO_3^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, WO_4^{2-} и т. д.

2. Групповые реактивы, окисляющие анионы-восстановители.

а) *Перманганат калия*, обесцвечивающийся в сернокислом растворе при действии следующих анионов-восстановителей: Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, NO_2^-, $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-}, SeO_3^{2-}, TeO_3^{2-}.

б) *Раствор иода*, обесцвечивающийся следующими анионами-восстановителями: S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-}, SeO_3^{2-}, TeO_3^{2-}.

3. Групповые реактивы, восстанавливающие анионы-окислители. Например, иодистоводородная кислота (или иодид калия в кислом растворе), восстанавливающая с образованием иода следующие анионы-окислители: NO_2^-, BrO_3^-, ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, $S_2O_8^{2-}$, IO_3^-, IO_4^-, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, AsO_4^{3-}, VO_3^-, MnO_4^-, $[Fe(CN)_6]^{3-}$,

4. Групповые реактивы, позволяющие проводить пробы на анионы летучих кислот. Например, разбавленная хлористоводородная кислота, разлагающая соли летучих кислот с образованием свободных кислот (H_2CO_3, H_2SO_3, HNO_2, H_2S, HCN, HClO, CH_3COOH и др.).

5. Групповые реактивы, разлагающие анионы и их соли с образованием более простых продуктов реакций. Например, концентрированная серная кислота, разлагающая многие анионы не только летучих, но и нелетучих кислот с образованием твердых (S, I_2), жидких (ClO_2, Br_2) или газообразных (CO, CO_2, ClO_2, NO, SO_2) продуктов реакций (см. ниже).

§ 3. Классификация методов анализа анионов

Существующие методы анализа анионов можно разделить на три основные группы.

1. Систематические методы, основанные, подобно классическому сероводородному методу анализа катионов, на делении анионов на группы, осаждаемые последовательно определенными групповыми реактивами. При этом анализ ведется из одной порции исследуемого раствора.

Систематические методы анализа анионов применяют для исследования несложных смесей. Для систематического анализа более сложных смесей анионов число последовательно проводимых операций сильно возрастает. В связи с этим возрастает степень загрязнения анализируемого раствора за счет добавления все новых реактивов, и обнаружение анионов к концу анализа становится весьма затруднительным.

Схемы методов таких анализов громоздки и сложны и не находят поэтому широкого применения на практике.

2. Дробные методы анализа, основанные на обнаружении анионов из отдельных порций исследуемого раствора, успешно применяют для

анализа смесей, не содержащих мешающих друг другу анионов. Более сложные смеси вызывают необходимость предварительного их разделения на отдельные группы.

3. Полусистематические методы анализа основаны на делении анионов на группы, но анализ исследуемого раствора проводят не из одной, а из нескольких порций.

Полусистематические методы анализа дают возможность использовать преимущества систематических и дробных методов анализа. Отделение одних групп анионов от других при помощи групповых реактивов дает возможность отделить мешающие друг другу анионы, а использование дробного метода позволяет сократить число последовательных аналитических операций. В этом случае групповые реактивы используются не только для разделения анионов, но и для обнаружения данной группы анионов.

При анализе анионов нет надобности разделять их в каждом отдельном случае. Чаще всего в зависимости от предварительных испытаний, предшествующих методу анализа и позволяющих с некоторой степенью достоверности установить наличие или отсутствие тех или иных анионов, многие анионы при совместном присутствии могут быть обнаружены дробным методом в отдельных порциях исследуемого раствора.

Глава XI

ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА АНИОНОВ Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, NO_2^-, S^{2-}, CH_3COO^-, CN^-, SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, BrO_3^-, ClO_3^-, ClO_4^- (Se^{2-}, Te^{2-})

§ 1. Характеристика первой группы анионов

Бариевые соли анионов I аналитической группы растворимы в воде. Анионы первой группы подразделяют на три подгруппы:

1) анионы, соли серебра и цинка которых нерастворимы в воде: S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$;

2) анионы, соли серебра которых нерастворимы в разбавленной азотной кислоте: Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-;

3) анионы, соли серебра и цинка которых растворимы в воде: NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-, BrO_3^-, ClO_3^-, ClO_4^-.

§ 2. Реакции анионов первой группы

Действие солей бария. Анионы I группы не осаждаются растворимыми солями бария (в отличие от анионов II группы).

Действие солей серебра. Растворимые соли серебра образуют белые творожистые осадки с анионами: Cl^-, CN^-, SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, желтоватый творожистый осадок с I^- и с Br^-, оранжевый с $[Fe(CN)_6]^{3-}$, черный с S^{2-}.

Остальные анионы I группы не осаждаются ионами серебра из разбавленных растворов. Однако из концентрированных растворов нитритов, ацетатов и броматов осаждаются белые кристаллические осадки $AgNO_2$, CH_3COOAg, $AgBrO_3$, которые легко растворяются в воде. Не образуют осадков с Ag^+ лишь соли HNO_3, $HClO_3$ и $HClO_4$.

Действие серной кислоты. Разбавленная H_2SO_4 не оказывает заметного действия на соли хлористоводородной, бромистоводородной, иодистоводородной, железосинеродистой, роданистоводородной, хлорной и азотной кислот. Соли азотистой кислоты при действии разбавленной серной кислоты разлагаются с образованием бурых паров NO_2:

$$NO_2^- + H^+ \longrightarrow \mathbf{HNO_2}$$

$$3HNO_2 \longrightarrow H_2O + \mathbf{2NO\uparrow} + H^+ + NO_3^-$$

$$2NO + O_2 \longrightarrow \mathbf{2NO_2\uparrow}$$

Сульфиды разлагаются разбавленной серной кислотой с образованием сероводорода; соли уксусной кислоты — с выделением свободной уксусной кислоты; цианиды и гексацианоферраты — с выделением HCN (*сильный яд! работать под тягой!*); броматы — с выделением Br_2 и O_2; хлораты — с образованием $HClO_3$.

Концентрированная H_2SO_4 энергично реагирует с растворами солей, а еще лучше с сухими солями кислот, образованных анионами I группы.

Например, на холоду почти все (а при нагревании — все) соли хлористоводородной кислоты (хлориды) разлагаются концентрированной серной кислотой. При этом образуется бесцветный хлористый водород:

$$H^+ + Cl^- \longrightarrow \mathbf{HCl}\uparrow$$

который, соприкасаясь с содержащим водяные пары воздухом, образует туман хлористоводородной кислоты, легко распознаваемой по покраснению синей лакмусовой бумаги, смоченной водой, или по образованию белого «дыма» в присутствии аммиака.

При нагревании солей бромистоводородной кислоты (бромидов) с H_2SO_4 образуются бромистый водород и бром; при этом серная кислота восстанавливается до SO_2:

$$2HBr + H_2SO_4 \longrightarrow 2H_2O + \mathbf{Br_2}\uparrow + \mathbf{SO_2}\uparrow$$

$$\begin{array}{rcl|l} 2Br^- - 2e^- & \longrightarrow & Br_2 & 1 \\ H_2SO_4 + 2e^- + 2H^+ & \longrightarrow & 2H_2O + SO_2 & 1 \end{array}$$

Выделяющийся бром можно обнаружить по бурому цвету паров и по посинению крахмальной бумаги, пропитанной раствором иодида калия.

Соли иодистоводородной кислоты (иодиды) окисляются уже на холоду с выделением свободного иода:

$$2HI + H_2SO_4 \longrightarrow 2H_2O + \downarrow\mathbf{I_2} + \mathbf{SO_2}\uparrow$$

При избытке иодистоводородной кислоты реакция сопровождается также выделением сероводорода:

$$8HI + H_2SO_4 \longrightarrow \downarrow\mathbf{4I_2} + \mathbf{H_2S}\uparrow + 4H_2O$$

$$\begin{array}{rcl|l} 2I^- - 2e^- & \longrightarrow & I_2 & 4 \\ H_2SO_4 + 8e^- + 8H^+ & \longrightarrow & H_2S + 4H_2O & 1 \end{array}$$

Свободный иод можно обнаружить по образованию фиолетовых паров или по посинению крахмальной бумаги.

Все соли азотной кислоты (нитраты) разлагаются с образованием бурых паров двуокиси азота:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HNO_3$$

$$4HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \mathbf{4NO_2}\uparrow + 2H_2O + \mathbf{O_2}\uparrow$$

На соли азотистой кислоты (нитриты) концентрированная серная кислота действует так же, как и разбавленная.

При действии концентрированной H_2SO_4 на сульфиды они разлагаются с выделением H_2S, SO_2 и элементарной серы:

$$FeS + 2H_2SO_4 \longrightarrow Fe(HSO_4)_2 + \mathbf{H_2S}\uparrow$$

$$CdS + 3H_2SO_4 \longrightarrow Cd(HSO_4)_2 + \downarrow\mathbf{S} + \mathbf{SO_2}\uparrow + 2H_2O$$

При продолжительном нагревании выделившаяся сера может окисляться в двуокись серы:

$$S + 2H_2SO_4 \longrightarrow \mathbf{3SO_2}\uparrow + 2H_2O$$

Соли уксусной кислоты (ацетаты) разлагаются, выделяя уксусную кислоту.

Цианиды, как простые, так и комплексные, разлагаются серной кислотой с образованием окиси углерода и солей аммония:

$$Me(CN)_2 + 4H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow Me(HSO_4)_2 + 2NH_4HSO_4 + \mathbf{2CO}\uparrow$$

С концентрированной H_2SO_4 роданиды реагируют бурно с выделением паров и газов (CO_2, SO_2, COS, CS_2 и др.), а хлораты разлагаются с выделением желто-зеленого газа ClO_2, который взрывается при нагревании (*защитные очки!*):

$$2KClO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2HClO_3$$
$$3HClO_3 \longrightarrow HClO_4 + 2ClO_2\uparrow + H_2O$$

Броматы разлагаются с образованием кислорода и брома.

С концентрированной H_2SO_4 не реагируют лишь перхлораты.

Действие окислителей и восстановителей. Сильные окислители при соответствующих условиях окисляют анионы Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, S^{2-}, SCN^-, CN^- и $[Fe(CN)_6]^{4-}$, а сильные восстановители восстанавливают анионы NO_3^-, NO_2^-, BrO_3^-, ClO_3^-, ClO_4^-.

Относительно устойчив к действию окислителей и восстановителей CH_3COO^-.

В зависимости от условий проведения реакций окисления — восстановления и применяемых окислителей и восстановителей анионы могут претерпевать различные превращения. Например, Cl^- можно окислить до Cl_2, ClO^-, ClO_3^-, ClO_4^-. Наиболее часто приходится сталкиваться с окислением хлорид-ионов до Cl_2.

Бромид-ионы окисляются главным образом до Br_2 и BrO_3^-; иодид-ионы до I_2 и IO_3^-; нитрит-ионы до NO_3^-; сульфид-ионы до S, SO_2, SO_4^{2-}; CN^- до $(CN)_2$, CNO^-; SCN^- до CO, COS, CO_2, $(SCN)_2$; $[Fe(CN)_6]^{4-}$ окисляется до $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Ионы NO_3^- способны восстанавливаться до NO_2, NO, N_2, NH_3, NH_3H^+, HNO_2, NH_2OH, N_2H_4, NOCl. Ионы NO_2^- до NO, N_2, NH_3; ClO_3^- восстанавливается до Cl^-; BrO_3^- до Br^-; ClO_4^- до Cl^-; $[Fe(CN)_6]^{3-}$ до $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Указанное выше поведение анионов в отношении окислителей и восстановителей находится в полном соответствии с электронным строением атомов (Cl, Br, I, S, Se, Te, N, C), образующих рассматриваемые анионы.

Например, атомы хлора, брома и иода (и фтора см. ниже), как известно, отличаются от всех других химических элементов наличием семи электронов во внешнем электронном слое: F — $2s^22p^5$, Cl — $3s^23p^5$, Br — $4s^24p^5$, I — $5s^25p^5$. Поэтому свободные галогены являются окислителями, так как они легко присоединяют чужие электроны до заполнения внешнего *p*-подуровня, так чтобы внешний слой оказался подобен внешнему слою ns^2np^6 инертного газа.

В отличие от фтора, ионы которого неизменно несут по одному отрицательному заряду, другие галогены могут также проявлять нечетную положительную степень окисления +I, +III, +V, +VII. Это объясняется тем, что хлор, бром и иод имеют незаполненный подуровень *d*, в котором возможно разъединение спаренных электронов. Каждое разъединение двух спаренных электронов приводит к увеличению валентности на две единицы. Поэтому, например, известны соединения хлора в таких степенях окисления: —I в хлоридах (KCl), +I в гипохлоритах (KClO), +III в хлоритах ($KClO_2$), +V в хлоратах ($KClO_3$) и +VII в перхлоратах ($KClO_4$).

Анионы, соответствующие низшим степеням окисления, способны при действии сильных окислителей окисляться в соединения высших степеней окисления. Анионы соединений высших степеней окисления способны при действии восстановителей восстанавливаться в соединения низших степеней окисления.

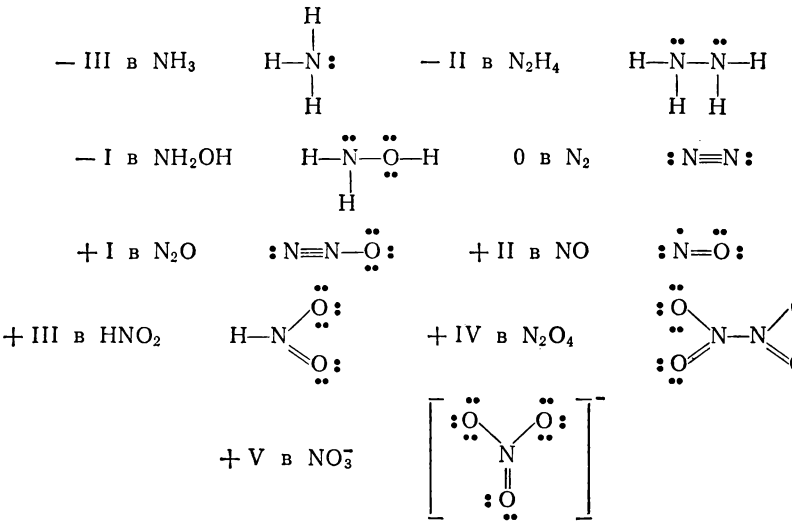
Аналогичным образом объясняются окислительно-восстановительные свойства атомов других элементов, образующих анионы I группы.

Напомним, что S, Se, Te отличаются следующей конфигурацией внешнего электронного слоя ns^2np^4 и способны восстанавливаться в S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}, приобретая по 2 электрона до завершения внешней *p*-оболочки. Они также окисляются с образованием: SO_2, SO_3, H_2SO_3, H_2SO_4, H_2SeO_3, H_2SeO_4, $H_2TeO_4(H_6TeO_6)$ и т. п.

Атомы азота характеризуются следующей электронной структурой: $1s^22s^22p^3$. Три электрона, находящихся на *p*-оболочке, не спарены, и потому азот может образовывать

три ковалентные связи. В случае потери атомом азота одного электрона остающиеся 4 электрона могут образовывать четыре ковалентные связи.

В соответствии с положением в периодической системе Д. И. Менделеева азот образует соединения различных степеней окисления от —III до +V. Например



Примечание. Пара точек, расположенных между символами элементов, соответствует одной химической связи, т. е. одному штриху в обычном способе изображения структурных формул.

Приведем примеры реакций окисления — восстановления, протекающих в присутствии NO_3^--ионов.

Окисление металлов и сплавов

$$6NO_3^- + (Sn + Pb) + 8H^+ \longrightarrow \downarrow \mathbf{H_2SnO_3} + Pb^{2+} + 6NO_2 + 3H_2O \qquad (а)$$

Сплав

$$\left.\begin{aligned} Sn - 4e^- + 3H_2O &\longrightarrow H_2SnO_3 + 4H^+ \\ Pb - 2e^- &\longrightarrow Pb^{2+} \end{aligned}\right\} \Big| 1$$
$$NO_3^- + e^- + 2H^+ \longrightarrow NO_2 + H_2O \Big| 6$$

(В концентрированной HNO_3)

$$NO_3^- + 3Ag + 4H^+ \longrightarrow \mathbf{NO}\uparrow + 3Ag^+ + 2H_2O \qquad (б)$$

$$Ag - e^- \longrightarrow Ag^+ \Big| 3$$
$$NO_3^- + 3e^- + 4H^+ \longrightarrow NO + 2H_2O \Big| 1$$

(В умеренно разбавленной HNO_3)

$$2NO_3^- + 4Mg + 10H^+ \longrightarrow \mathbf{N_2O}\uparrow + 4Mg^{2+} + 5H_2O \qquad (в)$$

$$Mg - 2e^- \longrightarrow Mg^{2+} \Big| 4$$
$$2NO_3^- + 8e^- + 10H^+ \longrightarrow N_2O + 5H_2O \Big| 1$$

(В разбавленной HNO_3)

$$NO_3^- + 3Mg + 8H^+ \longrightarrow 3Mg^{2+} + \mathbf{NH_2OH \cdot H^+} + 2H_2O \qquad (г)$$

$$Mg - 2e^- \longrightarrow Mg^{2+} \Big| 3$$
$$NO_3^- + 6e^- + 8H^+ \longrightarrow NH_2OH \cdot H^+ + 2H_2O \Big| 1$$

(В сильно разбавленной HNO_3)

При добавлении щелочи к продуктам реакции

$$Mg^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2; \quad NH_2OH \cdot H^+ + OH^- \longrightarrow \mathbf{NH_2OH} + H_2O$$

$$2NO_3^- + 7Mg + 17H^+ \longrightarrow \mathbf{N_2H_4 \cdot H^+} + 7Mg^{2+} + 6H_2O \qquad (д)$$

$$Mg - 2e^- \longrightarrow Mg^{2+} \Big| 7$$
$$2NO_3^- + 14e^- + 17H^+ \longrightarrow N_2H_4 \cdot H^+ + 6H_2O \Big| 1$$

(В сильно разбавленной HNO_3)

При добавлении щелочи к продуктам реакции

$$Mg^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2; \quad N_2H_4 \cdot H^+ + OH^- \longrightarrow \mathbf{N_2H_4} + H_2O$$

$$NO_3^- + 4Mg + 10H^+ \longrightarrow \mathbf{NH_3H^+} + 4Mg^{2+} + 3H_2O \qquad (е)$$

$$\begin{array}{rcl|l} Mg - 2e^- & \longrightarrow & Mg^{2+} & 4 \\ NO_3^- + 8e^- + 10H^+ & \longrightarrow & NH_3 \cdot H^+ + 3H_2O & 1 \end{array}$$

(В сильно разбавленной HNO_3)

При добавлении щелочи к продуктам реакции

$$Mg^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2; \quad NH_3 \cdot H^+ + OH^- \longrightarrow \mathbf{NH_3} + H_2O$$

Окисление неметаллов

$$3P + 5NO_3^- + 2H_2O + 5H^+ \longrightarrow 3H_3PO_4 + \mathbf{5NO}\uparrow \qquad (а)$$

$$\begin{array}{rcl|l} P - 5e^- + 4H_2O & \longrightarrow & H_3PO_4 + 5H^+ & 3 \\ NO_3^- + 3e^- + 4H^+ & \longrightarrow & NO + 2H_2O & 5 \end{array}$$

(В разбавленной HNO_3)

$$S + 6NO_3^- + 6H^+ \longrightarrow H_2SO_4 + \mathbf{6NO_2} + 2H_2O \qquad (б)$$

$$\begin{array}{rcl|l} S - 6e^- + 4H_2O & \longrightarrow & H_2SO_4 + 6H^+ & 1 \\ NO_3^- + e^- + 2H^+ & \longrightarrow & NO_2 + H_2O & 6 \end{array}$$

(В концентрированной HNO_3)

Окисление ионов металлов

$$3Sn^{2+} + 2NO_3^- + 5H_2O \longrightarrow \downarrow\mathbf{3H_2SnO_3} + \mathbf{2NO}\uparrow + 4H^+ \qquad (а)$$

$$\begin{array}{rcl|l} Sn^{2+} - 2e^- + 3H_2O & \longrightarrow & H_2SnO_3 + 4H^+ & 3 \\ NO_3^- + 3e^- + 4H^+ & \longrightarrow & NO + 2H_2O & 2 \end{array}$$

(В умеренно разбавленной HNO_3)

$$3VO^{2+} + NO_3^- + H_2O \longrightarrow 3VO_2^+ + \mathbf{NO}\uparrow + 2H^+ \qquad (б)$$

$$\begin{array}{rcl|l} VO^{2+} - e^- + H_2O & \longrightarrow & VO_2^+ + 2H^+ & 3 \\ NO_3^- + 3e^- + 4H^+ & \longrightarrow & NO + 2H_2O & 1 \end{array}$$

(В умеренно разбавленной HNO_3)

Окисление ионов неметаллов

$$3H_2S + 2NO_3^- + 2H^+ \longrightarrow \downarrow\mathbf{3S} + \mathbf{2NO}\uparrow + 4H_2O \qquad (а)$$

$$\begin{array}{rcl|l} H_2S - 2e^- & \longrightarrow & S + 2H^+ & 3 \\ NO_3^- + 3e^- + 4H^+ & \longrightarrow & NO + 2H_2O & 2 \end{array}$$

(В умеренно разбавленной HNO_3)

$$H_2S + 8NO_3^- + 6H^+ \longrightarrow SO_4^{2-} + \mathbf{8NO_2} + 4H_2O \qquad (б)$$

$$\begin{array}{rcl|l} H_2S - 8e^- + 4H_2O & \longrightarrow & SO_4^{2-} + 10H^+ & 1 \\ NO_3^- + e^- + 2H^+ & \longrightarrow & NO_2 + H_2O & 8 \end{array}$$

(В концентрированной HNO_3)

$$3SCN^- + 8NO_3^- + 2H_2O + 8H^+ \longrightarrow 3SO_4^{2-} + \mathbf{3CO_2}\uparrow + 3NH_4^+ + \mathbf{8NO}\uparrow \qquad (в)$$

$$\begin{array}{rcl|l} SCN^- - 8e^- + 6H_2O & \longrightarrow & SO_4^{2-} + CO_2 + NH_4^+ + 8H^+ & 3 \\ NO_3^- + 3e^- + 4H^+ & \longrightarrow & NO + 2H_2O & 8 \end{array}$$

(В умеренно разбавленной HNO_3)

$$6Br^- + 2NO_3^- + 8H^+ \longrightarrow \mathbf{3Br_2}\uparrow + \mathbf{2NO}\uparrow + 4H_2O \qquad (г)$$

$$\begin{array}{rcl|l} 2Br^- - 2e^- & \longrightarrow & Br_2 & 3 \\ NO_3^- + 3e^- + 4H^+ & \longrightarrow & NO + 2H_2O & 2 \end{array}$$

(В умеренно разбавленной HNO_3)

Нетрудно заметить, что все представленные выше уравнения реакций в ионной форме являются результатом суммирования полуреакций окисления — восстановления.

На другие восстановители при определенных условиях азотная кислота и нитраты действуют аналогично. Степень восстановления нитратов зависит от концентрации реагирующих веществ, численного значения окислительно-восстановительных потенциалов и других факторов. Например, концентрированная азотная кислота восстанавливается до двуокиси азота; умеренно разбавленная HNO_3 восстанавливается до окиси азота, сильно разбавленная кислота может восстановиться до NH_4^+.

§ 3. Обнаружение Cl^--ионов

Свойства хлоридов. Соли хлористоводородной кислоты (хлориды), образованные катионами сильных оснований, в водных растворах имеют нейтральную реакцию; соли слабых оснований — кислую.

Хлориды тяжелых металлов при гидролизе образуют осадки гидроокисей, оксихлоридов и хлорокисей. Для подавления гидролиза к растворам указанных солей приливают хлористоводородную кислоту.

Анион хлористоводородной кислоты бесцветен. Окрашенные соли образуются только с окрашенными катионами. Некоторые хлориды образуют окрашенные в различные цвета гидраты, например: $CoCl_2 \cdot H_2O$ — сине-фиолетовый, $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ — розово-фиолетовый, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ — розовый и др.

При полном гидролизе хлоридов таких элементов, как As, Sb, P (например, $AsCl_3$, $AsCl_5$, $SbCl_5$, PCl_3 и PCl_5, которые в отличие от солей называют *хлорангидридами*), образуются две кислоты: галогеноводородная и кислородсодержащая:

$$PCl_5 + 4H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 5HCl$$

Хлориды высоковалентных элементов, обладающих свойствами окислителей, неустойчивы. Они разлагаются с выделением свободного хлора, например:

$$MnCl_4 \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow$$

Нагревание способствует такому разложению.

Хлориды благородных металлов разлагаются при прокаливании с образованием металла и свободного хлора:

$$PtCl_4 \longrightarrow Pt + 2Cl_2\uparrow$$

Хлористоводородная кислота и ее соли в кислой среде являются восстановителями и способны окисляться сильными окислителями с выделением элементного хлора:

$$2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2$$

Хлориды способны связывать некоторые ионы в комплексы, например:

$$PtCl_4 + 2Cl^- \longrightarrow [PtCl_6]^{2-}; \quad AgCl + 2Cl^- \rightleftarrows [AgCl_3]^{2-}$$

Этим объясняется растворимость некоторых обычно нерастворимых в воде и азотной кислоте хлоридов в избытке осаждающего их реактива (соляной кислоты или хлоридов) и в царской водке.

Большинство хлоридов растворимо в воде. *Малорастворимыми являются хлориды серебра, ртути(I), свинца и меди(I).*

Реакция окисления хлористоводородной кислоты и хлоридов до хлора. Поместите в пробирку 5 капель раствора, содержащего Cl^-, добавьте 5 капель концентрированного раствора $KMnO_4$, 5 капель концентрированной H_2SO_4 и нагрейте (*под тягой!*). При этом наблюдается

частичное или полное обесцвечивание раствора $KMnO_4$ и выделение газообразного хлора, который обнаруживают с помощью иодокрахмальной бумаги (синее окрашивание), анилина (красно-фиолетовое окрашивание), смеси фенола с анилином (синее окрашивание), смеси флюоресцеина с KBr (розовое окрашивание) и т. д. Хлор обладает характерным запахом.

Реакция протекает согласно уравнению:

$$10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + \mathbf{5}Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

$$2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2 \quad | 5$$

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad | 2$$

Для обнаружения выделяющегося Cl_2 поднесите к отверстию пробирки влажную иодокрахмальную бумагу. В присутствии хлора появляется синее окрашивание вследствие выделения элементного иода:

$$2KI + Cl_2 \longrightarrow 2KCl + \downarrow I_2$$

Окисляющее действие на HCl оказывают манганиты, манганаты, перманганаты, двуокиси марганца и свинца, хромовый ангидрид, хлорноватистая, хлорноватая, азотная кислоты и т. п.

Условия проведения реакций. 1. Все реакции окисления Cl^- протекают в сильнокислой среде. Если окисляется сама хлористоводородная кислота, то берут ее избыток. Если окислению подвергаются хлориды, то для подкисления раствора можно использовать серную кислоту. В нейтральной среде окисление хлоридов не происходит; в щелочной среде свободный хлор не выделяется, так как при $pH > 7$ он легко вступает в реакцию диспропорционирования с образованием смеси хлоридов и гипохлоритов:

$$Cl_2 + 2OH^- \rightleftarrows ClO^- + Cl^- + H_2O$$

2. В качестве окислителя удобно пользоваться перманганатом калия, который обесцвечивается в присутствии Cl^-, вследствие чего реакция становится более наглядной.

3. Нагревание способствует реакции окисления — восстановления.

4. В концентрированных растворах окисление — восстановление протекает энергичней.

5. Сильные восстановители, легче окисляющиеся, чем Cl^-, препятствуют окислению хлоридов.

6. *Реакцию следует проводить под тягой*, так как хлор является отравляющим веществом.

Реакция с бихроматом калия. Поместите в пробирку, предварительно растерев в фарфоровой ступке, 25—50 мг твердого NaCl и равное количество $K_2Cr_2O_7$. Прибавьте не более 5—10 капель концентрированной H_2SO_4 и осторожно нагрейте.

В присутствии хлоридов образуется летучее соединение хрома — хлористый хромил CrO_2Cl_2:

$$K_2Cr_2O_7 + 4NaCl + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + \mathbf{2CrO_2Cl_2}\uparrow + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$$

Для улавливания выделяющихся красно-бурых паров хлористого хромила в реакционную пробирку опустите стеклянную палочку с шариком, смоченным раствором едкого натра. Стеклянную палочку в пробирке нужно держать высоко над жидкостью, а не опускать ее в раствор. Выделяющиеся пары хлористого хромила поглощаются раствором едкого натра. После окончания реакции выньте палочку из про-

бирки, поместите ее в чистую пробирку и ополосните дистиллированной водой, полученный раствор подкислите серной или уксусной кислотой и откройте в нем $Cr_2O_7^{2-}$ (см. гл. VI, § 6). Обнаружение $Cr_2O_7^{2-}$ является косвенным доказательством наличия Cl^-.

Хлористый хромил легко подвергается гидролизу. При поглощении его раствором щелочи гидролиз хлористого хромила протекает согласно уравнению:

$$CrO_2Cl_2 + 4OH^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + 2Cl^- + 2H_2O$$

Условия проведения реакции. 1. Разбавленные растворы анализируемого вещества следует предварительно сконцентрировать осторожным выпариванием на водяной бане. При сильном нагревании легко возгоняющиеся хлориды могут улетучиться.

2. Кислые растворы предварительно нейтрализуют, чтобы избежать потерь HCl при выпаривании. Сама хлористоводородная кислота при нагревании с $K_2Cr_2O_7$ окисляется до Cl_2.

3. При увеличении соотношения бихромата по сравнению с хлоридом наступает реакция образования свободного хлора:

$$K_2Cr_2O_7 + 6NaCl + 7H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 3Cl_2 + 7H_2O$$

Выделение хлора приводит к уменьшению чувствительности реакции.

4. Бромиды и иодиды не мешают проведению реакции, выделяя при аналогичных условиях свободный бром и иод, которые улетучиваются вместе с CrO_2Cl_2, но тотчас обесцвечиваются в щелочном растворе.

5. Малорастворимые хлориды серебра, ртути и свинца, а также хлориды олова и сурьмы не дают отчетливую реакцию образования хлористого хромила при взаимодействии с $K_2Cr_2O_7$.

6. Проведению реакции мешают фториды, образующие CrO_2F_2, а также большие количества восстановителей и окислителей.

Реакция с нитратом серебра. К нескольким каплям испытуемого раствора добавьте по нескольку капель азотной кислоты и раствора $AgNO_3$. Выпадает белый осадок AgCl, который растворяется в растворах аммиака, $(NH_4)_2CO_3$, KCN, $Na_2S_2O_3$ с образованием комплексных ионов.

Чтобы отличить хлорид серебра от бромида серебра (частично также растворимого в растворе аммиака NH_3), для растворения осадка применяют различные буферные смеси, содержащие аммиак. В этих смесях AgI и AgBr не растворяются, но растворяется AgCl. Одной из таких смесей является раствор, содержащий 0,25 *М* NH_3, 0,01 *М* $AgNO_3$ и 0,25 *М* KNO_3.

Если полученный раствор подкислить разбавленной HNO_3, то аммиачные комплексные ионы разрушаются вследствие образования более прочных NH_4^+-ионов и вновь выпадает осадок AgCl.

Хлорид серебра реагирует с гексацианоферратом(II) калия:

$$4AgCl + [Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow \downarrow \mathbf{Ag_4[Fe(CN)_6]} + 4Cl^-$$

а) При обработке тщательно отмытого от избытка гексацианоферрата(II) калия полученного белого осадка $Ag_4[Fe(CN)_6]$ каплей концентрированной HNO_3 он превращается в оранжевый осадок $Ag_3[Fe(CN)_6]$:

$$3Ag_4[Fe(CN)_6] + 4H^+ + NO_3^- \longrightarrow 3Ag^+ + \mathbf{NO}\uparrow + \downarrow 3Ag_3[Fe(CN)_6] + 2H_2O$$

б) При обработке тщательно отмытого от избытка гексацианоферрата(II) калия полученного белого осадка $Ag_4[Fe(CN)_6]$ каплей раствора $FeCl_3$ образуется берлинская лазурь и осадок окрашивается в синий цвет:

$$3Ag_4[Fe(CN)_6] + 4Fe^{3+} + 12Cl^- \longrightarrow \downarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + \downarrow 12AgCl$$

Другие галогениды серебра реагируют аналогичным образом.

Условия проведения реакции. 1. Осаждение ведут в азотнокислой среде.

2. Осадок AgCl тщательно промывают от посторонних примесей.

3. Буферную смесь прибавляют по каплям, не стремясь полностью растворить осадок, а добиваясь лишь получения нескольких капель раствора, достаточных для обнаружения в них Cl^-.

4. CN^- и SCN^- мешают этой реакции, так как образуют с Ag^+ аналогичные осадки.

§ 4. Обнаружение Br^--ионов

Свойства бромидов. Соли бромистоводородной кислоты, образованные катионами сильных оснований, в водных растворах имеют нейтральную реакцию; соли, образованные катионами слабых оснований, имеют кислую реакцию. Среди солей бромистоводородной кислоты *нерастворимыми в воде* являются: AgBr, $PbBr_2$, Hg_2Br_2, CuBr.

В кислой среде бромиды и сама бромистоводородная кислота являются восстановителями:

$$2Br^- - 2e^- \longrightarrow Br_2$$

Они легче окисляются, чем хлориды и хлористоводородная кислота.

Для окисления бромистоводородной кислоты и бромидов применяют те же окислители, что и для HCl. Кроме того, бромиды окисляются концентрированной серной кислотой и хлорной водой (в отличие от хлорид-ионов, не окисляющихся этими окислителями).

Окисление HBr хлорной водой протекает согласно уравнению:

$$2Br^- + Cl_2 \longrightarrow 2Cl^- + Br_2\uparrow \text{ (красно-бурый)}$$

При избытке хлора

$$Br_2 + Cl_2 \longrightarrow 2BrCl\uparrow \text{ (желтоватый)}$$

Хлор окисляет при нагревании даже нерастворимые бромиды.

Бромиды окисляются броматами в кислой среде до брома:

$$5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3Br_2\uparrow + 3H_2O$$

Анион бромистоводородной кислоты бесцветен. Ее соли, за исключением солей окрашенных катионов, бесцветны или слегка окрашены в желтый цвет, безводный $CuBr_2$ — черного цвета.

Реакция окисления бромистоводородной кислоты и бромидов хлорной водой до брома. Поместите в пробирку 5 капель раствора KBr, 1—2 капли разбавленной H_2SO_4, 0,5 мл бензола и 2—3 капли хлорной воды. Встряхните пробирку. В присутствии Br^- слой бензола окрашивается в желто-бурый цвет.

Реакцию можно проводить в присутствии других органических растворителей (хлороформа, сероуглерода, четыреххлористого углерода, бензина, эфира и т. п.), извлекающих выделившийся бром. При этом слой органического растворителя в присутствии брома окрашивается в желтый, красный или бурый цвета в зависимости от концентрации брома и характера избранного растворителя.

Реакция применима для открытия ионов Br^- в присутствии Cl^-- и I^--ионов.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию можно проводить в нейтральной среде; подкисление раствора способствует окислению; в щелочной среде реакцию проводить нельзя, так как свободный бром со щелочами образует бромиды и гипобромиты.

2. Хлорную воду следует приливать по каплям. Слишком большой избыток хлорной воды вреден, так как свободный бром с избытком хлора образует соединение BrCl (желтоватого цвета).

3. Сильные восстановители, окисляющиеся хлорной водой, мешают реакции.

4. При наличии в анализируемом растворе иодидов, являющихся более сильными восстановителями по сравнению с бромидами, образуется иод, окрашивающий органический растворитель в красно-фиолетовый цвет, маскирующий окраску, вызываемую бромом. В таких случаях продолжают приливать хлорную воду и взбалтывают смесь. При этом иодиды и выделившийся иод окисляются в бесцветную иодноватую кислоту HIO_3, и окраска слоя органического растворителя может быть обусловлена лишь присутствием брома или хлорида брома.

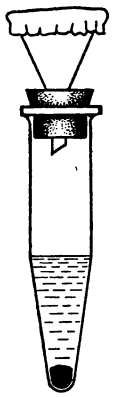


Рис. 26. Микропробирка с насадкой в виде микроворонки.

5. Малорастворимые бромиды окисляются хлорной водой в более жестких условиях.

Реакция с фуксинсернистой кислотой. Анализируемый раствор поместите на часовое стекло и добавьте 5 капель 25%-ного водного раствора хромового ангидрида. При этом уже на холоду происходит окисление бромидов:

$$6Br^- + 2CrO_3 + 12H^+ \longrightarrow 3Br_2\uparrow + 2Cr^{3+} + 6H_2O$$

На другое часовое стекло прикрепите влажную фильтровальную бумагу, смоченную раствором фуксина, который обесцвечен сернистой кислотой, получаемой при взаимодействии $NaHSO_3$ с HCl. Накройте этим часовым стеклом с укрепленной на нем бумагой часовое стекло с анализируемым раствором.

Реакция основана на получении сине-фиолетового окрашивания при взаимодействии паров элементарного брома с фуксинсернистой кислотой.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят при комнатной температуре, так как при нагревании даже на водяной бане в присутствии ионов хлора образуется хлористый хромил, также окрашивающий фуксинсернистую бумагу.

2. Cl^- и I^- не дают этой реакции.

3. Восстановители мешают открытию брома.

4. Если реакция протекает медленно, окончательный вывод можно сделать по истечении 10—15 мин.

Капельная реакция с флюоресцеином. Смешайте в микропробирке 1—2 капли исследуемого раствора с небольшим количеством PbO_2 и уксусной кислоты. Пробирку закройте пробкой с вставленной в нее насадкой в виде микроворонки (рис. 26). Воронку покройте листом фильтровальной бумаги, пропитанной раствором флюоресцеина. Содержимое пробирки осторожно нагрейте. При этом происходит выделение свободного брома:

$$2Br^- + PbO_2 + 4H^+ \longrightarrow Br_2\uparrow + Pb^{2+} + 2H_2O$$

Выделяющийся бром, реагируя с флюоресцеином, окрашивает бумагу в красный цвет. Эту же реакцию можно провести между двумя часовыми стеклами, как описано для открытия бромид-ионов с помощью фуксинсернистой кислоты.

Флюоресцеин при действии брома превращается в тетрабромфлюоресцеин (эозин) — краситель красного цвета. Чтобы воспользоваться рассматриваемой реакцией для открытия бромистоводородной кислоты или бромидов, прежде всего окисляют Br^- до брома. Окисление проводят двуокисью свинца в уксуснокислой среде.

Хлориды не мешают этой реакции; иодиды в условиях опыта окисляются до иода, действующего на флюоресцеин подобно брому. Поэтому иодиды должны быть предварительно отделены. Восстановители также мешают реакции.

Реакция с нитратом серебра. Br^- с $AgNO_3$ образуют белый или желтоватый творожистый осадок AgBr, растворимый в KCN и $Na_2S_2O_3$, плохо растворимый в растворе аммиака и нерастворимый в $(NH_4)_2CO_3$ и специальных буферных смесях (см. § 3).

§ 5. Обнаружение I^--ионов

Свойства иодидов. Соли иодистоводородной кислоты, образованные катионами сильных оснований, имеют в водных растворах нейтральную реакцию, соли слабых оснований — кислую реакцию.

Иодиды в кислой среде и сама иодистоводородная кислота — сильные восстановители:

$$2I^- - 2e^- \longrightarrow \downarrow I_2$$

Они еще легче окисляются, чем бромиды и бромистый водород. Иодиды окисляются многими окислителями: Cl_2, Br_2, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 и др. I^-, в отличие от Cl^- и Br^-, окисляется также азотистой кислотой, Cu^{2+} и Fe^{3+}.

Все эти реакции могут быть использованы для обнаружения или удаления ионов иода. Например I^-, мешающий открытию K^+ с помощью $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, удаляют нагреванием с HNO_3.

Среди солей иодистоводородной кислоты *нерастворимыми в воде* являются: AgI, PbI_2, HgI_2, CuI, Hg_2I_2, BiI_3.

Анион иодистоводородной кислоты бесцветен; соли ее окрашены в различные цвета.

Реакция окисления иодистоводородной кислоты и иодидов хлорной водой до иода. Реакцию проводят аналогично реакции окисления бромидов хлорной водой (см. § 4). Поместите в пробирку 5 капель раствора KI, 1—2 капли разбавленной H_2SO_4, 5—10 капель бензола и 1—2 капли хлорной воды. Встряхните содержимое пробирки. В присутствии I^- слой бензола окрашивается в красно-фиолетовый цвет:

$$2I^- + Cl_2 \longrightarrow 2Cl^- + \downarrow I_2$$

при избытке Cl_2

$$I_2^* + 3Cl_2 + 3H_2O \longrightarrow IO_3^- + 6H^+ + 6Cl^-$$

В качестве окислителей можно также пользоваться всеми окислителями, применяемыми для окисления HCl и HBr.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию окисления иодидов хлором можно проводить в нейтральной среде, приливая к раствору иодида хлорную воду. Подкисление раствора способствует реакции окисления. В щелочной среде реакцию проводить нельзя, так

как при взаимодействии свободного иода со щелочами образуются иодиды и гипоиодиты — бесцветные соединения.

2. Хлорную воду следует приливать по каплям. В избытке хлорной воды I^- окислятся до IO_3^-, в концентрированном растворе HCl образуется ICl_3 — желтого цвета.

3. Реакцию проводят в присутствии бензола или других органических растворителей (хлороформа, сероуглерода, четыреххлористого углерода, бензина, эфира и т. п.), извлекающих выделяющийся иод. При этом слой органического растворителя окрашивается в красно-фиолетовый или бурый цвет в зависимости от концентрации выделившегося иода и характера растворителя.

4. Вместо органических растворителей в качестве индикатора, указывающего на присутствие иода, может быть использован раствор крахмала, окрашивающийся иодом в синий цвет.

5. Сильные восстановители, окисляющиеся хлорной водой, мешают реакции.

6. Малорастворимые иодиды хлорной водой не окисляются.

Реакция окисления иодистоводородной кислоты и иодидов перманганатом калия. Поместите в пробирку 3—5 капель испытуемого раствора, содержащего I^-, подкислите раствор несколькими каплями разбавленной H_2SO_4 и добавьте к нему 1—2 капли раствора $KMnO_4$. В присутствии I^- наблюдается обесцвечивание раствора $KMnO_4$ на холоду и выделение иода. Умеренное нагревание способствует протеканию реакции:

$$10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow \downarrow 5I_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Условия проведения реакции. 1. Реакция выполняется в кислой (сернокислой или уксуснокислой) среде. В нейтральном или щелочном растворах I^- окисляется до IO_3^-.

2. Восстановители, окисляющиеся перманганатом, должны отсутствовать.

3. Чувствительность реакции можно повысить предварительным окислением иодидов раствором $KMnO_4$, который приливают по каплям к подкисленному серной кислотой и слегка нагретому исследуемому раствору:

$$5I^- + 6MnO_4^- + 18H^+ \longrightarrow 5IO_3^- + 6Mn^{2+} + 9H_2O$$

Как только появляется красное окрашивание, добавление раствора $KMnO_4$ прекращают и его избыток восстанавливают 1—2 каплями перекиси водорода. Избыток перекиси водорода разлагают кипячением раствора.

Иодат может быть легко обнаружен при добавлении к полученному раствору иодида калия. При этом происходит выделение иода в большем количестве, чем при окислении непосредственно перманганатом:

$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \longrightarrow \downarrow 3I_2 + 3H_2O$$

Один первоначальный ион иода превращается в один IO_3^--ион, который при последующем взаимодействии с KI образует шесть атомов иода ($3I_2$). Благодаря этому чувствительность реакции значительно увеличивается.

Окисление иодидов до иодата может быть также осуществлено посредством бромной воды в нейтральном растворе:

$$I^- + 3Br_2 + 3H_2O \longrightarrow IO_3^- + 6H^+ + 6Br^-$$

Избыток брома должен быть предварительно удален перед последующей операцией обнаружения IO_3^- с помощью KI. Удаление избытка Br_2 достигается действием сульфосалициловой кислоты, которая немедленно реагирует с Br_2 с образованием бесцветной бромсалициловой кислоты.

Чувствительность описанной реакции превышает чувствительность других реакций на I^-: открываемый минимум — 0,05 мкг; предельная концентрация — $1 : 1 \cdot 10^6$; предельное разбавление — 1 000 000.

Окисление иодистоводородной кислоты или иодидов азотистой кислотой. На фарфоровую пластинку поместите 1—2 капли исследуемого раствора и прибавьте к нему по капле растворов крахмала, KNO_2 и уксусной кислоты.

Азотистая кислота и ее соли в кислой среде окисляют I^- до иода, который окрашивает раствор крахмала в синий цвет.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят на холоду в слабокислой среде, так как синий иодо-крахмальный раствор обесцвечивается при нагревании.

2. Бромистоводородная кислота и ее соли в аналогичных условиях не окисляются азотистой кислотой.

3. Восстановители, окисляющиеся свободным иодом, мешают реакции.

4. Нерастворимые иодиды не окисляются азотистой кислотой.

5. Чувствительность реакции уменьшается в присутствии сульфатов алюминия, магния или натрия.

6. Цианиды мешают реакции вследствие образования циан-иода:

$$CN^- + I_2 \longrightarrow \mathbf{CNI}\uparrow + I^-$$

Реакция с нитратом серебра. С раствором нитрата серебра I^- (в отличие от Br^- и Cl^-) образует желтоватый творожистый осадок AgI, растворимый только в KCN и $Na_2S_2O_3$ (см. соответствующие реакции на Cl^- — § 3 и на Br^- — § 4).

Реакции с солями меди, ртути, свинца и висмута. Со многими реакциями I^- мы уже познакомились при изучении катионов. Иодиды образуют с солями окисной меди бурый осадок $CuI + I_2$; с солями ртути(II) — красный осадок HgI_2, растворимый в избытке иодида; с солями ртути(I) — зеленый осадок Hg_2I_2, реагирующий с избытком реактива с образованием комплексного иона $[HgI_4]^{2-}$ и выделением металлической ртути; с солями свинца — золотисто-желтый осадок PbI_2; с солями висмута — черно-бурый осадок BiI_3, который растворяется в избытке иодида, окрашивая раствор в желто-оранжевый цвет.

§ 6. Обнаружение CN^--ионов

Свойства цианидов. Соли цианистоводородной кислоты и сильных оснований в водных растворах имеют щелочную реакцию вследствие гидролитического разложения. Цианиды разлагаются двуокисью углерода воздуха с образованием свободной синильной кислоты, которая имеет сильный запах горького миндаля (HCN — *сильнейший яд*!).

Цианиды щелочных и щелочноземельных металлов хорошо растворимы в воде. Цианиды других металлов, как правило, малорастворимы в воде, а $Hg(CN)_2$ *растворим, но является слабым электролитом.* При кипячении водных растворов цианидов происходит их полное гидролитическое расщепление, сопровождающееся образованием аммиака и

муравьиной кислоты:

$$CN^- + HOH \longrightarrow HCN + OH^-$$
$$HCN + 2H_2O \longrightarrow NH_3 + HCOOH$$

Цианиды и сама цианистоводородная кислота окисляются, превращаясь в цианаты (а) или дициан (б):

$$2CN^- + O_2 \longrightarrow 2CNO^- \qquad (а)$$
$$4CN^- + 2Cu^{2+} \longrightarrow 2Cu(CN)_2 \longrightarrow 2CuCN + (CN)_2 \qquad (б)$$

Следует иметь в виду, что синильная кислота и ее соли *чрезвычайно ядовиты* и поэтому работа с ними требует строгого соблюдения правил техники безопасности.

Растворимые в воде цианиды очень легко образуют с нерастворимыми цианидами комплексные анионы (см. гл. VII, § 12—14).

Известны разнообразные типы циано-комплексов. Например: $[Ag(CN)_2]^-$, $[Hg(CN)_3]^-$, $[Cu(CN)_4]^{3-}$, $[Mn(CN)_4]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Mo(CN)_8]^{4-}$ и др.

Физико-химические исследования показывают, что CN^--группы связаны с центральным атомом-комплексообразователем через атомы углерода.

Особая склонность к образованию циано-комплексов проявляется у переходных элементов (*d*-элементов), для которых возможно полное или частичное заполнение электронами *d*-орбиталей и спаривание неспаренных электронов. При спаривании электронов освобождается известное число *d*-орбиталей, образующих совместно с *s*- и *p*-орбиталями гибридизированный уровень, на котором размещается соответствующее число ($2n$) электронов, поставляемых n молекулами лиганда. Например, гибридизация *s*-, трех *p*- и двух *d*-орбиталей сопровождается возникновением шести d^2sp^3-гибридизированных связей.

Именно такая внутренняя d^2sp^3-гибридизация происходит при образовании комплексных ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

При этом комплексный ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$, не имеющий свободных $3d$-орбиталей и неспаренных электронов, более устойчив, чем $[Fe(CN)_6]^{3-}$-ион, обладающий одним неспаренным электроном на внутренней d-орбитали. По этой же причине $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Co(CN)_6]^{4-}$ менее устойчивы, чем $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и $[Co(CN)_6]^{3-}$.

Надо отметить, что $[Fe(CN)_6]^{3-}$ является окислителем, способным принимать чужой электрон с образованием $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Отличительная черта циано-комплексов — их высокая устойчивость в отношении действия других реагентов. Они легко образуются из аква-, аммин- и других комплексов при действии цианида калия. Неустойчивость, например, аквакомплексов объясняется тем, что при образовании их происходит внешняя sp^3d^2-гибридизация и большое число $3d$-электронов комплексообразователя остается неспаренным.

Образование берлинской лазури. Поместите в пробирку 3—5 капель испытуемого раствора, содержащего CN^-, и по капле раствора NaOH и соли железа(II). Смесь нагрейте на водяной бане:

$$Fe^{2+} + 2CN^- \longrightarrow \mathbf{Fe(CN)_2}$$
$$Fe(CN)_2 + 4CN^- \longrightarrow \mathbf{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

Затем подкислите щелочной раствор хлористоводородной кислотой и добавьте каплю раствора, содержащего Fe^{3+}. При этом выпадает синий осадок берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Реакции мешают гексацианоферраты(II) и (III).

Образование роданида железа. Выпарьте на водяной бане (*тяга!*) в микрочашке или в микротигле смесь нескольких капель исследуемого раствора и $(NH_4)_2S_2$. По охлаждении тигля сухой остаток подкислите 2—3 каплями хлористоводородной кислоты и прибавьте 1—2 капли раствора, содержащего Fe^{3+}. В присутствии CN^- появляется характерное кроваво-красное окрашивание роданида железа:

$$CN^- + S_2^{2-} \longrightarrow SCN^- + S^{2-}$$
$$3SCN^- + Fe^{3+} \rightleftarrows \mathbf{Fe(SCN)_3}$$

Реакции мешают роданиды.

Реакция с сульфидом меди. Сульфид меди полностью растворим в растворах, содержащих CN^-:

$$CuS + 2CN^- \longrightarrow \downarrow Cu(CN)_2 + S^{2-}$$
$$2Cu(CN)_2 \longrightarrow \downarrow 2Cu(CN) + (CN)_2\uparrow$$
$$Cu(CN) + 3CN^- \longrightarrow [Cu(CN)_4]^{3-}$$

На этом основан способ обнаружения цианидов даже в присутствии гексацианоферратов(II) и (III), роданидов и других анионов.

Реакцию проводят следующим образом. Опускают листок фильтровальной бумаги в аммиачный раствор сульфата меди и затем его высушивают. Перед испытанием бумагу вносят в атмосферу сероводорода. При этом она окрашивается в буро-черный цвет. Затем на бумагу помещают каплю испытуемого раствора. В присутствии цианидов в центре пятна бумага обесцвечивается вследствие образования бесцветного комплекса $[Cu(CN)_4]^{3-}$.

§ 7. Обнаружение SCN^--ионов

Свойства роданидов. Водные растворы роданидов натрия и калия имеют нейтральную реакцию. Многие роданиды, подобно галогенидам, растворимы в воде. Однако $Cu(SCN)_2$, CuSCN, AgSCN, $Hg(SCN)_2$, $Pb(SCN)_2$ в воде не растворяются.

Роданиды не разлагаются разбавленной H_2SO_4 с образованием HSCN, и поэтому нерастворимые в воде роданиды не растворяются в H_2SO_4 или HCl.

Роданиды и сама роданистоводородная кислота окисляются сильными окислителями и восстанавливаются сильными восстановителями с образованием разнообразных продуктов окисления — восстановления (см. § 2).

SCN^--ионы бесцветны, и роданиды, образованные с неокрашенными катионами, тоже бесцветны.

Реакция с нитратом серебра. При взаимодействии SCN^- с Ag^+ образуется белый творожистый осадок AgSCN, нерастворимый в разбавленных минеральных кислотах, но растворимый в растворах аммиака, $(NH_4)_2CO_3$, KCN, $Na_2S_2O_3$. Реакция имеет большое значение в количественном анализе.

Образование роданида железа. При взаимодействии SCN^- с Fe^{3+} появляется кроваво-красное окрашивание.

Ранее мы уже познакомились с данной реакцией, которую применяют для обнаружения Fe^{3+} (см. гл. VI, § 8). Эту реакцию успешно применяют также для открытия SCN^-.

Можно привести много подобных примеров использования для обнаружения анионов реакций, которые применяются при изучении катионов.

Например, Mg^{2+} можно обнаружить при помощи PO_4^{3-}, Ba^{2+} — при помощи SO_4^{2-}, Fe^{3+} — при помощи SCN^-, Ag^+ — при помощи Cl^- и т. п., и, наоборот, PO_4^{3-} можно открыть при помощи Mg^{2+}, SO_4^{2-} — при помощи Ba^{2+}, SCN^- — при помощи Fe^{3+}, Cl^- — при помощи Ag^+ и т. п.

Условия, требующиеся для проведения реакции обнаружения катионов, в известной мере сохраняются и для открытия анионов. Рассмотрим это подробнее на примере обнаружения SCN^-.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят при pH = 2—3, так как в более слабокислых, нейтральных и щелочных растворах в результате гидролиза наблюдается выделение основных солей и гидроокиси железа(III).

В упрощенном виде уравнения реакций могут быть представлены следующими уравнениями:

$$Fe(SCN)_3 + HOH \rightleftarrows Fe(OH)(SCN)_2 + H^+ + SCN^-$$

$$Fe(OH)(SCN)_2 + HOH \rightleftarrows Fe(OH)_2SCN + H^+ + SCN^-$$

$$Fe(OH)_2SCN + HOH \rightleftarrows Fe(OH)_3 + H^+ + SCN^-$$

Гидролиз солей, образованных катионами слабых оснований, усиливается при действии щелочей, нейтрализующих свободную кислоту — продукт гидролитического расщепления.

2. Так как избыток SCN^- усиливает красную окраску раствора, то не следует прибавлять Fe^{3+} в избытке. Достаточно ограничиться 1 каплей раствора $FeCl_3$.

3. Учитывая, что в присутствии комплексующих агентов ионы железа(III) могут образовать комплексные ионы, необходимо проводить реакцию в отсутствие фторидов, фосфатов, арсенатов, оксалатов, органических кислот и т. п. Указанные анионы удаляют добавлением в раствор растворимой соли бария. При этом осаждаются фториды, фосфаты, арсенаты, оксалаты бария в виде малорастворимых соединений.

4. S^{2-}, CO_3^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, OH^- и т. п., осаждающие Fe^{3+}-ионы, должны отсутствовать.

При подкислении раствора CO_3^{2-} разлагается с образованием CO_2 и H_2O, а S^{2-} образует сероводород, который не осаждает Fe^{3+} в кислом растворе, но восстанавливает их в Fe^{2+}. Поэтому подкислять раствор следует HNO_3 и кипятить его до полного удаления H_2S.

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ осаждают добавлением нескольких капель раствора $ZnSO_4$. При этом выпадает осадок $Zn_2[Fe(CN)_6]$.

5. Восстановители, восстанавливающие Fe^{3+}, и сильные окислители, окисляющие SCN^-, мешают реакции и поэтому должны быть предварительно удалены из анализируемого раствора.

Для предупреждения окисления или восстановления SCN^- поступают следующим образом. Вначале удаляют S^{2-} и CN^- в виде H_2S и HCN, действуя на исследуемый раствор хлористоводородной кислотой при нагревании (*под тягой!*). К раствору, свободному от CN^-, последовательно прибавляют смесь раствора $Ba(NO_3)_2$ и $Zn(NO_3)_2$.

При добавлении в раствор Ba^{2+} и Zn^{2+} в осадок выпадают все анионы II группы, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$. При последующем действии $AgNO_3$ на раствор, свободный от анионов II группы, в осадок выпадают AgCl, AgBr, AgI, AgSCN. Его растворяют в возможно малом объеме раствора аммиака. При этом в раствор переходят SCN^- и Cl^-. Нерастворившуюся часть осадка отделяют от раствора; раствор, теперь уже свободный от всех окислителей и восстановителей, в том числе от I^-, окисляющегося железом(III) до I_2, подкисляют HCl и обнаруживают в нем SCN^- при помощи Fe^{3+}.

Реакция с солями кобальта. При взаимодействии SCN^- с Co^{2+} появляется синее окрашивание (см. гл. VI, § 10).

Реакция с солями меди. SCN^- с Cu^{2+} образуют сначала черный осадок $Cu(SCN)_2$, затем переходящий при нагревании в белый осадок CuSCN (см. гл. VII, § 4).

§ 8. Обнаружение $[Fe(CN)_6]^{4-}$-ионов

Свойства гексацианоферратов(II). Водный раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ имеет нейтральную реакцию.

Гексацианоферраты(II) щелочных и щелочноземельных металлов растворяются в воде. Остальные соли, как правило, нерастворимы ни в воде, ни в разбавленных минеральных кислотах.* Гексацианоферраты (II) и $H_4[Fe(CN)_6]$, содержащие в своем составе железо(II), окисляются с образованием гексацианоферратов(III) и $H_3[Fe(CN)_6]$:

$$2K_4[Fe(CN)_6] + Br_2 \longrightarrow 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KBr$$

Образование берлинской лазури. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ с Fe^{3+} образует синий осадок берлинской лазури (см. гл. VI, § 8).

Реакция с нитратом тория $[Fe(CN)_6]^{4-}$ с Th^{IV} в слабокислом растворе дает белый осадок. Реакция применяется для отличия и отделения $[Fe(CN)_6]^{4-}$ от $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ($[Fe(CN)_6]^{3-}$ с Th^{IV} не образует осадка).

Реакция с солями меди. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ с Cu^{2+} образует красно-бурый осадок $Cu_2[Fe(CN)_6]$ (см. гл. VII, § 4).

Реакция демаскировки ионов железа(II). Гексацианоферрат(II) отличается большой устойчивостью ($K_{[Fe(CN)_6]^{4-}} = 1 \cdot 10^{-37}$). Поэтому обнаружение Fe^{2+} или CN^- в этом комплексе посредством обычных качественных реакций не представляется возможным. Равновесие, выражаемое уравнением

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows Fe^{2+} + 6CN^-$$

практически сдвинуто в левую сторону.

Если к $[Fe(CN)_6]^{4-}$ одновременно прибавить $HgCl_2$ и α,α'-дипиридил (или *о*-фенантролин), то CN^- образует $Hg(CN)_2$ — неэлектролит:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 3HgCl_2 \longrightarrow \mathbf{3Hg(CN)_2} + Fe^{2+} + 6Cl^-$$

При этом освободившиеся Fe^{2+}-ионы образуют с α,α'-дипиридилом (или *о*-фенантролином) очень стабильные катионы красного цвета (см. гл. VII, § 5).

Гексацианоферрат(III) также демаскируется в указанных условиях. Однако α,α'-дипиридил реагирует только с Fe^{2+}.

§ 9. Обнаружение $[Fe(CN)_6]^{3-}$-ионов

Свойства гексацианоферратов(III). Водный раствор $K_3[Fe(CN)_6]$ имеет нейтральную реакцию.

Гексацианоферраты(III) щелочных и щелочноземельных металлов и трехвалентного железа [отличие от гексацианоферрата(II) двухвалентного железа] растворяются в воде. Остальные соли, как правило, нерастворимы ни в воде, ни в разбавленных минеральных кислотах.

Гексацианоферраты(III) легко восстанавливаются с образованием гексацианоферратов(II)

$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2I^- \longrightarrow 2[Fe(CN)_6]^{4-} + I_2$$

По своим окислительным свойствам гексацианоферраты(III) ($E^0 = +0{,}36$В) напоминают такие сильные окислители, как $[Ag(NH_3)_2]^+$ ($E^0 = 0{,}37$В); Ag_2O ($E^0 = 0{,}344$В) и др. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ легко окисляет S^{2-} до S; SO_3^{2-} до SO_4^{2-}; Sn^{II} до Sn^{IV}; I^- до IO_3^-; NH_3 до N_2; Mn^{2+} до MnO_2; $Fe(OH)_2$ до $Fe(OH)_3$; пирамидон, толуидины и другие органические соединения. Окисление с помощью $[Fe(CN)_6]^{3-}$ протекает в нейтральной или щелочной среде.

Образование турнбулевой сини. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ при взаимодействии с Fe^{2+} образует осадок турнбулевой сини (см. гл. VI, § 9).

---

* $CaK_2[Fe(CN)_6]$ и $CaKNH_4[Fe(CN)_6]$ относительно мало растворяются в воде (см. гл. V, § 2).

§ 10. Обнаружение NO_3^--ионов

Свойства нитратов. Соли азотной кислоты и сильных оснований имеют в водных растворах нейтральную реакцию, соли слабых оснований — кислую реакцию.

Все сухие соли азотной кислоты при нагревании разлагаются. При этом нитраты щелочных металлов превращаются в нитриты:

$$2NaNO_3 \longrightarrow \mathbf{2NaNO_2} + \mathbf{O_2}\uparrow$$

Нитрат аммония разлагается с выделением закиси азота (см. гл. IV, § 4).

При разложении нитратов тяжелых металлов выделяется двуокись азота, кислород и окиси металлов:

$$2Pb(NO_3)_2 \longrightarrow \mathbf{2PbO} + \mathbf{4NO_2}\uparrow + \mathbf{O_2}\uparrow$$

При сильном нагревании нитратов всех благородных и некоторых других металлов выделяются свободные металлы:

$$Hg(NO_3)_2 \longrightarrow \mathbf{Hg} + \mathbf{2NO_2}\uparrow + \mathbf{O_2}\uparrow$$

Нитраты в кислой среде и сама азотная кислота — сильные окислители:

$$NO_3^- + e^- + 2H^+ \longrightarrow \mathbf{NO_2} + H_2O \quad \text{(в концентрированном растворе)}$$

$$NO_3^- + 3e^- + 4H^+ \longrightarrow \mathbf{NO} + 2H_2O \quad \text{(в умеренно разбавленном растворе)}$$

$$NO_3^- + 8e^- + 10H^+ \longrightarrow \mathbf{NH_4^+} + 3H_2O \quad \text{(в очень разбавленном растворе)}$$

Они окисляют почти все металлы и неметаллы и переводят элементы из состояния низшей степени окисления в состояние высшей степени окисления (см. § 2).

Смесь азотной кислоты с хлористоводородной кислотой в отношении 1 : 3 называют *царской водкой*. Царская водка — один из сильнейших окислителей, применяемых для переведения малорастворимых соединений в растворимое состояние. В царской водке растворяются нерастворимые в кислотах сульфиды и тиоангидриды, благородные металлы, сплавы и др.

Сильное растворяющее действие царской водки основано, во-первых, на окислении, вызываемом, с одной стороны, хлором в момент его выделения, с другой — хлористым нитрозилом, образующимися в процессе взаимодействия азотной кислоты с хлористым водородом

$$HNO_3 + 3HCl \longrightarrow NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$

и, во-вторых, на комплексообразовании, вызываемом ионами хлора.

Примеры:

$$3HgS + 2(NOCl + Cl_2) \longrightarrow \mathbf{3HgCl_2} + \mathbf{2NO}\uparrow + \downarrow\mathbf{3S} \qquad (1)$$

$$3HgCl_2 + 6Cl^- \rightleftarrows \mathbf{3[HgCl_4]^{2-}}$$

$$\begin{aligned} HgS - 2e^- + 2Cl^- &\longrightarrow HgCl_2 + S \quad \Big| 3 \\ NOCl + e^- &\longrightarrow NO + Cl^- \\ Cl_2 + 2e^- &\longrightarrow 2Cl^- \quad \Big\} \Big| 2 \end{aligned}$$

или

$$3HgS + 2(HNO_3 + 3HCl) + 6HCl \longrightarrow 3H_2[HgCl_4] + \downarrow 3S + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$Au + (NOCl + Cl_2) \longrightarrow Au^{3+} + NO\uparrow + 3Cl^- \qquad (2)$$

$$Au^{3+} + 4Cl^- \longrightarrow [AuCl_4]^-$$

$$\left.\begin{array}{l} Au - 3e^- \longrightarrow Au^{3+} \\ NOCl + e^- \longrightarrow NO + Cl^- \\ Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^- \end{array}\right| \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array}$$

$$Au + (HNO_3 + 3HCl) + HCl \longrightarrow HAuCl_4 + NO\uparrow + 2H_2O$$

$$3Pt + 4(NOCl + Cl_2) + 6HCl \longrightarrow 3[PtCl_6]^{2-} + 4NO\uparrow + 6H^+ \qquad (3)$$

$$3[PtCl_6]^{2-} + 6H^+ \rightleftarrows 3H_2[PtCl_6]$$

$$\left.\begin{array}{l} Pt - 4e^- + 6Cl^- \longrightarrow [PtCl_6]^{2-} \\ NOCl + e^- \longrightarrow NO + Cl^- \\ Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^- \end{array}\right| \begin{array}{l} 3 \\ 4 \end{array}$$

$$3Pt + 4(HNO_3 + 3HCl) + 6HCl \longrightarrow 3H_2[PtCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

Все соли азотной кислоты растворимы в воде. Анион азотной кислоты бесцветен; ее соли, за исключением солей окрашенных катионов, тоже бесцветны.

Реакция восстановления нитратов до аммиака цинком или алюминием. Поместите в пробирку 5 капель раствора нитратов калия или натрия, прилейте к нему 5—10 капель раствора NaOH или KOH и затем добавьте 25—50 мг цинковой пыли или алюминиевого порошка. Для ускорения реакции смесь подогрейте.

Цинковая пыль или алюминиевый порошок в щелочных растворах восстанавливает нитраты до аммиака:

$$4Zn + NO_3^- + 7OH^- \longrightarrow 4ZnO_2^{2-} + NH_3\uparrow + 2H_2O$$

$$\left.\begin{array}{l} Zn - 2e^- + 4OH^- \longrightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O \\ NO_3^- + 8e^- + 6HOH \longrightarrow NH_3 + 9OH^- \end{array}\right| \begin{array}{l} 4 \\ 1 \end{array}$$

Выделяющийся при этом аммиак обнаруживают, как описано ранее (см. гл. IV, § 3).

Условия проведения реакции. 1. Восстановление нитратов металлическим цинком проводят в сильнощелочной среде, соответствующей концентрированным растворам едких натра или кали. Восстановление порошкообразным алюминием проводят в слабощелочных растворах, так как в сильнощелочных растворах реакция протекает очень бурно.

В слабокислой среде (при $pH = 3$) NO_3^- восстанавливается до NO_2^-, который может быть обнаружен любой из реакций на NO_2^-.

2. Соли аммония должны быть предварительно удалены. Для этого, прибавив вначале к исследуемому раствору едкой щелочи, кипятят смесь в фарфоровой чашке и проверяют полноту удаления солей аммония при помощи смоченной водой индикаторной бумаги, внесенной в выделяющиеся пары. К остатку добавляют цинковой пыли и дополнительное количество щелочи, а затем снова кипятят. Если при этом опять будет наблюдаться выделение аммиака, то это указывает на присутствие в растворе NO_3^-.

3. Нитриты (соли азотистой кислоты) дают аналогичную реакцию. Поэтому они предварительно должны быть разложены (см. § 11).

4. Содержащие азот анионы CN^-, SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и т. п. разлагаются в тех же условиях с образованием аммиака. Поэтому они должны быть предварительно отделены. Для этого к подкисленному уксусной кислотой исследуемому раствору прибавляют избыток раствора Ag_2SO_4; выпавший осадок цианидов, роданидов и других солей серебра отфильтровывают, а избыток ионов серебра осаждают едкой щелочью в виде Ag_2O.

5. Хлораты, обычно сильно мешающие открытию нитратов, в данном случае не влияют на проведение реакции.

Взаимодействие с дифениламином. Поместите в углубление фарфоровой пластинки 3 капли дифениламина $(C_6H_5)_2NH$, 5 капель концентрированной H_2SO_4 и 2 капли анализируемого раствора. В присутствии NO_3^- появляется темно-синее окрашивание, вызываемое продуктами окисления дифениламина азотной кислотой. При помощи этой реакции открывают и NO_2^-, поэтому открытие NO_3^- возможно только в отсутствие NO_2^-. Дифениламин окисляется, кроме того, ионами: MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, ClO_3^-, BrO_3^- и др.

Сильные восстановители (S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, I^- и т. п.), окисляющиеся смесью азотной и серной кислот, также мешают реакции.

Реакция с сульфатом железа(II). Поместите в пробирку 2 капли испытуемого раствора и кристаллик $FeSO_4$ с булавочную головку, после чего медленно прилейте по стенке пробирки 1 каплю концентрированной H_2SO_4.

В месте соприкосновения двух жидкостей появляется бурое кольцо, особенно резко выделяющееся на фоне белого листа бумаги. Реакция основана на восстановлении солями железа(II) нитратов до окиси азота, которая с избытком соли железа образует комплексное соединение $[FeNO]SO_4$, окрашивающее раствор в бурый цвет:

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2NO$$

$$FeSO_4 + NO \longrightarrow [FeNO]SO_4$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят в сильнокислой среде, пользуясь кристаллическими $FeSO_4$ или концентрированным раствором $FeSO_4$.

2. Аналогично нитратам с $FeSO_4$ реагируют и нитриты. (Для открытия нитритов требуется кислотность среды, соответствующая разбавленному раствору уксусной кислоты.) Поэтому нитриты должны быть предварительно разложены.

3. Образующееся комплексное соединение очень неустойчиво и разлагается при нагревании. Поэтому реакцию проводят на холоду.

4. Хлораты, хроматы, иодиды, бромиды и некоторые другие анионы мешают проведению реакции.

§ 11. Обнаружение NO_2^--ионов

Свойства нитритов. Нитриты в кислой среде и сама азотистая кислота обладают свойствами окислителя и восстановителя:

$$HNO_2 + e^- + H^+ \longrightarrow NO + H_2O \quad \text{(окислитель)}$$

$$HNO_2 - 2e^- + H_2O \longrightarrow NO_3^- + 3H^+ \quad \text{(восстановитель)}$$

В реакциях с сильными восстановителями (I^-, S^{2-}, NH_4^+, Fe^{2+} и др.) HNO_2 проявляет себя как окислитель:

$$H_2S + 2HNO_2 \longrightarrow 2H_2O + S + 2NO$$

При взаимодействии с окислителями (MnO_2, $KMnO_4$, K_2CrO_4) нитриты ведут себя как восстановители:

$$NO_2^- + H_2MnO_3 + 2H^+ \longrightarrow NO_3^- + Mn^{2+} + 2H_2O$$

При нагревании HNO_2 диспропорционирует с образованием окиси азота и азотной кислоты:

$$HNO_2 + 2HNO_2 \longrightarrow NO_3^- + H_2O + \mathbf{2NO}\uparrow + H^+$$

Следовательно, азотистую кислоту нельзя отделять от азотной кислоты методом термического разложения (кипячением). Как показывает приведенное выше уравнение, HNO_2, разлагаясь, частично переходит в азотную кислоту, что может вызвать ошибку при последующем определении NO_3^-.

Соли азотистой кислоты, в отличие от самой азотистой кислоты, являются относительно устойчивыми соединениями. В сухом состоянии некоторые из них плавятся без разложения ($NaNO_2$, KNO_2), другие [$AgNO_2$, $Ba(NO_2)_2$, $Pb(NO_2)_2$, NH_4NO_2] при нагревании или прокаливании разлагаются:

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t} \mathbf{N_2}\uparrow + \mathbf{2H_2O}\uparrow$$

Нитриты образуют комплексные соединения, например $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

Все соли азотистой кислоты растворимы в воде. Наименее растворим нитрит серебра. Анион азотистой кислоты бесцветен; соли неокрашенных катионов тоже бесцветны.

Реакция образования гексанитрокобальта(III) калия $K_3[Co(NO_2)_6]$. Поместите в пробирку 5 капель испытуемого раствора, содержащего NO_2^-, 3—5 капель раствора $Co(NO_3)_2$, 2—3 капли разбавленной уксусной кислоты и 3 капли раствора KCl. При этом появляется желтый кристаллический осадок гексанитрокобальта(III) калия $K_3[Co(NO_2)_6]$ (см. гл. IV, § 5). NO_3^- не мешает обнаружению NO_2^-.

Окисление иодидов. Нитриты окисляют иодиды в кислой среде. Реакция сопровождается выделением иода:

$$2HNO_2 + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow \mathbf{2NO}\uparrow + \downarrow I_2 + 2H_2O$$

Если реакцию проводить в присутствии индикатора крахмала, или еще лучше на фильтровальной бумаге, пропитанной крахмалом, то можно обнаружить даже следы нитритов по появлению синего окрашивания. Эта реакция очень чувствительна Открываемый минимум — 0,005 мкг; предельная концентрация — $1:1\cdot10^7$; предельное разбавление — 10 000 000.

Поместите на фильтровальную бумагу, предварительно пропитанную крахмальным раствором, последовательно по 1 капле 2 н. раствора уксусной кислоты, испытуемого раствора и 0,1 н. раствора иодида калия. В присутствии NO_2^- появляется синее пятно или кольцо.

Реакции мешают другие окислители, окисляющие иодиды.

Реакция с сульфатом железа(II). В отличие от условий проведения аналогичной реакции (см. § 10) с NO_3^- кислотность раствора при открытии NO_2^- должна соответствовать кислотности разбавленного раствора уксусной кислоты. Остальные условия проведения реакции те же, что и при открытии NO_3^-. Реакция применима для открытия нитрит-ионов в присутствии нитрат-ионов, если проводить ее в слабокислой среде.

Реакция с перманганатом калия. Поместите в пробирку 3—5 капель раствора $KMnO_4$, 2—3 капли разбавленной H_2SO_4 и нагрейте смесь до 50—60 °С. Затем добавьте несколько капель раствора KNO_2 или $NaNO_2$. При этом раствор $KMnO_4$ обесцвечивается, так как в кислой среде происходит окисление NO_2^- до NO_3^-, а MnO_4^- переходит в Mn^{2+}.

Следует придерживаться указанного порядка добавления реактивов, так как подкисленные растворы нитритов быстро разлагаются с выделением окислов азота.

Условия проведения реакции. 1. pH раствора должен быть немного меньше 7.

2. Нагревание (не до кипения) благоприятствует течению реакции.

3. Другие восстановители, окисляющиеся перманганатом, мешают обнаружению NO_2^-.

Действие реактива Грисса. Азотистая кислота и ее соли (нитриты) реагируют с ароматическими аминами в кислой среде с образованием диазониевой соли. Получаемые при этом соединения при сочетании с каким-либо ароматическим амином образуют азосоединения, отличающиеся интенсивной окраской. На образовании азосоединений основаны весьма чувствительные и характерные реакции на нитрит-ионы.

Для обнаружения очень малых количеств NO_2^- особенно пригодными являются реактив Грисса, представляющий собой раствор 5 г *м*-фенилендиамина в 1000 мл воды, подкисленной серной кислотой, или реактив Грисса — Илосвая, представляющий собой смесь (1 : 1) двух растворов: раствора 0,5 г сульфаниловой кислоты в 150 мл 30%-ной уксусной кислоты и раствора 0,2 г α-нафтиламина в 20 мл воды и 150 мл 5%-ной уксусной кислоты. Реактив Грисса окрашивает бесцветные растворы, содержащие даже следы нитритов, в коричневый цвет, а реактив Грисса — Илосвая — в красный цвет:

$$HO_3S{-}C_6H_4{-}NH_2 + HNO_2 + CH_3COOH \longrightarrow [HO_3S{-}C_6H_4{-}\overset{+}{N}{\equiv}N]\overset{-}{O}COCH_3 + 2H_2O$$

$$[HO_3S{-}C_6H_4{-}\overset{+}{N}{\equiv}N]\overset{-}{O}COCH_3 + \alpha\text{-}C_{10}H_7NH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HO_3S{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}C_{10}H_6NH_2 + CH_3COOH$$

Реакцию проводят на часовом стекле или на фарфоровой пластинке. Для обнаружения нитритов 2—3 капли испытуемого раствора подкисляют 1—2 каплями уксусной кислоты и затем к подкисленному раствору прибавляют 5 капель свежеприготовленного реактива Грисса или Грисса — Илосвая, перемешивают стеклянной палочкой и дают постоять на холоду некоторое время (не более 5—10 мин). При этом в присутствии NO_2^- появляется соответственно желто-коричневое или красное окрашивание.

Реакции мешают окислители, окисляющие азотистую кислоту.

Открываемый минимум — 0,01 мкг; предельная концентрация $1 : 5 \cdot 10^6$; предельное разбавление — 5 000 000.

Реакция восстановления нитритов цинком. Эта реакция выполняется так же, как описано в § 10 при выполнении восстановления цинком нитратов.

Способы удаления азотистой кислоты и нитритов. Азотистая кислота и ее соли восстанавливаются до азота при нагревании их с солями аммония (а), мочевиной (б) и некоторыми другими азотсодержащими соединениями:

$$NH_4^+ + HNO_2 \longrightarrow N_2\uparrow + 2H_2O + H^+ \quad (а)$$

$$OC(NH_2)_2 + 2NO_2^- + 2H^+ \longrightarrow CO_2\uparrow + 2N_2\uparrow + 3H_2O \quad (б)$$

Эти реакции широко применяются в качественном анализе для разложения нитритов, мешающих открытию других ионов. Если, однако, эта реакция должна предшествовать открытию NO_3^-, то нужно иметь в виду, что возможны ошибки. Дело в том, что даже продолжительное кипячение нитритов с мочевиной не приводит к полному их разложению, а, с другой стороны, в кислой среде азотистая кислота, диспропорцио-

нируя, превращается в азотную кислоту, что может вызвать ошибку впоследствии, при обнаружении NO_3^-.

В капельном анализе можно пользоваться более совершенным приемом удаления нитритов, например разложением азотистой кислоты и ее солей азидом натрия:

$$N_3^- + NO_2^- + 2CH_3COOH \longrightarrow 2CH_3COO^- + N_2\uparrow + N_2O\uparrow + H_2O$$

Лучшим способом разложения нитритов является реакция обменного разложения нитритов с сульфаминовой кислотой:

$$H_2NSO_3H + NO_2^- \longrightarrow N_2\uparrow + HSO_4^- + H_2O$$

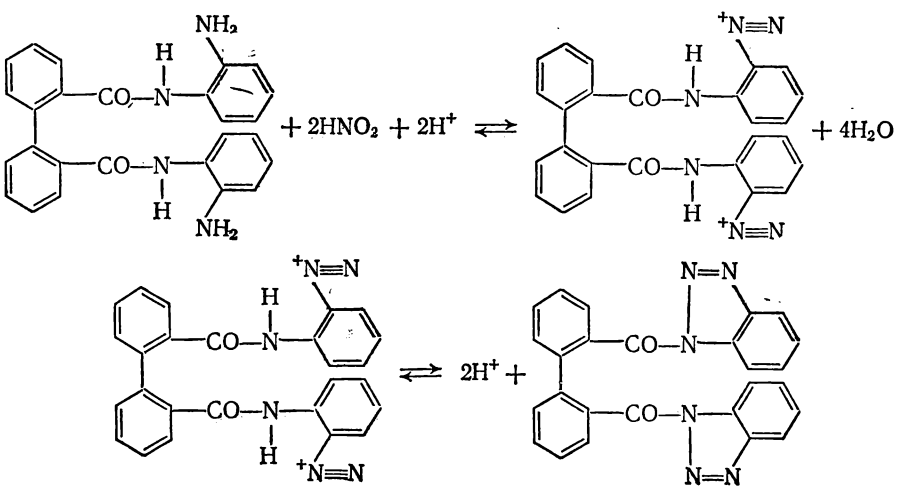
Удаление нитритов из раствора с помощью азида натрия или сульфаминовой кислоты проводят обычно при кипячении в пробирке или капельным методом (на часовом стекле с одной каплей раствора).

Среда по возможности должна быть нейтральной или слабокислой (pH ≈ 7). Окислители, окисляющие нитрит-ионы в нитрат-ионы, должны отсутствовать, если в дальнейшем необходимо определение нитрат-ионов. Соли тяжелых металлов, образующие с NO_2^- комплексные соединения, следует предварительно отделить.

Однако надо иметь в виду, что все рекомендуемые методы разложения нитритов посредством солей аммония, мочевины, азида натрия, сульфаминовой кислоты и т. п. страдают весьма существенными недостатками и не всегда приводят к определенным результатам. Все указанные реактивы разлагают нитрит-ионы с образованием нитрат-ионов. Кроме того, избыток реактивов, разлагающих нитриты, разрушает имеющиеся в анализируемом растворе нитраты. Поэтому ни один из этих методов разложения нитритов не может считаться вполне пригодным для удаления нитритов и последующего открытия нитратов.

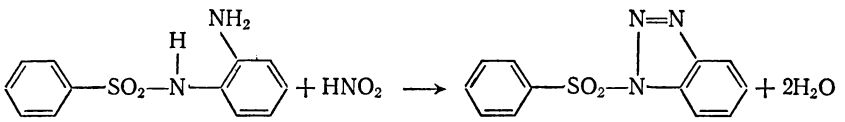
Б. М. Красовицкий, Л. А. Кочергина, Н. П. Комарь и И. У. Мартынченко разработали новый метод удаления NO_2^- и количественный метод определения NO_3^- в растворах, содержащих нитриты.

Метод основан на реакции, протекающей между *о*-аминоанилидом дифеновой кислоты (нитритон А) и нитрит-ионами. Нитритон А связывает и осаждает нитрит-ионы. Реакция протекает, по-видимому, в две фазы согласно следующим уравнениям:



Н. П. Комарь и И. У. Мартынченко разработали также метод определения нитрит-ионов в виде бензосульфанил-*о*-фенилендиазимида (триазола), образующегося при взаимодействии NO_2^- с *о*-аминоанилидом бензолсульфоновой кислоты (нитритоном Б).

Нитритон Б практически полностью осаждает NO_2^- согласно следующему уравнению реакции:



Количественное удаление NO_2^- достигается при pH $\leqslant$ 3, лучше всего в пределах 1,5—2,8. При соотношении 1 моль NO_2^- на 1,5 моль нитритона Б полнота осаждения достигается за 10—15 мин.

Реакция с *о*-аминоанилидом бензолсульфоновой кислоты (нитритоном Б). Поместите в пробирку 5 капель разбавленного раствора $NaNO_2$, подкислите его каплей 3 *М* раствора H_2SO_4 и добавьте несколько капель сернокислого раствора нитритона Б до полного осаждения. Отцентрифугируйте осадок и, применив какую-либо чувствительную реакцию на NO_2^- (например, реакцию Грисса), убедитесь в полноте удаления NO_2^- и анализируемого раствора.

Осаждение следует вести при pH $\leqslant$ 3. Образуемый осадок частично растворяется в кислотах и щелочах, а также в спирте. Нагревание способствует растворению.

§ 12. Обнаружение S^{2-}-ионов

Свойства сульфидов. Растворимые в воде сульфиды сильно гидролизуются, причем растворы сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов имеют сильнощелочную реакцию.

Сульфиды и сероводород — сильные восстановители:

$$S^{2-} - 2e^- \longrightarrow S$$

$$S^{2-} - 6e^- + 6OH^- \longrightarrow SO_3^{2-} + 3H_2O$$

$$S^{2-} - 8e^- + 4H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 8H^+$$

Сульфиды окисляются большинством окислителей. Сероводородная кислота медленно окисляется уже при стоянии на воздухе, причем окисление сопровождается выделением серы, отчего сероводородная вода при стоянии мутнеет:

$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2H_2O + \downarrow 2S$$

Сильные окислители окисляют сульфид-ион до SO_4^{2-}:

$$PbS + 4H_2O_2 \longrightarrow \mathbf{PbSO_4} + 4H_2O$$

Большинство сернистых соединений следует рассматривать как соли сероводородной кислоты, однако некоторые из них обладают свойствами тиоангидридов (см. гл. VII, § 1).

Сероводородная кислота образует два ряда солей: кислые — гидросульфиды (MeHS) и средние — сульфиды (Me_2S). *Все гидросульфиды хорошо растворимы в воде. Средние сульфиды, за исключением сульфидов аммония, щелочных и щелочноземельных металлов, малорастворимы.* Некоторые из них практически не растворяются в кислотах.

Анион сероводородной кислоты бесцветен, а соли окрашены в различные цвета. Для обнаружения S^{2-} применяют следующие реакции.

Реакция с хлористоводородной кислотой. Поместите в пробирку немного твердого исследуемого вещества или 2—3 капли водного раствора, содержащего S^{2-}. Прилейте несколько капель хлористоводородной кислоты и закройте пробирку пробкой с маленькой воронкой. Воронку накройте листом фильтровальной бумаги, смоченной раствором $Pb(CH_3COO)_2$ или Na_2PbO_2. Выделяющийся сероводород вызывает почернение фильтровальной бумаги. Реакцию проводят под тягой. Уравнения происходящих реакций:

$$FeS + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + \mathbf{H_2S}\uparrow$$
$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2S \longrightarrow \downarrow\mathbf{PbS} + 2CH_3COOH$$

Условия проведения реакции. 1. Нерастворимые в воде сульфиды должны быть предварительно измельчены в фарфоровой ступке.

2. Рекомендуется добавлять 15%-ную хлористоводородную кислоту по каплям.

3. Нагревание способствует реакции.

4. Некоторые малорастворимые сульфиды, в особенности входящие в состав горных пород (CuS, Cu_2S, CoS, NiS, HgS, As_2S_3), не растворяются в хлористоводородной кислоте с выделением сероводорода. Поэтому их переводят сначала в растворимое состояние путем сплавления с NaOH:

$$CuS + 2NaOH \xrightarrow{t} CuO + Na_2S + H_2O$$

или же смешивают сухое малорастворимое исследуемое вещество с цинковой пылью и затем обрабатывают хлористоводородной кислотой:

$$Zn + HgS \longrightarrow \downarrow\mathbf{ZnS} + \downarrow\mathbf{Hg}$$
$$Na_2S + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + \mathbf{H_2S}\uparrow$$
$$ZnS + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + \mathbf{H_2S}\uparrow$$

5. Окислители мешают проведению реакции, так как они окисляют S^{2-} до серы.

6. Не рекомендуется вместо хлористоводородной кислоты применять азотную или серную кислоты, так как в этом случае могут происходить побочные реакции окисления — восстановления.

Реакция с перманганатом калия. Поместите анализируемую смесь в пробирку, прилейте раствор HCl, быстро закройте отверстие пробирки пробкой с отводной трубкой и пропускайте выделяющийся газ в пробирку с раствором $KMnO_4$, подкисленным серной кислотой. В присутствии сероводорода малиново-красная окраска раствора обесцвечивается и появляется муть от выделяющейся серы:

$$2KMnO_4 + 5H_2S + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + \downarrow 5S + 8H_2O$$

Реакция заключается в окислении сероводорода раствором $KMnO_4$. Кроме $KMnO_4$ можно пользоваться другими окислителями, например $K_2Cr_2O_7$, $K_3[Fe(CN)_6]$, хлорной водой и т. д.

Условия проведения реакции. 1. Для разложения сульфидов следует употреблять 15%-ную хлористоводородную кислоту. В случае бурного выделения газов, сопровождающегося вспениванием, пользуются менее концентрированной кислотой.

2. Не рекомендуется применять вместо хлористоводородной кислоты азотную или серную кислоты, так как в этом случае могут происходить побочные реакции окисления — восстановления.

3. Раствор $KMnO_4$ может обесцвечиваться и другими восстановителями, в частности SO_2.

4. Концентрация применяемого раствора $KMnO_4$ должна быть достаточно высокой, чтобы можно было не только заметить обесцвечивание раствора, но и наблюдать образование мути от выделяющейся серы. Другие восстановители, в том числе и сернистый ангидрид, не вызывают помутнения раствора.

Реакция образования красителя метиленового голубого. Прибавьте к 3—5 каплям испытуемого раствора 2—3 капли концентрированной хлористоводородной кислоты и 25—30 мг гидрохлорида диметил-*п*-фенилендиамина; смесь взболтайте. После полного растворения диметил-*п*-фенилендиамина добавьте 2—3 капли раствора $FeCl_3$. Через некоторое время в присутствии S^{2-} образуется синий краситель — метиленовый голубой — $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ и появляется синяя окраска раствора.

Реакция очень чувствительна.

Условия проведения реакции. 1. Кислотность раствора должна соответствовать кислотности умеренно разбавленных растворов HCl.

2. Сильное перемешивание (встряхивание) раствора благоприятствует реакции.

3. С диметил-*п*-фенилендиамином аналогично реагируют тиосульфаты, тиоарсенаты, тиоуксусная кислота, поэтому их следует предварительно удалить.

Реакция с нитропруссидом натрия. К капле анализируемого раствора прибавьте по капле растворов щелочи и нитропруссида натрия. В присутствии сульфидов появляется красно-фиолетовое окрашивание. При подкислении окраска обесцвечивается.

Реакция объясняется тем, что сульфид-ионы образуют с нитропруссидом натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ в щелочном растворе комплексное соединение $Na_4[Fe(CN)_5NOS]$, окрашенное в красно-фиолетовый цвет.

§ 13. Обнаружение CH_3COO^--ионов

Свойства ацетатов. Все соли уксусной кислоты сильно гидролизуются, причем водные растворы солей щелочных и щелочноземельных металлов имеют щелочную реакцию.

Все соли уксусной кислоты растворимы в воде. Менее растворимы ацетат серебра и ацетат закисной ртути(I).

Анион уксусной кислоты бесцветен; соли неокрашенных катионов тоже бесцветны.

Реакция образования этилацетата. Поместите в пробирку 0,5 мл раствора ацетата натрия, 1 мл этилового спирта и 0,5 мл концентрированной H_2SO_4 и содержимое пробирки нагрейте.

Уксусная кислота и ее соли при действии этилового спирта в присутствии серной кислоты образуют этилацетат, узнаваемый по приятному запаху:

$$CH_3COOH + HOC_2H_5 \rightleftharpoons \mathbf{CH_3COOC_2H_5} + H_2O$$

Условия проведения реакции. 1. Реакция среды должна быть сильнокислой.

2. Нагревание ускоряет реакцию образования эфира.

3. Присутствие в растворе нитрата или сульфата серебра (катализатор) ускоряет реакцию. Поэтому рекомендуется добавлять к реагирующей смеси небольшой кристаллик одного из этих веществ.

Реакции с $FeCl_3$. Соли железа(III) с ацетат-ионами дают чайно-красное окрашивание. При кипячении из такого раствора выпадает красно-бурый осадок диоксиацетата железа $Fe(OH)_2CH_3COO$. При растирании сухого диоксиацетата железа с NaH_2PO_4 появляется запах уксусной кислоты (см. гл. III, § 7).

Реакция с солями лантана и иодом. Поместите на фарфоровую пластинку 2—3 капли испытуемого раствора, 1 каплю раствора соли лантана, 1 каплю разбавленного раствора иода в иодиде калия и через некоторое время добавьте 1 каплю раствора NH_3. При этом в присутствии CH_3COO^- появляется синее окрашивание.

Механизм этой реакции недостаточно выяснен. Предполагается, что при нагревании получается основной ацетат лантана, который адсорбирует элементный иод, что сопровождается появлением синего окрашивания. Реакции мешают SO_4^{2-} и PO_4^{3-}.

§ 14. Обнаружение BrO_3^--ионов

Свойства броматов. Водные растворы броматов щелочных металлов имеют нейтральную реакцию. Бромат в кислом растворе являются сильными окислителями:

$$BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \longrightarrow Br^- + 3I_2 + 3H_2O$$

Многие органические вещества легко бромируются бромом, образующимся при взаимодействии броматов с бромидами согласно стехиометрическим уравнениям. Например:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftarrows 3Br_2 + 3H_2O$$

$$\underset{\text{8-оксихинолин}}{C_9H_6N(OH)} + 2Br_2 \longrightarrow \underset{\text{дибромоксихинолин}}{C_9H_4Br_2N(OH)} + 2H^+ + 2Br^-$$

Бромид-броматные смеси применяют в количественном анализе.

В противоположность свободной $HBrO_3$, легко разлагающейся на кислород и бромистый водород, окисляющийся до Br_2, бромат в твердом состоянии и их водные растворы устойчивы. Для открытия BrO_3^- достаточно лишь прибавить к анализируемому раствору KBr и подкислить его хлористоводородной кислотой. При этом тотчас выделяется свободный бром, который можно обнаружить по выделению бурых паров, при помощи флюоресцеина и другими способами (см. § 4).

Получение красителей окислением смесей аминов. К капле 2%-ного водного раствора диметил-*п*-фенилендиамина прибавьте 3 капли 2%-ного спиртового раствора диэтиланилина, 5 капель 6 н. раствора HCl и 10 капель анализируемого раствора. Смесь нагрейте на водяной бане. В присутствии броматов наблюдается появление характерного сине-зеленого окрашивания.

Вместо диэтиланилина можно пользоваться диметиланилином, *о*-, *м*- или *п*-толуидинами, *м*- или *п*-нитроанилинами, α-нафтиламином. При этом образуются красители несколько других оттенков.

§ 15. Обнаружение ClO_3^--ионов

Свойства хлоратов. Водные растворы хлоратов щелочных металлов имеют нейтральную реакцию. Все хлораты растворимы в воде. Хлораты в кислой среде, равно как и сама хлорноватая кислота, являются сильными окислителями:

$$ClO_3^- + 6e^- + 6H^+ \longrightarrow 3Cl^- + 3H_2O$$

Они окисляют металлы, сульфиты, оксалаты и др. Например:

$$3Zn + ClO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3Zn^{2+} + Cl^- + 3H_2O$$

Восстановление хлоратов, как видно из приведенной реакции, сопровождается образованием хлорид-ионов, которые обнаруживают известными реакциями (см. § 3).

В отличие от хлорноватой кислоты хлораты на холоду в твердом состоянии и в водном растворе устойчивы. При нагревании они разлагаются с выделением кислорода.

Реакция с анилином. Прилейте к анализируемому веществу несколько капель концентрированной серной кислоты (*перед работой наденьте защитные очки!*) и 1—2 капли раствора сернокислого анилина. В присутствии ClO_3^- появляется темно-синяя окраска.

Окисление Mn^{II} до Mn^{III}. Поместите в пробирку несколько капель анализируемого раствора, 1 каплю смеси равных объемов насыщенного раствора $MnSO_4$ и фосфорной кислоты (пл. 1,7 г/см³) и нагрейте. В присутствии ClO_3^- появляется красно-фиолетовое окрашивание. Реакция протекает согласно уравнению:

$$ClO_3^- + 6Mn^{2+} + 12H_3PO_4 \longrightarrow Cl^- + 6[Mn(PO_4)_2]^{3-} + 3H_2O + 30H^+$$

Чувствительность реакции увеличивается от прибавления капли 1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазида. ClO_4^- не дает этой реакции. Многие другие окислители $(BrO_3^-, IO_3^-, IO_4^-, S_2O_8^{2-}, NO_2^-)$ реагируют аналогично.

Образование хлоридов. В отличие от перхлоратов и хлорной кислоты хлораты при кипячении в кислом растворе восстанавливаются ионами железа(II) до хлоридов:

$$ClO_3^- + 6Fe^{2+} + 6H^+ \longrightarrow Cl^- + 6Fe^{3+} + 3H_2O$$

Образовавшиеся Cl^- и Fe^{3+} могут быть легко обнаружены в растворе известными реакциями (см. § 3 и гл. VI, § 8).

§ 16. Обнаружение ClO_4^--ионов

Свойства перхлоратов. Водные растворы перхлоратов имеют нейтральную реакцию. В неводных растворах $HClO_4$ ведет себя как самая сильная из всех кислот.

Перхлораты растворимы в воде. Менее растворим $AgClO_4$.

Перхлораты и хлорная кислота трудно восстанавливаются *. Безводная хлорная кислота может самопроизвольно взрываться.

Термическое разложение перхлоратов происходит при более высоких температурах, чем хлоратов:

$$KClO_4 \xrightarrow{t} KCl + 2O_2$$

Смесь $KClO_4 + CdCl_2$, плавящаяся без разложения при 568 °С, при более высокой температуре реагирует с образованием свободного хлора:

$$KClO_4 + 4CdCl_2 \longrightarrow KCl + 4CdO + \mathbf{4Cl_2\uparrow}$$

Выделяющийся хлор может быть обнаружен различными способами (см. § 3). На этом основана описываемая реакция обнаружения перхлоратов.

При выпаривании смеси растворов перхлоратов с солями аммония досуха и последующем прокаливании сухого остатка протекает реакция:

$$3KClO_4 + 8NH_4NO_3 \longrightarrow 3KCl + \mathbf{4N_2\uparrow} + \mathbf{8HNO_3} + \mathbf{12H_2O\uparrow}$$

С помощью этой реакции перхлораты могут быть удалены из анализируемой смеси.

Разложение перхлоратов совместно с хлоридом кадмия. Поместите в микропробирку 1—2 капли нейтрального или слабощелочного испытуемого раствора и 1—2 капли 2%-ного раствора $CdCl_2$. Смесь нагрейте на песочной бане при 150—160 °С. После того как будет удалена вся вода, пробирку закройте пробкой с вставленной в нее насадкой в виде микроворонки (см. рис. 26). Воронку покройте листком индикаторной бумаги, смоченной раствором флюоресцеина +KBr. Затем пробирку нагрейте на пламени микрогорелки >568 °С. При этом в присутствии перхлоратов выделяется хлор, который окисляет Br^-. Выделяющийся Br_2, реагируя с флюоресцеином, окрашивает бумагу в розовый цвет.

Чувствительность реакции повышается, если вместо флюоресцеина использовать тиокетон Михлера; при этом наблюдается появление синего окрашивания.

Образование перхлората калия. Калиевая соль хлорной кислоты является относительно малорастворимой в воде. При соблюдении определенных условий ионы ClO_4^- могут быть удалены из раствора в виде белого кристаллического осадка $KClO_4$, который вновь растворяется при нагревании с водой.

В отличие от перхлората натрия $KClO_4$ нерастворим в этилацетате. Поэтому если к раствору, содержащему ClO_4^-, в присутствии этилацетата добавить KCl, то выпадает осадок $KClO_4$.

Реакция восстановления ClO_4^- до Cl^-. Нитрат серебра не дает осадка с ClO_4^-, однако если предварительно восстановить ClO_4^- до Cl^-, то при добавлении $AgNO_3$ образуется белый осадок AgCl. Но так как AgCl образуется также при действии Ag^+ на растворимые хлориды, то необходимо предварительно удалить Cl^- из анализируемого раствора. При восстановлении, кроме ClO_4^-, могут восстановиться также и хлорат-ионы в хлорид-ионы. Поэтому в случае совместного присутствия в растворе Cl^-, ClO_3^- и ClO_4^- следует придерживаться известной последовательности определения (см. § 20).

---

* Например, металлический цинк, H_2SO_3 и Fe^{2+} не восстанавливают перхлоратов до хлоридов.

§ 17. Обзор действия реактивов на анионы первой группы

Действие различных реактивов на анионы I группы наглядно видно из табл. 27.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ СМЕСЕЙ АНИОНОВ

§ 18. Анализ смеси Cl^--, Br^-- и I^--ионов

Методы анализа смеси Cl^-, Br^- и I^- можно разделить на две основные группы.

1. Методы, основанные на различной растворимости серебряных солей галогеноводородных кислот.

2. Методы, основанные на использовании различия окислительно-восстановительных потенциалов анионов галогеноводородных кислот.

Метод анализа смеси Cl^--, Br^-- и I^--ионов, основанный на различной растворимости солей серебра. Подкислите анализируемый раствор разбавленной азотной кислотой и количественно осадите Cl^-, Br^- и I^- несколькими каплями раствора $AgNO_3$.

Осадок 1	Раствор 1
AgCl, AgBr, AgI	Ag^+, NO_3^- и другие анионы, неосаждаемые Ag^+

Осадок 1, содержащий галогениды серебра, отфильтруйте, тщательно промойте и обработайте на фильтре 10—15%-ным раствором смеси $(NH_4)_2CO_3 + NH_4HCO_3$ или раствором смеси $NH_3 + AgNO_3 + KNO_3$ (см. § 3). При этом AgCl растворяется с образованием аммиачного комплекса, а бромид и иодид серебра остаются на фильтре в виде осадка:

Осадок 2	Раствор 2
AgI, AgBr	$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$

При подкислении азотной кислотой части полученного раствора 2 аммиакат серебра разлагается и выделяется осадок AgCl, а при добавлении раствора KI к другой порции раствора 2 осаждается AgI.

Осадок 2 обработайте 25%-ным раствором аммиака. При этом AgBr растворяется с образованием аммиачного комплекса, а AgI остается в осадке:

Осадок 3	Раствор 3
AgI	$[Ag(NH_3)_2]^+ + Br^-$

При подкислении азотной кислотой раствора 3 аммиачный комплекс разлагается и выпадает осадок AgBr. Осадок AgI, не растворившийся в NH_3, высушите и сплавьте со смесью Na_2CO_3 и $NaNO_3$. Плав растворите в воде и остаток отфильтруйте. Раствор подкислите уксусной кислотой и проделайте поверочные реакции на I^- при помощи хлорной воды или нитрита натрия. Иногда в результате подкисления раствора, полученного при растворении указанного плава, выделяется свободный иод. Из этого можно сделать вывод, что I^- присутствует в анализируемом растворе.

Появление иода уже при подкислении водного раствора уксусной кислотой исключает необходимость дальнейших аналитических операций, так как выделение иода в этом случае является результатом взаимодействия иодидов с иодатами и нитритом, образующимися в процессе сплавления осадка с Na_2CO_3 и $NaNO_3$.

Таблица 27. **Действие некоторых реактивов на анионы первой аналитической группы**

Реактивы	Анионы						
	NO_3^-	NO_2^-	CH_3COO^-	Cl^-	Br^-	I^-	S^{2-}
$BaCl_2$ или $Ba(NO_3)_2$	Осадков не образуется						
$AgNO_3$		Белые осадки $AgNO_2$ | CH_3COOAg (из концентрированных растворов) Заметно растворяются в воде		Белый творожистый осадок **AgCl** Растворяется в NH_3, $(NH_4)_2CO_3$	Белый или желтоватый осадок **AgBr** Растворяется в NH_3	Желтый осадок **AgI** Не растворяется в NH_3	Черный осадок Ag_2S Растворяется в HNO_3
				Растворяются в KCN и $Na_2S_2O_3$; не растворяются в кислотах			
$Pb(CH_3COO)_2$				Белый осадок $PbCl_2$	Желтоватый осадок $PbBr_2$	Желтый осадок PbI_2	Черный осадок **PbS** Растворяется в HNO_3
				Растворяются в горячей воде и минеральных кислотах			
H_2SO_4 (разбавленная)		$NO + HNO_3$	CH_3COOH	HCl	HBr	HI	H_2S
H_2SO_4 (концентрированная)	NO_2	$NO + NO_2$	CH_3COOH	HCl	HBr и частично Br_2	I_2	H_2S, SO_2
Окислители		HNO_3		Cl_2, ClO^-, ClO_3^-, ClO_4^-	Br_2, BrO^-, BrO_3^-	I_2, IO_3^-	S, SO_2, SO_4^{2-}
Восстановители	NO_2, NO, N_2O, N_2, NH_3	NO, N_2, NH_3					

Продолжение табл. 27

Реактивы	Анионы						
	CN^-	SCN^-	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	BrO_3^-	ClO_3^-	ClO_4^-
$BaCl_2$ или $Ba(NO_3)_2$	Осадки не образуются						
$AgNO_3$	Белые творожистые осадки **AgCN** | **AgSCN** | **$Ag_4[Fe(CN)_6]$** Растворяются в NH_3, $(NH_4)_2CO_3$			Оранжевый осадок **$Ag_3[Fe(CN)_6]$**	Белый осадок $AgBrO_3$ (из концентрированных растворов)		
	Растворяются в KCN и $Na_2S_2O_3$; не растворяются в разбавленной HNO_3						
$Pb(CH_3COO)_2$	Белые осадки **$Pb(CN)_2$** | **$Pb(SCN)_2$** | **$Pb_2[Fe(CN)_6]$** Не растворяются в избытке реактива			$Pb_3[Fe(CN)_6]_2$	$Pb(BrO_3)_2$ (из концентрированных растворов)		
H_2SO_4 (разбавленная)	**HCN**	—	**HCN** (при нагревании)	**HCN** (при нагревании)	**O_2, Br_2**	$HClO_3$	
H_2SO_4 (концентрированная)	**CO, CO_2, SO_2, NH_4^+**	**CO, CO_2, SO_2, COS**	**CO, NH_4^+**	**CO**, NH_4^+	**O_2, Br_2**	**ClO_2**	$HClO_4$
Окислители	**$(CN)_2$**	**NO, CO_2, SO_4^{2-}**	$[Fe(CN)_6]^{3-}$				
Восстановители		**H_2S**		$[Fe(CN)_6]^{4-}$	Br^-	Cl^-	Cl^-

Химические реакции, протекающие при сплавлении иодида серебра с нитратом и карбонатом натрия, могут быть представлены следующими уравнениями:

$$2AgI + Na_2CO_3 \longrightarrow Ag_2CO_3 + 2NaI$$
$$Ag_2CO_3 \longrightarrow Ag_2O + \mathbf{CO_2}\uparrow$$
$$3NaNO_3 + NaI \longrightarrow 3NaNO_2 + NaIO_3 \text{ (частично)}$$
$$2NaNO_3 \longrightarrow 2NaNO_2 + \mathbf{O_2}\uparrow$$

При подкислении уксусной кислотой:

$$2NaNO_2 + 2NaI + 4CH_3COOH \longrightarrow 4CH_3COONa + \mathbf{2NO}\uparrow + 2H_2O + \downarrow\mathbf{I_2}$$
$$NaIO_3 + 5NaI + 6CH_3COOH \longrightarrow 6CH_3COONa + \downarrow\mathbf{3I_2} + 3H_2O$$

Методы анализа смеси Cl^--, Br^-- и I^--ионов, основанные на различии их окислительно-восстановительных потенциалов. Вариант 1. Для открытия Cl^- в присутствии бромидов и иодидов воспользуйтесь реакцией окисления хлоридов бихроматом калия. Следует помнить, что эта реакция не всегда удается, и поэтому отрицательный ее результат не может служить бесспорным доказательством отсутствия хлоридов (см. § 3).

Для открытия Br^- и I^- примените реакцию с хлорной водой (см. § 4 и 5).

Помимо указанных реакций для обнаружения Cl^-, Br^- и I^- могут быть использованы также и другие рассмотренные ранее реакции.

Вариант 2. К раствору, содержащему Cl^-, Br^- и I^-, прибавьте буферную смесь $CH_3COOH + CH_3COONa$ (pH = 5—6) и 1%-ный раствор $KMnO_4$. При этом происходит моментальное окисление I^-, сопровождающееся выделением иода. Выделяющийся иод извлеките из водного раствора экстракцией четыреххлористым углеродом или бензолом и отделите слой органического растворителя. Вследствие разности окислительно-восстановительных потенциалов иодистоводородной, бромистоводородной и хлористоводородной кислот окисления Br^- и тем более Cl^- в указанных условиях не происходит. Если увеличить концентрацию ионов водорода, то будет окисляться Br^-.

Для открытия Br^- к анализируемой смеси после извлечения иода четыреххлористым углеродом прибавьте H_2SO_4 до pH = 3. Чтобы полностью окислить Br^-, раствор следует кипятить (при этом не происходит заметного окисления Cl^-). Выделившийся свободный бром также экстрагируют четыреххлористым углеродом или бензолом. В присутствии свободного брома слой четыреххлористого углерода окрашивается в желто-оранжевый цвет. Дальнейшее открытие Cl^- проводят после полного удаления I^- и Br^- из раствора.

Для открытия Cl^- несколькими каплями Na_2SO_3 обесцвечивают избыток $KMnO_4$. Если при этом выделяется осадок двуокиси марганца, то его отфильтровывают и в полученном фильтрате открывают Cl^- действием $AgNO_3$ или другими реактивами (см. § 3).

Другие способы разделения Cl^--, Br^-- и I^--ионов. Иодиды от хлоридов отделяют окислением их в кислой среде нитритом натрия или сульфатом железа(III) и отгонкой выделяющегося иода. Иодиды также отделяют от хлоридов и бромидов в виде иодида палладия PdI_2, нерастворимого в воде и в разбавленной хлористоводородной кислоте. При окислении смеси галогенидов серебра бихроматом в сернокислой среде и нагревании на водяной бане улетучиваются хлор и бром; иодид окисляется в иодат, который при действии Na_2SO_3 восстанавливается в иодид, образующий с Ag^+ желтый осадок AgI. Для отделения Br^- от

Cl^- применяют окисление бииодатом калия $KH(IO_3)_2$, окисляющим Br^- до элементарного брома. Указанные методы широко применяют в количественном анализе.

CN^- удаляют в виде HCN, действуя (*под тягой!*) на исследуемый раствор при нагревании $NaHCO_3$ и пропуская в раствор одновременно CO_2. Выделяющиеся пары пропускают через раствор $AgNO_3$, подкисленный HNO_3. Появляющаяся белая муть AgCN указывает на присутствие CN^-.

Раствор, свободный от CN^-, подкисляют разбавленной HNO_3 для нейтрализации $NaHCO_3$ и анализируют, как указано выше.

При наличии $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и SCN^- сначала освобождаются от CN^- с помощью $NaHCO_3$ и CO_2. Затем раствор подкисляют разбавленной H_2SO_4 для нейтрализации $NaHCO_3$ и осаждают $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ несколькими каплями раствора $CdSO_4$ в виде $Cd_2[Fe(CN)_6]$ и $Cd_3[Fe(CN)_6]_2$. Выделившийся осадок отделяют от раствора, содержащего Cl^-, Br^-, I^- и SCN^-, и далее поступают так, как описано в следующем параграфе.

§ 19. Анализ смеси Cl^--, Br^--, I^--, и SCN^--ионов

Вариант 1. Присутствие SCN^- можно легко обнаружить в отдельной пробе анализируемого раствора по образованию с Fe^{3+} кроваво-красного окрашивания раствора (см. гл. VI, § 8). Эта реакция возможна, если в растворе отсутствует I^-, который мешает открытию SCN^-, так как он восстанавливает Fe^{3+} до Fe^{2+}, а сам окисляется до элементарного иода.

Если же в растворе присутствует I^-, то поступают следующим образом. Сначала в отдельной пробе исходного раствора проверяют присутствие I^- с помощью хлорной воды или HNO_2 (см. § 5). Если в растворе содержится I^-, то приливают к нескольким каплям исследуемого раствора по нескольку капель разбавленной HNO_3 и раствора $AgNO_3$:

Осадок 1	Раствор 1
AgCl, AgBr, AgI, AgSCN	Ag^+, NO_3^- и другие анионы, неосаждаемые Ag^+

Осадок 1 отцентрифугируйте, промойте водой и обработайте смесью растворов аммиака и $(NH_4)_2S$:

Осадок 2	Раствор 2
Ag_2S, AgI	NH_4^+, NH_3, Cl^-, Br^-, SCN^-, S^{2-}

Отдельную пробу раствора 2 подкислите хлористоводородной кислотой и прокипятите до удаления H_2S. Затем прибавьте каплю раствора, содержащего Fe^{3+}. В присутствии SCN^- появляется кроваво-красное окрашивание. Другую пробу раствора 2 подкислите азотной кислотой и нагрейте на водяной бане до полного удаления H_2S.

Добавьте к раствору несколько капель $AgNO_3$ и концентрированной HNO_3 и снова нагрейте на водяной бане до полного окисления SCN^-:

Осадок 3	Раствор 3
AgCl, AgBr (анализируют, как описано в § 18)	Ag^+, NH_4^+, SO_4^{2-}, NO_3^- (не анализируют)

Если в исходном растворе присутствуют $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и CN^-, то поступают, как описано выше (см. § 18), или подкисляют начальный раствор уксусной кислотой и прибавляют раствор $Ni(NO_3)_2$:

Осадок 1а	Раствор 1а
$Ni_3[Fe(CN_6)]_2$, $Ni_2[Fe(CN)_6]$, $Ni(CN)_2$	Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-

Для отделения CN^- от $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$, обнаруживаемых в начале анализа реакциями с Fe^{2+} и Fe^{3+}, осадок 1а растворяют в 3 н. NH_4OH, к полученному раствору прибавляют Na_2SO_3 (для восстановления $[Fe(CN)_6]^{3-}$ в $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $AgNO_3$:

Осадок 1б	Раствор 1б
$Ag_4[Fe(CN)_6]$ (поверочные реакции см. § 8)	$[Ag(CN)_2]^-$, Ni^{2+} (поверочные реакции см. § 6)

§ 20. Анализ смеси Cl^--, ClO_3^-- и ClO_4^--ионов

Прилейте к 5—10 каплям анализируемого раствора по нескольку капель HNO_3 и $AgNO_3$: образование осадка указывает на присутствие Cl^-.

Осадок 1	Раствор 1
AgCl (поверочные реакции см. § 3)	Ag^+, H^+, ClO_3^-, ClO_4^-, NO_3^-

Осадок 1 отцентрифугируйте. К раствору 1, свободному от Cl^-, прилейте раствор $FeSO_4$ и прокипятите. При этом ClO_3^- восстанавливается до Cl^- (см. § 15) и снова выпадает осадок AgCl. Если необходимо, для полноты осаждения Cl^- добавьте некоторый избыток $AgNO_3$. Если ClO_3^- отсутствует, то необходимость в добавлении $AgNO_3$ отпадает. Осадок AgCl, указывающий на наличие в исследуемом растворе ClO_3^-, отцентрифугируйте. Полученный раствор, не содержащий Cl^- и ClO_3^-, обработайте несколькими каплями раствора NaOH. При этом в осадок выпадают Ag_2O, $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$. Выпавший осадок отделите. Раствор нейтрализуйте до слабокислой реакции 1—2 каплями азотной кислоты и прибавьте 2—3 капли NH_4NO_3. Смесь выпарьте досуха и прокалите. При этом ClO_4^- восстанавливается до Cl^- (см. § 16). Если сухой осадок растворить в воде и прибавить каплю раствора $AgNO_3$, то опять выпадет осадок AgCl, что указывает на присутствие ClO_4^-.

§ 21. Анализ смеси NO_2^-- и NO_3^--ионов

Для обнаружения NO_2^- и NO_3^- при совместном их присутствии применяют несколько способов.

Вариант 1. С отдельными порциями раствора проводят реакции на NO_2^-:

1) реакцию с KI в уксуснокислом растворе, сопровождающуюся выделением иода;

2) реакцию обесцвечивания кислого раствора $KMnO_4$.

Если в растворе присутствует NO_2^-, то его предварительно разлагают, нагревая анализируемую смесь с солями аммония, мочевиной, азотистоводородной или сульфаминовой кислотами (см. § 11). После этого проводят одну из реакций обнаружения NO_3^- (см. § 10): 1) восстановление до аммиака; 2) образование бурого кольца $[Fe NO]SO_4$ (непрочное соединение) и др.

Вариант 2. В пробирке нагрейте около 0,5 г мочевины с 3 мл воды, подкисленной хлористоводородной кислотой. Затем осторожно по стенкам пробирки прилейте часть испытуемого раствора, предварительно слегка подкисленного раствором HCl. В месте соприкосновения сливаемых растворов появляются пузырьки выделяющегося азота, что указывает на присутствие NO_2^-.

Для подтверждения присутствия NO_2^- проделайте, кроме того, еще поверочные реакции:

а) реакцию образования желтого кристаллического осадка гексанитрокобальтата калия $K_3[Co(NO_2)_6]$;

б) реакцию образования диазосоединений (см. § 11).

Убедившись в присутствии NO_2^-, смесь подкисленного хлористоводородной кислотой испытуемого раствора с мочевиной нагрейте до кипения и кипятите до полного разрушения NO_2^-. Чтобы убедиться в полноте разложения нитритов, добавьте еще небольшое количество мочевины и прокипятите. При этом не должен выделяться газообразный азот. Если полнота разложения не достигнута, то кипячение раствора

продолжают еще некоторое время. Получают раствор, содержащий нитрат-ионы. В этом растворе NO_3^- открывают одной из описанных ранее реакций (см. § 10).

Реакция с мочевиной не всегда обеспечивает полноту разложения нитритов, поэтому для их разложения лучше пользоваться азидом натрия. При невозможности по какой-либо причине использовать лучшие способы можно применять и метод разрушения нитритов солями аммония.

§ 22. Анализ смеси анионов первой группы (Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-)

Предварительные испытания. В анализе анионов предварительные испытания имеют очень большое значение.

С отдельными пробами анализируемого раствора проведите следующие испытания.

1. Определите реакцию среды. Кислая среда указывает на присутствие в пробе свободных кислот, которые даны для анализа или получились в результате гидролиза солей, образованных катионами слабых оснований и анионами сильных кислот.

При pH = 1—2 исключается присутствие анионов, неустойчивых в кислой среде (NO_2^- и др.), а также исключается совместное присутствие окислителей и восстановителей. Например, если найден I^-, то должны отсутствовать ионы, окисляющие в кислой среде иодистоводородную кислоту, и т. д.

Щелочная среда указывает на присутствие свободных щелочей, которые даны для анализа или были получены в процессе гидролиза солей, образованных катионами сильных оснований и анионами слабых кислот.

Нейтральная среда указывает на отсутствие свободных кислот и оснований и вероятность отсутствия солей, образованных катионами слабых оснований и сильных кислот или катионами сильных оснований и слабых кислот.

2. На отдельные пробы нейтрального испытуемого раствора подействуйте растворами $BaCl_2$ или $Ba(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $Pb(CH_3COO)_2$ и $NiSO_4$. В результате проведенных испытаний можно сделать следующие выводы:

а) если при добавлении раствора $BaCl_2$ при pH = 7 не образуется осадок, значит отсутствуют анионы II аналитической группы, осаждаемые ионами бария;

б) если при добавлении раствора $AgNO_3$ не образуется осадок, то отсутствуют анионы, осаждаемые ионами серебра, и, наоборот, если осадок образуется, то присутствуют анионы, осаждаемые ионами серебра, причем белые осадки указывают на вероятность отсутствия I^-, S^{2-} (I^- образует желтый осадок, а S^{2-} — черный);

в) если при добавлении раствора $Pb(CH_3COO)_2$ не выпадает осадок, следовательно, отсутствуют анионы, осаждаемые ионами свинца; образование белых осадков указывает на вероятность отсутствия анионов, образующих с ионами свинца цветные осадки (I^- и S^{2-});

г) если при добавлении раствора $NiSO_4$ осадок не выпадает, то отсутствует S^{2-}, с которым Ni^{2+} образует черный осадок.

3. Для обнаружения в растворе окислителей подкислите его серной кислотой и затем прилейте раствор KI. В присутствии окислителей

выделяется иод (посинение крахмальной бумаги, окрашивание слоя CCl_4 и т. п.).

Если при действии KI в кислой среде не наблюдается никакого изменения, то это означает, что в растворе отсутствуют окислители.

4. Наличие восстановителей в исследуемом растворе можно обнаружить следующими способами.

а) подкислите испытуемый раствор разбавленной H_2SO_4 и прилейте к нему сильно разбавленый раствор $KMnO_4$. В присутствии восстановителей малиново-красная окраска перманганата обесцвечивается. Нагревание на водяной бане способствует протеканию реакции окисления — восстановления. Если раствор $KMnO_4$ в кислой среде не обесцвечивается, это означает, что восстановители в анализируемом растворе отсутствуют;

б) подкислите испытуемый раствор разбавленной H_2SO_4 и прилейте к нему разбавленный раствор иода. В присутствии восстановителей (например, S^{2-}) бурая окраска иода обесцвечивается. Следует иметь в виду, что обесцвечивание иода может произойти и в отсутствие восстановителей, если исследуемый раствор окажется недостаточно подкисленным. В щелочном растворе иод обесцвечивается вследствие протекания реакции диспропорционирования:

$$I_2 + 2OH^- \longrightarrow IO^- + I^- + H_2O$$

в) подкислите исследуемый раствор разбавленной H_2SO_4 и прилейте к нему сильно разбавленные растворы $FeCl_3$ и $K_3[Fe(CN)_6]$. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ не образует осадка с железом(III), но вызывает бурое окрашивание. Восстановители восстанавливают железо(III) до Fe^{2+} $\left(E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0{,}771\ В\right)$, которое с гексацианоферратом(III) дает осадок турнбулевой сини (см. гл. VI, § 9). Восстановители восстанавливают также гексацианоферраты(III) до гексацианоферратов(II) $\left(E^0_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}} = +0{,}36\ В\right)$ (см. гл. VI, § 9), которые дают с железом(III) берлинскую лазурь (см. гл. VI, § 8), окрашивая анализируемый раствор в синий цвет.

Для успешного проведения данной пробы необходимо предварительно убедиться, что в исследуемом растворе отсутствуют Fe^{2+} и $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

5. На исследуемый раствор подействуйте разбавленной и концентрированной H_2SO_4. Если при нагревании будут выделяться газы NO_2, H_2S, SO_2, то испытуемый раствор содержит NO_2^-, S^{2-} или NO_3^-. Различить эти газы можно соответствующими реакциями или по характерному запаху. Появление запаха уксусной кислоты указывает на присутствие в растворе CH_3COO^-.

Подготовка вещества к анализу. При анализе анионов рекомендуется пользоваться только растворимыми в воде солями щелочных металлов. Если для исследования получены соли других металлов, то после предварительных испытаний необходимо отделить катионы тяжелых металлов методом «содовой вытяжки» (см. гл. V, § 8 и 9).

К исследуемой смеси прилейте 2 н. раствор Na_2CO_3 и нагрейте до кипения. Если при этом наблюдается выделение аммиака, то кипячение продолжайте до тех пор, пока соли аммония не будут разложены полностью. Выпадающий осадок карбонатов, оксикарбонатов, гидроокисей и окисей отфильтруйте. При этом отделяется ряд катионов и тем самым устраняется их вредное влияние. В растворе остаются соли щелочных металлов, соединения мышьяка и частично катионы металлов, гидроокиси которых имеют амфотерный характер (Al^{3+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}, Zn^{2+} и др.).

Соединения олова, алюминия, хрома, цинка и т. п. могут быть осаждены из содового раствора, если содовую вытяжку точно нейтрализовать.

В присутствии органических оксисоединений в щелочно-карбонатный раствор, применяемый для анализа анионов, переходят катионы железа, кобальта, хрома и меди, поэтому органические оксисоединения следует сначала разрушить путем их окисления азотной кислотой (предварительно установив, имеются ли NO_3^- в испытуемом растворе) и последующего прокаливания смеси.

Систематический ход анализа. После того как вещество будет подготовлено, следует, перед выполнением систематического хода анализа, проделать частные реакции на отдельные ионы (см. § 3—16). Полученные результаты считают предварительными и используют при выборе варианта анализа смеси анионов.

Отделение S^{2-}-ионов. Если предварительными испытаниями установлено, что в анализируемой смеси имеются сульфид-ионы, то отдельную порцию испытуемого раствора нейтрализуйте уксусной кислотой и осадите S^{2-} избытком раствора $NiSO_4$ (или $ZnSO_4$).

При этом выпадает черный осадок NiS. Если анализ ведется в присутствии $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$, то в осадок выпадают также $Ni_2[Fe(CN)_6]$ (зеленый) и $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ (желто-бурый).

Раствор с черным осадком нагревайте до тех пор, пока не наступит расслоение осадка и жидкости. Прибавление небольшого количества ацетата натрия благоприятствует коагулированию осадка.

Для подтверждения наличия S^{2-} проделайте поверочные реакции (см. § 12).

Для отделения сульфид-иона осадок NiS отфильтруйте или отцентрифугируйте и промойте разбавленным раствором ацетата натрия:

Осадок 1	Раствор 1
NiS	Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-, (SO_4^{2-})

Отделение Cl^--, Br^-- и I^--ионов. Раствор 1 подкислите азотной кислотой и осадите Cl^-, Br^- и I^- раствором $AgNO_3$. Смесь нагрейте до кипения и продолжайте кипятить до тех пор, пока весь осадок не скоагулирует и раствор над осадком не просветлеет. При этом NO_2^- разлагается с образованием NO_3^- и NO. Необходимо избегать избытка $AgNO_3$. Осадок тщательно промойте.

Осадок 2	Раствор 2
AgCl, AgBr, AgI	NO_3^-, CH_3COO^-, (SO_4^{2-})

Анализ смеси Cl^-, Br^- и I^- может быть выполнен различными методами (см. § 18).

Отделение NO_3^--, NO_2^-- и CH_3COO^--ионов. Часть начального раствора нейтрализуйте разбавленной H_2SO_4 и прилейте к нему раствор Ag_2SO_4 до полного осаждения S^{2-}, Cl^-, Br^- и I^-:

Осадок 3	Раствор 3
Ag_2S, AgCl, AgBr, AgI	Ag^+, NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-, (SO_4^{2-})

Осаждение избытка Ag^+-ионов. Осадок 3 отфильтруйте. Далее он не анализируется (сдайте лаборанту), так как присутствие этих анионов было уже доказано ранее. К раствору 3 прибавьте 2 н. раствор

Таблица 28. **Схема анализа смеси анионов первой аналитической группы**

Операции	Реактивы	Анионы			
		S^{2-}, Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-			
Отделение S^{2-} (проба 1) (испытуемый раствор)	$NiSO_4$ (избыток)	Осадок 1 **NiS** (поверочные реакции)	Раствор 1 Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-, (SO_4^{2-})		
Отделение Cl^-, Br^-, I^- (раствор I)	$HNO_3 + AgNO_3$ (при кипячении)		Осадок 2 AgCl, AgBr, AgI		Раствор 2 $NO_2^- \longrightarrow NO + NO_3^-$, NO_3^-, CH_3COO^-, (SO_4^{2-})
Частичное растворение осадка (2) и обнаружение Cl^-	$(NH_4)_2CO_3 + NH_4HCO_3$		Раствор 2а (поверочны реакции) $[Ag(NH_3)_2]Cl$	Осадок 2а AgBr, AgI	
Частичное растворение осадка (2а) и обнаружение Br^- и I^-	NH_3		Раствор 2б $[Ag(NH_3)_2]Br$ (поверочные реакции)	Осадок 2б **AgI** (поверочные реакции)	

Отделение NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^- (проба 2) (испытуемый раствор)	Ag_2SO_4	Осадок 3 **Ag_2S, AgCl, AgBr, AgI** (сдайте лаборанту)	Раствор 3 Ag^+, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-, (SO_4^{2-})			
Осаждение избытка Ag^+ (раствор 3)	NaOH (при кипячении)		Осадок 4 **Ag_2O** (сдайте лаборанту)	Раствор 4 NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-, (SO_4^{2-}), (OH^-)		
Обнаружение NO_2^- (часть раствора 4)	а) $CH_3COOH + KI$ б) $H_2SO_4 + KMnO_4$			Выделение I_2 Обесцвечивание $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$		
Разложение NO_2^- (часть раствора 4)	Мочевина + HCl, NaN_3 (при нагревании)			Выделение газа N_2	Раствор 5 NO_3^-, CH_3COO^-, (SO_4^{2-})	
Обнаружение в растворе 5 NO_3^-	NaOH + Zn (при нагревании)				Выделение газа NH_3	Раствор 6 CH_3COO^-, (SO_4^{2-})
Обнаружение CH_3COO^- (часть раствора 4)	$C_2H_5OH + H_2SO_4$					Образование этилацетата **$CH_3COOC_2H_5$**

NaOH до сильнощелочной реакции и прокипятите. При этом выпадает осадок Ag_2O:

Осадок 4	Раствор 4
Ag_2O	NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-, (SO_4^{2-})

Осадок 4 отфильтруйте, он далее не анализируется (сдайте лаборанту); часть раствора 4 используйте для обнаружения NO_2^- и NO^-, а другую часть — для обнаружения ацетат-ионов.

Обнаружение NO_2^-- и NO_3^--ионов. Обнаружение NO_2^- и NO_3^- при совместном их присутствии уже было описано (см. § 21).

Обнаружение CH_3COO^--ионов. Небольшую порцию оставшегося раствора 4 поместите в пробирку, прибавьте 0,5 мл этилового спирта, 5—10 капель концентрированной H_2SO_4 и нагрейте. В присутствии CH_3COOH появляется характерный приятный запах этилацетата.

Для подтверждения присутствия CH_3COO^- проделайте поверочные реакции (см. § 13):

а) получите красно-бурый осадок диоксиацетата железа;

б) испытайте раствор на образование темно-синего окрашивания с помощью солей лантана и иода.

Общая схема анализа смеси анионов I аналитической группы представлена в табл. 28.

Глава XII

ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА АНИОНОВ

F^-, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, BO_3^{3-}, SiO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, VO_3^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} (GeO_3^{2-}, IO_3^-, IO_4^-, $C_4H_4O_6^{2-}$, SiF_6^{2-}, SeO_3^{2-}, SeO_4^{2-}, TeO_3^{2-}, TeO_4^{2-})

§ 1. Характеристика второй группы анионов

В отличие от ионов I группы, бариевые соли которых растворимы в воде, все бариевые соли анионов II группы нерастворимы в воде, но растворяются (за исключением $BaSO_4$, $BaSiF_6$) в уксусной, хлористоводородной и азотной кислотах. Большинство других солей, образованных анионами II группы (за исключением солей щелочных металлов), также нерастворимо.

II группу анионов подразделяют на три подгруппы:

1) F^-, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, магниевые соли которых нерастворимы в воде;

2) SiF_6^{2-}, SO_4^{2-}, бариевые соли которых нерастворимы в минеральных кислотах;

3) IO_3^-, IO_4^-, VO_3^-, BO_3^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, $C_4H_4O_6^{2-}$, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, SeO_4^{2-}, TeO_3^{2-}, TeO_4^{2-}, магниевые соли которых растворимы в воде, а бариевые соли растворимы в минеральных кислотах.

Наиболее распространенными являются те соединения ванадия, вольфрама и молибдена, которые отвечают высшей степени окисления этих элементов (т. е. VO_3^-, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}) и не осаждаются растворами $(NH_4)_2S$, так как образуют анионы тиокислот: VS_3^-, WS_4^{2-}, MoS_4^{2-}

Тиосоли ванадия, вольфрама и молибдена по своим свойствам напоминают тиосоли мышьяка, сурьмы и олова.

Кислоты разлагают тиосоли ванадия, вольфрама и молибдена с образованием V_2S_5, WS_3 и MoS_3, которые, подобно As_2S_5, As_2S_3, Sb_2S_5, Sb_2S_3 и SnS_2, снова растворяются в $(NH_4)_2S$.

Казалось бы, на основании этого VO_3^-, WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} следует отнести к катионам IV аналитической группы. Однако при действии на растворы, содержащие рассматриваемые ионы, сероводорода в кислой среде V_2S_5 и WS_3 не осаждаются совсем, а MoS_3 выпадает в осадок только частично. Поэтому VO_3^-, WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} нельзя отнести к IV группе катионов. Указанные ионы мы описываем в разделе анионов.

Иногда V^V, Mo^{VI} и W^{VI} рассматривают как катионы. Однако, по нашему мнению, отнесение V^V, Mo^{VI} и W^{VI} к катионам необоснованно.

§ 2. Общие реакции анионов второй группы

Действие солей бария. Растворы солей бария со всеми анионами II группы образуют белые осадки и только осадки $BaCrO_4$ и $Ba(VO_3)_2$ желтого цвета. Наиболее растворимыми являются BaS_2O_3, $BaHAsO_3$ и $Ba(BO_2)_2$, которые выпадают в осадок только из концентрированных растворов.

Действие солей серебра. Растворы солей серебра образуют осадки со всеми анионами II аналитической группы (кроме F^-): с SO_3^{2-} — белый кристаллический осадок Ag_2SO_3; с $S_2O_3^{2-}$ — белый осадок $Ag_2S_2O_3$, который быстро желтеет, затем буреет и, наконец, превращается в черный осадок Ag_2S; с SO_4^{2-} — белый кристаллический осадок Ag_2SO_4, выпадающий только из концентрированных растворов; с CO_3^{2-} — белый или слегка желтоватый осадок Ag_2CO_3; с PO_4^{3-} — желтый осадок Ag_3PO_4; с CrO_4^{2-} — красно-бурый осадок Ag_2CrO_4; с AsO_4^{3-} — осадок шоколадного цвета Ag_3AsO_4; с AsO_3^{3-} — желтый осадок Ag_3AsO_3; с BO_3^{3-} — белый осадок $AgBO_2$; с SiO_3^{2-} — белый осадок Ag_2SiO_3 (водные растворы сильно гидролизованных щелочных силикатов образуют бурый осадок Ag_2O); с VO_3^- — желтый осадок $AgVO_3$; с WO_4^{2-} — белый осадок Ag_2WO_4; с MoO_4^{2-} — белый осадок Ag_2MoO_4; с $C_2O_4^{2-}$ — белый осадок $Ag_2C_2O_4$.

Действие серной кислоты. Разбавленная H_2SO_4 вступает в реакцию с солями сернистой кислоты, причем происходит выделение двуокиси серы:

$$SO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow \mathbf{H_2SO_3}$$
$$H_2SO_3 \longrightarrow H_2O + \mathbf{SO_2}\uparrow$$

Выделение SO_2 узнают по характерному запаху и по обесцвечиванию раствора $KMnO_4$.

При взаимодействии H_2SO_4 с солями тиосерной кислоты (тиосульфатами) выделяются двуокись серы и сера:

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2S_2O_3$$
$$H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2O + \downarrow\mathbf{S} + \mathbf{SO_2}\uparrow$$

Реакция с солями угольной кислоты сопровождается выделением двуокиси углерода, распознаваемой по помутнению известковой или баритовой воды.

Соли хромовой кислоты превращаются в бихроматы, вследствие чего желтая окраска раствора изменяется на оранжевую:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows \mathbf{Cr_2O_7^{2-}} + H_2O$$

Соли кремневой кислоты разлагаются с образованием гидрозоля кремневой кислоты:

$$SiO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow \downarrow\mathbf{H_2SiO_3}$$

Соли молибденовой, вольфрамовой и ванадиевых кислот разлагаются с образованием свободных кислот.

Концентрированная серная кислота действует энергичнее разбавленной. Соли хромовой кислоты при действии концентрированной H_2SO_4 разлагаются с образованием хромового ангидрида:

$$CrO_4^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2O + \mathbf{CrO_3}$$

Хромовый ангидрид *ядовит* и является сильным окислителем.

При кипячении хромового ангидрида с серной кислотой выделяется кислород:

$$6H_2SO_4 + 4CrO_3 \longrightarrow 6H_2O + 2Cr_2(SO_4)_3 + \mathbf{3O_2}\uparrow$$

Анионы многоосновных кислот при взаимодействии с H_2SO_4 образуют кислые анионы (гидроанионы) и свободные кислоты, например:

$$H_2SO_4 + PO_4^{3-} \rightleftarrows HSO_4^- + \underset{\text{гидрофосфат}}{HPO_4^{2-}}$$

$$H_2SO_4 + HPO_4^{2-} \rightleftarrows HSO_4^- + \underset{\text{дигидрофосфат}}{H_2PO_4^-}$$

$$H_2SO_4 + H_2PO_4^- \rightleftarrows HSO_4^- + \underset{\substack{\text{фосфорная}\\ \text{кислота}}}{H_3PO_4}$$

Действие окислителей и восстановителей. Сильные окислители легко окисляют анионы сернистой, серноватистой, щавелевой и мышьяковистой кислот, а сильные восстановители восстанавливают анионы серной, хромовой, вольфрамовой, молибденовой, ванадиевой, мышьяковой и мышьяковистой кислот.

Действие окислителей и восстановителей зависит от условий проведения реакций, окислительно-восстановительного потенциала реагентов и т. п. Окисляемые (или восстанавливаемые) ионы могут претерпевать различные превращения.

Например, при действии окислителей SO_3^{2-} окисляется до SO_4^{2-}; $S_2O_3^{2-}$ до $S_4O_6^{2-}$, S и SO_4^{2-}; AsO_3^{2-} до AsO_4^{3-}; $C_2O_4^{2-}$ до CO_2. При действии восстановителей SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ восстанавливаются до S и S^{2-}; SO_4^{2-} до SO_2 и S^{2-}; CrO_4^{2-} до Cr^{3+}; AsO_3^{3-} до As и AsH_3; AsO_4^{3-} до AsO_3^{3-}, As и AsH_3; VO_3^- до $V_2O_2^{2+}$, VO^+, V^{2+}; WO_4^{2-} до WO_2^+, WO_2; MoO_4^{2-} до MoO_2^+ и MoO_3.

Интересно отметить, что в отличие от хлоридов, бромидов и иодидов, проявляющих восстановительные свойства при действии на них сильных окислителей, фториды не окисляются сильными окислителями. В соединении OF_2 фтор имеет отрицательную валентность, а кислород — положительную (+2).

§ 3. Обнаружение SO_3^{2-}-ионов

Свойства сульфитов. Соли сернистой кислоты, образованные катионами сильных оснований, в водных растворах имеют щелочную реакцию.

Большинство сульфитов мало растворимо в воде. Растворимы в воде сульфиты щелочных металлов, магния и аммония.

Сульфиты способны к комплексообразованию:

$$2Ag^+ + SO_3^{2-} \longrightarrow Ag_2SO_3$$

$$Ag_2SO_3 + 3SO_3^{2-} \rightleftarrows 2[Ag(SO_3)_2]^{3-}$$

Анион сернистой кислоты бесцветен. Все ее соли, образованные неокрашенными катионами, тоже бесцветны.

Окисление сульфитов может протекать в кислой, щелочной и нейтральной среде; окисление SO_3^{2-} происходит настолько легко, что наблюдается уже при стоянии растворов сульфитов на воздухе.

Реакция окисления сернистой кислоты иодом. Поместите в пробирку 1—2 капли раствора иода*; затем 3—4 капли раствора,

* Иод практически нерастворим в воде (0,029 г при 20 °С в 100 г воды). Поэтому для приготовления раствора иода кристаллический иод растворяют в концентрированном растворе KI и полученный раствор разбавляют водой. При этом образуются комплексные ионы $[I_3]^-$:

$$I_2 + I^- \rightleftarrows [I_3]^-$$

содержащего SO_3^{2-}. При этом происходит окисление сульфитов в сульфаты; *реакция среды становится кислой*, и бурый раствор иода обесцвечивается:

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + \mathbf{2H^+} + 2I^-$$

Чтобы убедиться в образовании сульфатов, прибавьте к полученному после реакции раствору еще 2—3 капли 2 н. раствора HCl и несколько капель раствора $BaCl_2$. Выпадает белый осадок $BaSO_4$, нерастворимый в HCl.

Кроме иода можно пользоваться и другими окислителями (например, перманганатом калия, галогенами, хроматами и т. д.).

Условия проведения реакций. 1. Большинство реакций окисления сульфитов проводят в кислой или нейтральной среде. Особенно важно соблюдать это условие при окислении SO_3^{2-} иодом, так как I_2 в щелочной среде обесцвечивается вследствие реакции диспропорционирования.

2. Нагревание способствует реакциям окисления — восстановления, однако следует иметь в виду, что соли сернистой кислоты склонны (в особенности при нагревании) к реакции диспропорционирования:

$$3Na_2SO_3 + Na_2SO_3 \rightleftarrows 3Na_2SO_4 + Na_2S$$

3. Течение реакции изменяется в зависимости от порядка приливания исследуемого раствора к раствору иода, или наоборот. Так, при добавлении раствора иода к раствору сульфита происходит реакция:

$$2Na_2SO_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_2O_6 + 2NaI$$

При добавлении раствора сульфита или сернистой кислоты к раствору иода образуется главным образом сульфат. Это объясняется тем, что при добавлении раствора иода к раствору сульфита в избытке находится восстановитель (SO_3^{2-}), который препятствует окислению сульфита в сульфат; в случае обратного порядка приливания, т. е. раствора сульфита к раствору иода, в избытке будет окислитель (I_2), который способствует окислению сульфита в сульфат.

4. Восстановители, например тиосульфат-ионы, мешают открытию сернистой кислоты этим путем, так как тиосульфаты также окисляются иодом. Однако если при окислении SO_3^{2-} иодом нейтральная среда испытуемого раствора в результате реакции становится кислой, то при окислении $S_2O_3^{2-}$ раствор остается нейтральным.

5. Окислители, окисляющие SO_3^{2-}, также должны отсутствовать.

Реакция восстановления сернистой кислоты. Поместите в пробирку 3—5 капель раствора соли сернистой кислоты (например, Na_2SO_3), 3—5 капель свежеприготовленного хлористоводородного концентрированного раствора $SnCl_2$ и содержимое пробирки нагрейте. При этом SO_3^{2-} восстановится до S^{2-} и выпадет желтый осадок SnS_2:

$$3Sn^{2+} + SO_3^{2-} + 8H^+ + 18Cl^- \longrightarrow \mathbf{H_2S} + 3H_2O + 3[SnCl_6]^{2-}$$

$$3[SnCl_6]^{2-} + 6H_2S \longrightarrow \downarrow\mathbf{3SnS_2} + 12H^+ + 18Cl^-$$

Кроме $SnCl_2$ можно применять и другие восстановители. Так, металлический цинк или магний в кислой среде восстанавливают SO_3^{2-} также до S^{2-}:

$$3Zn + Na_2SO_3 + 8HCl \longrightarrow 3ZnCl_2 + 2NaCl + \mathbf{H_2S}\uparrow + 3H_2O$$

$$3Mg + Na_2SO_3 + 8CH_3COOH \longrightarrow 3Mg(CH_3COO)_2 + 2CH_3COONa + \mathbf{H_2S}\uparrow + 3H_2O$$

Сероводород восстанавливает сульфиты до серы:

$$2H^+ + 2H_2S + SO_3^{2-} \longrightarrow \downarrow 3S + 3H_2O$$

Условия проведения реакции. 1. Восстановитель $SnCl_2$ применяют в виде концентрированного раствора этой соли.

2. Как правило, реакцию восстановления сульфитов в растворах проводят в кислой среде.

3. Нагревание растворов благоприятствует реакции восстановления, а при восстановлении твердых веществ нагревание необходимо.

4. Ионы, содержащие серу, в особенности SO_4^{2-} и $S_2O_3^{2-}$, должны быть предварительно отделены.

Реакция с хлоридом стронция. Прибавьте к 3—5 каплям испытуемого раствора 2—3 капли 2 н. раствора аммиака (до слабощелочной реакции) и 3—5 капель 2 н. раствора $SrCl_2$. Нагрейте смесь на водяной бане. В присутствии SO_3^{2-} образуется белый осадок $SrSO_3$:

$$Sr^{2+} + SO_3^{2-} \longrightarrow \downarrow SrSO_3$$

Чтобы убедиться в том, что осадок содержит $SrSO_3$, промойте осадок 2—3 раза в 0,5 мл дистиллированной воды и растворите его в 2—3 каплях 2 н. раствора HCl. Прибавьте к полученному раствору 2—3 капли перекиси водорода или хлорной воды. При этом образуется нерастворимый белый осадок $SrSO_4$. Сульфит стронция легко растворим в минеральных кислотах.

В аналогичных условиях $S_2O_3^{2-}$ не образует с солями стронция осадка, что позволяет отделять SO_3^{2-} от $S_2O_3^{2-}$.

Условия проведения реакции. 1. pH раствора должен быть не ниже 7. Даже в слабокислой среде образуется растворимый в воде бисульфит стронция $Sr(HSO_3)_2$.

2. Анионы, образующие с ионами стронция осадок, должны отсутствовать.

3. При испытании растворимости образовавшегося $SrSO_3$ следует иметь в виду, что сульфиты легко окисляются в сульфаты, а осадок, содержащий сульфат стронция, не растворяется в разбавленных минеральных кислотах. Чтобы избежать окисления, необходимо осаждение вести в отсутствие окислителей, окисляющих сульфиты в сульфаты, и избегать чрезмерного нагревания, способствующего окислению SO_3^{2-} в SO_4^{2-}.

Реакция с нитропруссидом натрия. Поместите на фарфоровую пластинку каплю концентрированного раствора ацетата цинка и по капле растворов $K_4[Fe(CN)_6]$ и нитропруссида натрия. При этом образуется белый осадок гексацианоферрата(II) цинка. К образовавшемуся осадку прибавьте 1—2 капли нейтрального анализируемого раствора. В присутствии SO_3^{2-} осадок окрашивается в красный цвет.

Нитропруссид натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ образует с сульфитами и свободной сернистой кислотой розово-красное окрашивание. Однако при добавлении к анализируемому раствору концентрированного раствора соли цинка и гексацианоферрата(II) калия реакция становится более отчетливой и более чувствительной, так как образующийся белый осадок $Zn_2[Fe(CN)_6]$ в присутствии SO_3^{2-} и $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ окрашивается в красный цвет.

Растворимые сульфиды мешают этой реакции, хотя реагируют только в щелочной среде. Чтобы воспрепятствовать действию сульфидов, поступают следующим образом. Сульфид-ионы осаждают в виде

малорастворимых сульфидов ртути или цинка при помощи растворов хлорида ртути(II) или ацетата цинка и осадок отделяют. Полученный фильтрат используют для открытия SO_3^{2-} реакциями, описанными выше.

Тиосульфат-ионы не мешают этой реакции, так как не образуют с нитропруссидом натрия соединений, окрашенных в красный цвет. Обнаружение SO_3^{2-} в присутствии $S_2O_3^{2-}$ будет рассмотрено ниже (см. § 5).

§ 4. Обнаружение $S_2O_3^{2-}$-ионов

Свойства тиосульфатов. Водные растворы солей щелочных металлов тиосерной кислоты имеют нейтральную реакцию.

Тиосульфаты являются сильными восстановителями:

$$S_2O_3^{2-} - 2e^- + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + S + 2H^+$$
$$2S_2O_3^{2-} - 2e^- \longrightarrow S_4O_6^{2-}$$
$$S_2O_3^{2-} - 8e^- + 5H_2O \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 10H^+$$

Характер образующихся продуктов окисления и направление реакции зависят от условий проведения реакций окисления — восстановления и применяемых окислителей. Например, $S_2O_3^{2-}$ окисляется иодом до $S_4O_6^{2-}$:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

При действии более сильным окислителем — хлором $S_2O_3^{2-}$ окисляется до SO_4^{2-}:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HCl$$

При подкислении растворов тиосульфатов разбавленными кислотами происходит образование тиосерной кислоты:

$$2HCl + Na_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S_2O_3 + 2NaCl$$

Раствор остается некоторое время прозрачным, затем появляется муть и выпадает желтоватый осадок серы; вследствие выделения при этом SO_2 ощущается запах:

$$H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2O + \uparrow SO_2 + \downarrow S$$

Тиосульфаты весьма склонны к комплексообразованию. Благодаря этому многие нерастворимые тиосульфаты растворяются в избытке тиосульфата натрия.

Анион тиосерной кислоты бесцветен; соли тиосерной кислоты, образованные неокрашенными катионами, тоже бесцветны.

Реакция окисления тиосульфата иодом. Обычными продуктами окисления тиосульфата являются тетратионат- и сульфат-ионы, но при известных условиях могут получиться и другие продукты окисления.

Как правило, сильные окислители (например, хлор, хромат и перманганат) окисляют тиосульфат в сульфат, слабые окислители (например, I_2 и Fe^{3+}) — в тетратионат.

Особое значение среди этих реакций занимает реакция тиосульфата с иодом, широко применяемая в качественном и количественном анализе. При взаимодействии тиосульфата с иодом раствор иода обесцвечивается, *при этом реакция среды остается нейтральной* (отличие от сульфитов). Эту особенность тиосульфатов используют для обнаружения SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ в одной пробе.

Если исследуемый раствор имеет кислую реакцию, то его нейтрализуйте раствором Na_2CO_3, предварительно добавив к пробе раствор

лакмуса. Затем приливайте по каплям раствор иода в иодиде калия. В первую очередь с иодом взаимодействуют сульфит-ионы, при этом раствор обесцвечивается и становится кислым. Кислый раствор вновь точно нейтрализуйте раствором Na_2CO_3 и опять прилейте к нему раствор иода. Операцию нейтрализации и последующего окисления повторяйте до тех пор, пока реакция среды обесцвечивания иода не будет оставаться нейтральной. Если концентрация $S_2O_3^{2-}$ достаточна, то обесцвечивание иода при следующем приливании раствора продолжается, но реакция раствора теперь остается нейтральной.

Условия проведения реакции. 1. Окисление успешно протекает в нейтральной среде. В кислой среде тиосульфаты разлагаются с выделением среды; в щелочной среде происходит обесцвечивание иода за счет реакции диспропорционирования.

2. Ионы, взаимодействующие с иодом, мешают реакции.

3. В присутствии сульфит-ионов этой реакцией можно обнаружить тиосульфат-ионы лишь при достаточном содержании последних.

Реакция окисления тиосульфата хлоридом железа(III). Поместите в пробирку 2—3 капли раствора тиосульфата натрия и прибавьте к нему 1 каплю раствора $FeCl_3$. Моментально появляется темно-фиолетовое окрашивание, которое постепенно (в течение 1—2 мин) исчезает, и раствор становится бесцветным. Проделайте эту пробу, предварительно прибавив к исследуемому раствору 1 каплю раствора $CuSO_4$, при этом фиолетовая окраска раствора практически не появляется, а если и появляется, то мгновенно исчезает.

Появление темно-фиолетового окрашивания объясняется образованием нестойких комплексных ионов $[Fe(S_2O_3)_2]^-$, разлагающихся вследствие окисления тиосульфат-ионов железом(III) до тетратионат-ионов, причем Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+}.

$$Fe^{3+} + 2S_2O_3^{2-} \rightleftarrows [Fe(S_2O_3)_2]^-$$

$$[Fe(S_2O_3)_2]^- + Fe^{3+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$$

Ионы меди каталитически ускоряют процесс обесцвечивания и делают появление темно-фиолетового окрашивания едва уловимым (см. гл. VII, § 4).

Условия проведения реакции. 1. Реакция, начинаясь в нейтральной или слабощелочной среде, по существу протекает в кислом растворе, так как прибавляемый раствор $FeCl_3$ имеет кислую реакцию.

2. Ацетаты вызывают буро-красное окрашивание, а роданиды кроваво-красное окрашивание растворов в присутствии Fe^{3+} и поэтому мешают реакции.

3. Окислители, окисляющие тиосульфат, или восстановители, восстанавливающие Fe^{3+}, также мешают реакции.

4. SO_3^{2-} не дает фиолетовой окраски с $FeCl_3$. Появление темно-фиолетового окрашивания характерно только для $S_2O_3^{2-}$.

Реакция с хлоридом ртути(II). На фарфоровую пластинку поместите каплю нейтрального исследуемого раствора и каплю нейтрального раствора $HgCl_2$, перемешайте, прибавьте немного мелко истертого порошка KCl и снова перемешайте. В присутствии тиосульфата синяя лакмусовая бумага, смоченная в этом растворе, окрашивается в красный цвет, так как реакция обменного разложения между тиосульфатом и $HgCl_2$ протекает с образованием HgS и свободной кислоты:

$$S_2O_3^{2-} + HgCl_2 + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + \downarrow HgS + 2H^+ + 2Cl^-$$

Однако при гидролитическом расщеплении $HgCl_2$ также образуется свободная кислота:

$$HgCl_2 + HOH \rightleftarrows Hg(OH)Cl + HCl$$

Для ослабления возможной реакции гидролиза к полученной реакционной смеси прибавляют KCl, который связывает избыток $HgCl_2$ в комплексное соединение $K_2[HgCl_4]$, не гидролизующееся с образованием HCl:

$$2KCl + HgCl_2 \longrightarrow K_2[HgCl_4]$$

Реакция применима для обнаружения тиосульфатов в присутствии сульфитов.

§ 5. Обнаружение $S_2O_3^{2-}$-ионов в присутствии SO_3^{2-}-ионов

Многие реакции являются общими для $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-}.

1. Действие окислителей (обесцвечивание раствора иода, перманганата и др.).

2. Действие восстановителей, цинка, магния, хлорида олова(II) и др., восстанавливающих $S_2O_3^{2-}$- и SO_3^{2-} до S^{2-}.

3. Действие растворов солей бария, образующих белые осадки.

Поэтому с помощью таких реакций часто трудно установить, какие же именно ионы присутствуют в растворе.

Однако есть реакции, позволяющие обнаружить $S_2O_3^{2-}$ в присутствии SO_3^{2-}.

Обнаружение $S_2O_3^{2-}$-ионов. 1. При добавлении раствора $AgNO_3$ к исследуемому раствору происходит постепенное почернение образовавшегося вначале белого осадка.

2. Добавление H_2SO_4 сопровождается выделением серы и двуокиси серы.

3. Добавление раствора $FeCl_3$ вызывает образование постепенно исчезающего темно-фиолетового окрашивания.

4. Добавление нейтрального раствора $HgCl_2$ вызывает реакцию обменного разложения, протекающую с образованием свободной кислоты и черного осадка HgS.

Обнаружение SO_3^{2-}-ионов. 1. Действие раствора иода в нейтральной среде сопровождается обесцвечиванием раствора, реакция среды становится кислой и образуются SO_4^{2-}-ионы, которые при действии $BaCl_2$ выпадают в осадок в виде $BaSO_4$:

$$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + \underset{\text{реакция кислая}}{2HI}$$

В присутствии тиосульфата иод также обесцвечивается, но реакция среды остается нейтральной (отличие от сульфита):

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + \underset{\text{реакция нейтральная}}{2NaI}$$

2. Добавление нитропруссида натрия (см. § 3).

3. При добавлении раствора $SrCl_2$ образуется осадок $SrSO_3$. Этой реакцией можно воспользоваться не только для обнаружения, но и для отделения SO_3^{2-} от $S_2O_3^{2-}$.

§ 6. Обнаружение SO_4^{2-}-ионов

Свойства сульфатов. Соли серной кислоты, образованные катионами слабых оснований, в водных растворах имеют кислую реакцию.

Большинство сульфатов растворимо в воде. Малорастворимыми являются сульфаты кальция, стронция, бария, свинца и закисной ртути (I). Анионы серной кислоты бесцветны. Все ее соли, образованные неокрашенными катионами, тоже бесцветны.

Для обнаружения сульфат-ионов применяют следующие реакции.

Реакция с хлоридом бария. Поместите в пробирку 1—2 капли исследуемого раствора, 2—3 капли 6 н. раствора HCl и затем прилейте 1—2 капли раствора $BaCl_2$. В присутствии SO_4^{2-} мгновенно образуется белый кристаллический осадок $BaSO_4$, нерастворимый в хлористоводородной кислоте.

Условия проведения реакции. 1. pH раствора должен быть меньше 7.

2. Содержащие серу ионы, окисляющиеся сильными окислителями в кислой среде до SO_4^{2-}, мешают реакции.

3. Другие анионы, образующие в нейтральной среде с ионами бария осадки, практически не мешают открытию SO_4^{2-}.

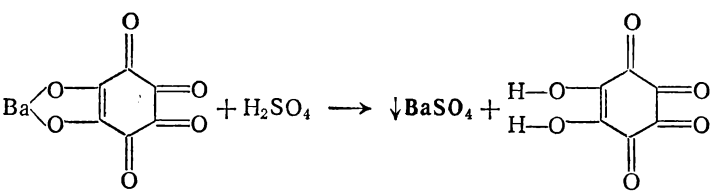
Реакция с карбонатом бария. Поместите в тигель 2—3 капли точно нейтрализованного исследуемого раствора и 2—3 капли суспензии х. ч. $BaCO_3$. Смесь выпарьте на водяной бане; сухой остаток смочите 1 каплей раствора фенолфталеина. Если в исследуемом растворе присутствует сульфат, то фенолфталеин окрашивается в малиново-красный цвет (холостой опыт!). Изменение цвета индикатора объясняется образованием карбонат-ионов, обусловливающих щелочную реакцию среды вследствие гидролиза:

$$BaCO_3 + SO_4^{2-} \rightleftarrows \downarrow BaSO_4 + CO_3^{2-}$$

$$CO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

$$HCO_3^- + HOH \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

Реакция обесцвечивания родизоната бария. На листок фильтровальной бумаги поместите каплю раствора $BaCl_2$ и каплю раствора родизоната натрия или родизоновой кислоты. При этом образуется красное пятно родизоната бария. Пятно смачивают 1—2 каплями исследуемого раствора. В присутствии сульфатов окраска родизоната бария тотчас исчезает:



Родизонат бария моментально обесцвечивается сульфатами и серной кислотой вследствие образования нерастворимого сульфата бария. Рассматриваемая реакция является специфической и применяется только для открытия сульфатов.

Адсорбция перманганата калия сульфатом бария. Поместите в пробирку по капле подкисленного уксусной кислотой исследуемого раствора

и растворов $KMnO_4$ и $Ba(NO_3)_2$. В присутствии SO_4^{2-} образуется осадок $BaSO_4$, адсорбирующий $KMnO_4$. Осадок окрашивается в темно-фиолетово-красный цвет. Осадок отделите центрифугированием и прибавьте к нему 1—2 капли H_2O_2. Осадок остается окрашенным благодаря тому, что адсорбированный на осадке $KMnO_4$ не восстанавливается H_2O_2, а раствор $KMnO_4$ обесцвечивается.

SiF_6^{2-} также образует в кислой среде осадок $BaSiF_6$, но он не адсорбирует $KMnO_4$.

§ 7. Обнаружение CO_3^{2-}-ионов

Свойства карбонатов. Соли угольной кислоты, образованные катионами сильных оснований, в водных растворах вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию. *Большинство карбонатов в воде нерастворимо. Растворимыми являются карбонаты щелочных металлов* (за исключением Li_2CO_3) *и аммония.*

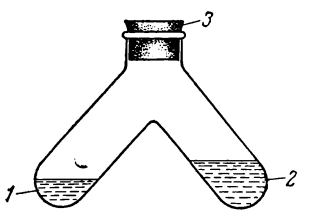


Рис. 27. Двухколенная пробирка:
1—колено для исследуемого вещества и действующего на него реактива; *2*—колено для реактива, реагирующего с выделяющимся газом; *3*—пробка.

Анион угольной кислоты бесцветен. Все ее соли, образованные неокрашенными катионами, тоже бесцветны.

Реакция образования двуокиси углерода. Поместите в одно колено прибора, показанного на рис. 27, небольшое количество сухого исследуемого вещества или 0,5 мл его раствора и прибавьте к нему несколько капель разбавленной серной кислоты. В другое колено прибора предварительно налейте 1 мл известковой или баритовой воды. Быстро закройте пробирку пробкой. Выделяющаяся в первом колене двуокись углерода, соприкасаясь с известковой или баритовой водой, образует белый осадок или муть ($CaCO_3$ или $BaCO_3$).

Как показывает опыт, этот прибор, предложенный В. В. Васильевым и Н. Е. Муратовой, можно успешно применять для обнаружения и других газов, выделяющихся в процессе химических реакций. Для этой же цели можно пользоваться прибором, показанным на рис. 28. Прибор изготовляется из стеклянной трубки диаметром около 7 мм. Разложение карбонатов кислотами протекает по реакции:

$$MgCO_3 + 2H^+ \longrightarrow Mg^{2+} + H_2O + \mathbf{CO_2}\uparrow$$

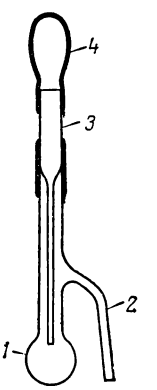


Рис. 28. Прибор для обнаружения газов:
1—шарик для исследуемого вещества; *2*—отводная трубка; *3*—пипетка для кислоты; *4*—резиновый колпачок.

При взаимодействии выделяющейся при этом двуокиси углерода с баритовой или известковой водой происходит образование малорастворимых карбонатов бария или кальция и растворы мутнеют:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow \downarrow\mathbf{BaCO_3} + H_2O$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить в растворе при $pH < 7$, кислотность раствора должна соответствовать умеренно концентрированным растворам уксусной кислоты. Разложение малорастворимых карбонатов проводят в еще более кислой среде.

2. Природные карбонаты (например, доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ и магнезит $MgCO_3$) с трудом разлагаются минеральными кислотами; реакции протекают быстрее, если действовать кислотой на тонко измельченные минералы.

3. Нагревание способствует этой реакции. Следует, однако, отметить, что многие карбонаты взаимодействуют с кислотами столь энергично, что нагревание не требуется.

4. Продолжительное соприкосновение газа с известковой или баритовой водой, после того как явственно наблюдается образование осадка, не рекомендуется, так как избыток двуокиси углерода приводит к превращению карбонатов в легкорастворимые в воде бикарбонаты (гидрокарбонаты):

$$BaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftarrows Ba^{2+} + 2HCO_3^-$$

5. Сульфиты и тиосульфаты, разлагающиеся в аналогичных условиях с образованием двуокиси серы, мешают этой реакции. Поэтому они должны быть предварительно окислены.

§ 8. Обнаружение CO_3^{2-}-ионов в присутствии SO_3^{2-}- и $S_2O_3^{2-}$-ионов

К исследуемому раствору, помещенному в прибор, показанный на рис. 27, прибавьте серную кислоту и несколько капель раствора $K_2Cr_2O_7$ или $KMnO_4$. При этом сульфиты и тиосульфаты окисляются в сульфаты.

Карбонаты разлагаются с выделением CO_2, которая поглощается баритовой водой (см. § 7).

Проведению реакции мешают оксалаты, так как в условиях опыта они окисляются перманганатом или бихроматом с образованием CO_2.

§ 9. Обнаружение PO_4^{3-}-ионов

Свойства фосфатов. Ортофосфорная кислота — трехосновная кислота; она образует три ряда солей: средние соли — фосфаты и два ряда кислых солей — гидрофосфаты и дигидрофосфаты. Водные растворы фосфатов и гидрофосфатов щелочных металлов обладают щелочной реакцией, а дигидрофосфатов — кислой. Приводимые уравнения и константы равновесия подтверждают это:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_1 = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_2 = 2{,}0 \cdot 10^{-7}$$

$$H_2PO_4^- + HOH \rightleftarrows H_3PO_4 + OH^- \qquad K_{2a} = 0{,}91 \cdot 10^{-12}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_3 = 3{,}6 \cdot 10^{-13}$$

$$HPO_4^{2-} + HOH \rightleftarrows H_2PO_4^- + OH^- \qquad K_{3a} = 5{,}0 \cdot 10^{-8}$$

$$PO_4^{3-} + HOH \rightleftarrows HPO_4^{2-} + OH^- \qquad K_4 = 2{,}78 \cdot 10^{-2}$$

Это означает, что ортофосфорная кислота электролитически диссоциирует по типу кислоты — реакция ее водного раствора сильнокислая. Образующиеся в процессе электролитической диссоциации фосфорной кислоты дигидро- и гидрофосфат-ионы способны реагировать как по типу кислот, так и по типу оснований; фосфат-ионы реагируют с водой как основания. Реакция водного раствора NaH_2PO_4 — кислая, Na_2HPO_4 — щелочная и Na_3PO_4 — сильнощелочная.

Большинство фосфатов в воде нерастворимо. Это обстоятельство сильно усложняет обычный ход анализа катионов в присутствии PO_4^{3-}. Поэтому для анализа смеси катионов в присутствии PO_4^{3-} применяют специальные методы (см. гл. VI, § 22). *Растворимы в воде фосфаты, гидро- и дигидрофосфаты щелочных металлов и аммония, а также дигидрофосфаты многих металлов.* Остальные фосфаты растворимы (кроме фосфатов и гидрофосфатов циркония и висмута) в минеральных кислотах. Нерастворимы в уксусной кислоте $Zr(HPO_4)_2$, $BiPO_4$, $AlPO_4$, $FePO_4$, $CrPO_4$.

Соли фосфорной кислоты большей частью бесцветны или окрашены в желтый цвет, соли окрашенных катионов имеют различные цвета.

Реакция с солями железа(III). Растворы солей железа(III) образуют с фосфат-ионами нерастворимый в уксусной кислоте желтовато-белый осадок фосфата железа $FePO_4$ (см. гл. VI, § 2).

Более эффектной реакцией является взаимодействие PO_4^{3-} с роданидом железа, сопровождающееся не только образованием осадка фосфата железа, но и обесцвечиванием кроваво-красной окраски раствора $Fe(SCN)_3$:

$$PO_4^{3-} + Fe(SCN)_3 \longrightarrow \downarrow\mathbf{FePO_4} + 3SCN^-$$

Реакция с магнезиальной смесью. Магнезиальная смесь ($NH_4Cl + NH_3 + MgCl_2$) с фосфатами образует белый кристаллический осадок $MgNH_4PO_4$ (см. гл. IV, § 11). Реакции мешают AsO_4^{3-}, SiO_3^{2-}, F^-, $C_2O_4^{2-}$, VO_3^-.

Реакция с молибдатом аммония. Поместите несколько капель исследуемого раствора в маленький тигель или в фарфоровую чашку, прибавьте 2—3 капли концентрированной HNO_3 и выпарьте смесь под тягой досуха. При этом из нее удаляется HCl, мешающий открытию фосфатов при помощи молибдата аммония. В отсутствие HCl (и восстановителей) операцию выпаривания с азотной кислотой опускают. К сухому остатку прибавьте 2—3 капли концентрированной HNO_3, 2—3 капли раствора NH_4NO_3 и 5—6 капель азотнокислого раствора $(NH_4)_2MoO_4$. Смесь нагрейте. В присутствии PO_4^{3-} уже на холоду появляется желтый осадок фосфоромолибдата аммония $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2H_2O$:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \downarrow\mathbf{(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2H_2O} + 21NH_4NO_3 + 10H_2O$$

или $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$, т. е. аммониевая соль фосфорномолибденовой кислоты $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$.

Фосфоромолибдат аммония легко растворяется в водном растворе аммиака:

$$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2H_2O + 24NH_3 \longrightarrow (NH_4)_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 14H_2O$$

Условия проведения реакции. 1. Реакцию следует проводить в растворе, кислотность которого соответствует концентрированным растворам азотной кислоты (pH < 1).

2. Нагревание ускоряет образование осадка.

3. Нитрат аммония и избыток молибдата способствуют выделению осадка.

4. Арсенат-ионы, дающие аналогичную реакцию при нагревании с молибдатом аммония, должны быть предварительно отделены. При кипячении азотнокислого раствора осадок может получиться и за счет

AsO_3^{3-}, окисляющегося азотной кислотой до AsO_4^{3-}. Если реакцию проводят на холоду, то AsO_4^{3-} можно не отделять.

В присутствии тартратов и оксалатов AsO_4^{3-} не реагирует с молибдатом аммония (см. ниже).

5. Некоторые соединения (например, соли рубидия) ускоряют процесс образования осадка фосфоромолибдата аммония, причем в присутствии таких соединений реакция идет даже в очень разбавленных растворах фосфатов.

6. Восстановители и HCl мешают реакции, так как восстанавливают MoO_4^{2-} до молибденовой сини.

Реакция с молибдатом аммония и бензидином. Поместите в пробирку 2—3 капли раствора фосфата натрия, 1—2 капли концентрированной HNO_3, 2—3 капли винной кислоты, 12 капель азотнокислого раствора $(NH_4)_2MoO_4$ и 5 капель раствора ацетата натрия. При этом образуется фосфорномолибденовая кислота. К полученному раствору прибавьте водный раствор аммиака до нейтральной реакции и 2—3 капли уксуснокислого раствора бензидина. В присутствии PO_4^{3-} появится синее окрашивание.

Реакции мешают восстановители и некоторые окислители, поэтому их удаляют предварительным кипячением и выпариванием раствора с 2—3 каплями концентрированной HNO_3.

Реакцию можно провести также капельным методом. На фильтровальную бумагу поместите каплю исследуемого раствора и каплю азотнокислого раствора $(NH_4)_2MoO_4$, содержащего винную или щавелевую кислоту. Бумагу слегка нагрейте над электрической плиткой. Затем прибавьте 1—2 капли уксуснокислого раствора бензидина и внесите бумагу в пары аммиака для нейтрализации кислоты. В присутствии PO_4^{3-} появляется синее пятно.

Фосфорномолибденовая кислота $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ и ее соли [например, $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2H_2O$] являются сильными окислителями. Они окисляют многие неорганические и органические соединения, которые не окисляются свободной молибденовой кислотой. Например, бензидин не окисляется молибденовой кислотой, но легко окисляется фосфорномолибденовой кислотой и фосфоромолибдатом аммония в уксуснокислой среде. При этом образуются два окрашенных в интенсивно синий цвет химических соединения: бензидиновая синь — продукт окисления бензидина и молибденовая синь — продукт восстановления молибденовой кислоты.

Мышьяково-, германо- и кремнемолибденовая кислоты — $H_7[As(Mo_2O_7)_6]$, $H_8[Ge(Mo_2O_7)_6]$ и $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$, а также их соли вступают с бензидином в подобную реакцию. Однако при определенных условиях проведения реакции можно открыть фосфат-ионы в присутствии анионов мышьяковой, германиевой и кремневой кислот. Для этой цели к испытуемому раствору прибавляют винную кислоту (или сегнетову соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), которая препятствует образованию мышьяково-, германиево- и кремнемолибденовой кислот.

Реакция фосфат-ионов с молибдатом аммония и бензидином очень чувствительна; при помощи этой реакции можно открыть ничтожные количества PO_4^{3-}.

Открываемый минимум — 0,05 мкг; предельная концентрация — $1 : 1 \cdot 10^6$; предельное разбавление — 1 000 000.

Условия проведения реакции. 1. При осаждении фосфоромолибдата аммония pH среды должен быть значительно меньше 7; перед добавлением бензидина свободную кислоту нейтрализуют аммиаком.

2. Реакцию проводят на холоду во избежание образования мышьяковомолибденовой соли.

3. Добавление в анализируемый раствор винной кислоты или гидротартрата натрия препятствует образованию мышьяково-, германиево- и кремнемолибденовой кислот.

4. Рекомендуется в раствор перед добавлением бензидина приливать раствор ацетата натрия.

5. Интенсивность появляющегося синего окрашивания зависит от содержания фосфорной кислоты, поэтому слишком разбавленные растворы предварительно концентрируют выпариванием.

6. Указанную реакцию нельзя проводить в присутствии реагентов, восстанавливающих молибденовую кислоту до молибденовой сини. Этой реакции мешают также некоторые окислители (H_2O_2).

7. В присутствии избытка молибдата аммония образование фосфоромолибдата аммония проходит лучше.

8. Оксалаты и фториды, образующие устойчивые комплексные соединения с молибденом, мешают полному осаждению фосфатов в виде фосфорномолибденовой кислоты.

Вредное влияние оксалатов может быть устранено окислением их перманганатом в кислой среде, а помехи, вызываемые фторидами, устраняются добавлением бериллиевых солей. При этом происходит демаскировка молибдат-ионов благодаря образованию более прочного комплексного иона $[BeF_4]^{2-}$:

$$2[MoO_3F_2]^{2-} + Be^{2+} + 2H_2O \longrightarrow 2MoO_4^{2-} + [BeF_4]^{2-} + 4H^+$$

§ 10. Обнаружение CrO_4^{2-}-ионов

Свойства хроматов. По своим свойствам хроматы, бихроматы и хромовая кислота являются сильными окислителями:

$$CrO_4^{2-} + 3e^- + 8H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

При восстановлении хроматов и бихроматов желтая окраска хроматов или оранжевая окраска бихроматов переходит в зеленую или фиолетовую, обусловленную Cr^{3+}.

Окислительный потенциал хроматов и бихроматов, реагирующих согласно приведенным схемам, очень сильно зависит от степени кислотности раствора:

$$E = E^0_{CrO_4^{2-}/Cr^{3+}} = E^0 + \frac{0{,}059}{3} \lg \frac{[CrO_4^{2-}][H^+]^8}{[Cr^{3+}]}$$

$$E = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = E^0 + \frac{0{,}059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

Поэтому реакции окисления хроматами и бихроматами лучше протекают в сильнокислой среде. Хроматы и бихроматы окисляют Fe^{2+} до Fe^{3+}; Sn^{2+} до H_2SnO_3; AsO_3^{3-} до AsO_4^{3-}; SO_3^{2-} до SO_4^{2-}; I^- до I_2; S^{2-} до S; $C_2O_4^{2-}$ до CO_2; CN^- до CNO^-; SCN^- до CO_2 и SO_4^{2-}; $[Fe(CN)_6]^{4-}$ до $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и т. д.

Особое положение занимает реакция бихромат-ионов с хлорид-ионами, окисляющимися в кислой среде *при нагревании* до хлора:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3Cl_2\uparrow + 7H_2O$$

Как только прекращается нагревание смеси $K_2Cr_2O_7 + HCl$, немедленно прекращается выделение газообразного хлора. Это объясняется тем, что нормальный окислительный потенциал системы

$Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ $\left(E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 1{,}36В\right)$ лишь незначительно превышает нормальный окислительный потенциал системы $Cl_2/2Cl^-$ $\left(E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1{,}358В\right)$.

Хромовую смесь (смесь концентрированной $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$) применяют в лабораторных условиях для очистки и обезжиривания стеклянной посуды.

Анион хромовой кислоты окрашен в желтый цвет, анион двухромовой кислоты — в оранжевый, и поэтому все хроматы и бихроматы окрашены соответственно в желтый или красный цвет.

Со многими реакциями хроматов и бихроматов мы уже познакомились при изучении реакций катионов (см. гл. VIII, § 6).

CrO_4^{2-} образует осадки с Ba^{2+}, Ag^+, Pb^{2+}, Bi^{3+}, $[Hg_2]^{2+}$, Hg^{2+}.

Для открытия CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$ рекомендуется использовать следующие реакции: образование красно-бурого осадка Ag_2CrO_4 (см. гл. VIII, § 3); образование желтого осадка $PbCrO_4$ (гл. VIII, § 5); образование желтого осадка $BaCrO_4$ (гл. V, § 5); образование перекиси хрома CrO_5

Образование перекиси хрома CrO_5. Если испытуемый раствор окрашен в желтый или оранжевый цвет, то это указывает на присутствие хроматов или бихроматов. Если раствор не окрашен в желтый или оранжевый цвет, то это практически означает, что хроматов или бихроматов в исследуемом растворе нет. Однако окончательное решение выносят после проведения следующей реакции.

К нейтральному или щелочному раствору прибавьте несколько капель перекиси водорода и 0,5 мл амилового спирта (или смеси амилового спирта и амилового эфира). Смесь тщательно перемешайте и немедленно прилейте до кислой реакции H_2SO_4 и сразу взболтайте. При наличии в исходном растворе хроматов или бихроматов спиртоэфирный раствор окрашивается в интенсивно синий цвет вследствие образования перекиси хрома CrO_5, извлекаемой органическим растворителем.

Условия проведения реакции образования CrO_5.

1. Реакцию проводят при $pH < 1$.

2. CrO_5 очень неустойчива и поэтому в отсутствие органических растворителей (эфир и др.) быстро разлагается. При этом синяя окраска мгновенно исчезает.

3. Сильные восстановители, способные восстанавливать $Cr_2O_7^{2-}$, и сильные окислители, окисляющие H_2O_2 в кислом растворе, должны отсутствовать.

4. Интенсивно окрашенные вещества, маскирующие синий цвет перекиси хрома, мешают наблюдению.

Реакция с дифенилкарбазидом. Сильнокислые растворы бихроматов реагируют с 1—2 каплями дифенилкарбазида с образованием фиолетового окрашивания.

Реакция очень чувствительна. Она дает возможность обнаруживать даже следы $Cr_2O_7^{2-}$. Открываемый минимум — 0,25 мкг, предельная концентрация — $1:2\cdot10^5$; предельное разбавление — 200 000.

Обнаружение бихроматов в присутствии хроматов. Нейтральные растворы хроматов не реагируют с иодидом калия. Окисление иодидов наблюдается лишь в кислой среде. Растворы бихроматов вследствие гидролиза обладают кислой реакцией:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

Благодаря наличию в растворах бихроматов свободных ионов водорода они реагируют с иодидами. Реакция объясняется сильным

окислительным характером бихроматов и сопровождается выделением элементного иода:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

Еще эффектней протекает реакция окисления — восстановления между иодидом и иодатом, обусловливаемая наличием свободных ионов водорода в растворе бихромата:

$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \longrightarrow \downarrow 3I_2 + 3H_2O$$

Как видно из уравнения реакции, указанное взаимодействие сопровождается еще более обильным выделением элементного иода, обнаруживаемого по посинению крахмала.

Поэтому если исследуемый хромат не реагирует с иодидом или со смесью иодида с иодатом, то это означает, что хромат свободен от примесей бихромата. Если же наблюдается выделение элементного иода, то это свидетельствует о загрязнении хромата бихроматом.

§ 11. Сбнаружение AsO_3^{3-}-ионов

Свойства арсенитов. Большинство солей мышьяковистой кислоты (арсенитов) является производными метамышьяковистой кислоты $HAsO_2$.

По своим свойствам арсениты и сама мышьяковистая кислота являются восстановителями:

$$AsO_3^{3-} - 2e^- + H_2O \longrightarrow AsO_4^{3-} + 2H^+$$

Большинство солей мышьяковистой кислоты нерастворимо в воде; растворимы соли щелочных металлов, аммония и магния (отличие от арсенатов).

Анион мышьяковистой кислоты бесцветен; ее соли, образованные с неокрашенными катионами, бесцветны или окрашены в желтый цвет.

Реакции обнаружения AsO_3^{3-} подробно описаны выше (см. гл. VII, § 7).

§ 12. Обнаружение AsO_4^{3-}-ионов

Свойства арсенатов. Арсенаты и гидроарсенаты щелочных металлов в водных растворах имеют щелочную реакцию. Арсенаты щелочных металлов и аммония растворимы в воде, соли всех остальных металлов (в том числе и магния) нерастворимы.

Анион мышьяковой кислоты бесцветен, но некоторые ее соли окрашены.

Мышьяковая кислота обладает окислительными свойствами:

$$H_3AsO_4 + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow H_3AsO_3 + H_2O$$

$$H_3AsO_4 + 8e^- + 8H^+ \longrightarrow AsH_3\uparrow + 4H_2O$$

Она окисляет сероводород, сернистую и иодистоводородную кислоты, некоторые металлы и т. п.

Реакции обнаружения AsO_4^{3-} описаны подробно ранее (см. гл. VII, § 8).

§ 13. Обнаружение BO_2^-- и BO_3^{3-}-ионов

Свойства боратов. Водные растворы боратов калия и натрия имеют щелочную реакцию, так как борная кислота является слабой кислотой и ее соли гидролизуются.

Очень важным свойством борной кислоты является ее способность образовывать комплексные кислоты с глицерином и маннитом: $H[BO_2[C_3H_5(OH)_3]_2]$; $H[BO_2[C_6H_8(OH)_6]_2]$. Комплексные борные кислоты являются более сильными электролитами, чем сама H_3BO_3. Эта особенность комплексных борных кислот широко используется в количественном анализе.

Соли борной кислоты — бораты — являются производными не ортоборной кислоты H_3BO_3, а мета- и тетраборной кислот HBO_2 и $H_2B_4O_7$, связанных друг с другом взаимными переходами:

$$H_2B_4O_7 + 5H_2O \rightleftarrows 4H_3BO_3 \rightleftarrows 4HBO_3 + 4H_2O$$

Большинство боратов нерастворимо в воде, за исключением растворимых боратов щелочных металлов и аммония.

Анион борной кислоты бесцветен; соли ее, образованные неокрашенными катионами, тоже бесцветны.

Реакция борной кислоты со спиртами. Реакцию выполняют в фарфоровом тигле или чашке. Для реакции берут сухое вещество, а если для анализа дан раствор, то его предварительно выпаривают досуха. К сухому испытуемому веществу приливают немного спирта и концентрированной серной кислоты, смесь перемешивают стеклянной палочкой и поджигают. При наличии BO_3^{3-} пламя окрашивается в зеленый цвет. Бораты и борная кислота в сернокислой среде со спиртами образуют эфиры борной кислоты:

$$3C_2H_5OH + H_3BO_3 \longrightarrow (C_2H_5O)_3B + 3H_2O$$

Эфиры борной кислоты летучи, окрашивают бесцветное пламя горелки в характерный зеленый цвет.

Эту реакцию можно выполнять и следующим образом. Приготовленную смесь борной кислоты (или буры) с серной кислотой осторожно выпарьте до кашицеобразного состояния, охладите, смочите спиртом или глицерином, а затем немного полученной массы в ушке платиновой проволоки внесите в пламя горелки. При этом пламя окрашивается в ярко-зеленый цвет.

Реакция окрашивания пламени. Многие соединения бора нелетучи, для переведения в летучие соединения их смешивают с порошком фторида кальция и обрабатывают серной кислотой. Образуется легколетучее соединение BF_3:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2F_2$$
$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2B_4O_7 \quad (H_2O + 2B_2O_3)$$
$$B_2O_3 + 3H_2F_2 \longrightarrow \mathbf{2BF_3\uparrow} + 3H_2O$$

Фторид бора окрашивает бесцветное пламя в зеленый цвет.

Сухое испытуемое вещество смешайте в тигле с порошкообразным фторидом кальция; смесь смочите несколькими каплями серной кислоты. Часть образовавшейся массы поднесите на стеклянной палочке к бесцветному пламени горелки и наблюдайте за появлением зеленой окраски. Соли бария и меди также окрашивают пламя в зеленый цвет, если палочку внести в пламя горелки. Но фторид бора настолько летуч,

что уже достаточно поднести палочку к пламени горелки, чтобы пламя окрасилось в зеленый цвет; соли бария и меди не столь летучи и в этих условиях пламени не окрашивают.

Реакция с кремнийорганическими соединениями. Небольшое количество сухого испытуемого вещества (или остаток после выпаривания испытуемого раствора досуха) поместите в пробирку с отводной трубкой, подкислите серной кислотой, прибавьте 5 капель этилового эфира ортокремневой кислоты или ее полимеров (например, этоксиполисилоксана) и нагрейте. Выделяющиеся из трубки пары подожгите; пламя окрашивается в зеленый цвет. Чувствительность реакции сильно повышается при продувании воздуха через анализируемую смесь.

Реакция основана на взаимодействии борной кислоты и ее солей с метиловым или этиловым эфиром ортокремневой кислоты или этоксиполисилоксанами:

$$4B(OH)_3 + 3(C_2H_5O)_4Si \longrightarrow 4(C_2H_5O)_3B + 3H_2O + 3H_2SiO_3$$

$$2(C_2H_5O)_3B + 18O_2 \xrightarrow{t} 12CO_2 + B_2O_3 + 15H_2O$$

Приведенная реакция, пригодная для открытия малых количеств борной кислоты и ее солей, обладает некоторыми преимуществами по сравнению с другими качественными реакциями на BO_3^{3-}, например: не требуется прибавления концентрированной серной кислоты и спирта; реакция применима в присутствии фторидов, затрудняющих открытие BO_3^{3-} другими методами; не требуется сложной аппаратуры; реакция проста в выполнении.

Другие реакции на борную кислоту. Свободная борная кислота дает интенсивное буро-красное окрашивание с раствором куркумы. В присутствии борной кислоты сернокислый раствор ализарина S, окрашенного в желтый цвет, меняет окраску и приобретает красный цвет; сернокислый раствор пурпурина меняет оранжевую окраску на винно-красную; сернокислый раствор хинализарина меняет фиолетовую окраску на синюю, а хромотроп 2B — синюю — на зелено-голубую и т. д.

§ 14. Обнаружение SiO_3^{2-}-ионов

Свойства силикатов. Большинство силикатов в воде нерастворимо. *Растворимыми являются только соли щелочных металлов,* которые в водных растворах имеют щелочную реакцию.

Гидролитическое расщепление силикатов сопровождается образованием золей поликремневых кислот, в частности диметакремневой кислоты $H_2Si_2O_5$. Гидролиз силиката натрия тормозится образующейся в процессе реакции свободной щелочью. Для усиления гидролиза прибавляют кислоту и хлорид аммония, реагирующие с гидроокисью натрия и способствующие осаждению кремневой кислоты.

В 0,1 н. водном растворе метасиликат натрия гидролизуется на 28%.

Встречаются силикаты, разлагаемые и не разлагаемые хлористоводородной, серной и азотной кислотами. Чтобы выделить кремневую кислоту из неразлагаемых кислотами силикатов, их переводят в растворимое состояние сплавлением с Na_2CO_3 или растворяют, обрабатывая фтористоводородной кислотой. Силикаты, кремневые кислоты и даже кремневый ангидрид реагируют со фтористоводородной (плавиковой) кислотой с образованием кремнефтористоводородной кислоты:

$$4HF + SiO_2 \longrightarrow 2H_2O + SiF_4$$

$$2HF + SiF_4 \longrightarrow H_2SiF_6$$

При выпаривании раствора кремнефтористоводородной кислоты фторид кремния и HF улетучиваются и остается необльшое количество кремневой кислоты, получающейся в результате гидролитического разложения SiF_4.

При разложении силикатов кислотами образуется кремневая кислота. Коллоидные растворы кремневой кислоты весьма устойчивы. Прибавлением электролитов (как это обычно делается для коагуляции других коллоидов) не всегда удается вызвать осаждение кремневой кислоты.

Кремневую кислоту можно диализом выделить в чистом виде из исходного коллоидного раствора. Для этого коллоидный раствор помещают в диализатор (сосуд с дном из пергамента или пленки коллодия). Дно диализатора погружают в чистую проточную воду. При этом отмывают примеси и получают 5%-ный золь кремневой кислоты, из которого кипячением и настаиванием удается выделить гель кремневой кислоты, легко пептизируемый малыми количествами кислоты или щелочи.

При выпаривании золя в вакууме при низкой температуре получается студенистый осадок, из которого при дальнейшем выпаривании воды выделяется метакремневая кислота.

Свежеосажденный гель кремневой кислоты заметно растворим в воде, кислотах и щелочах.

В зависимости от степени дегидратации растворимость кремневой кислоты уменьшается как в кислотах, так и в щелочах. Как правило, чем более дегидратирована кремневая кислота, тем меньше ее растворимость в кислотах и щелочах.

Реакция образования кремневой кислоты. При добавлении разбавленных кислот к растворам силикатов выделяется белый студенистый осадок кремневой кислоты. Иногда осадок выпадает не сразу, а иной раз не выпадает совсем. Такое поведение кремневой кислоты зависит от условий проведения реакции. При одних условиях образуется гель, при других, оставаясь в коллоидном состоянии, кремневая кислота дает золь.

Наиболее полно протекает реакция образования осадка кремневой кислоты при добавлении к хлористоводородному раствору силикатов хлорида аммония, который способствует коагуляции H_2SiO_3.

Процесс образования кремневой кислоты объясняется гидролизом растворимого силиката, усиливающимся при добавлении NH_4Cl:

$$SiO_3^{2-} + 2HOH \rightleftarrows 2OH^- + H_2SiO_3$$

$$2NH_4^+ + 2OH^- \longrightarrow 2NH_3 + 2H_2O$$

Однако рекомендуется провести дополнительную поверочную реакцию на присутствие SiO_3^{2-}, так как ионы алюминия, олова и сурьмы при кипячении с NH_4Cl также образуют аморфные осадки гидроокисей. Для этого испытуемый раствор выпаривают досуха, остаток переносят на фильтровальную бумагу и обливают 5%-ным уксуснокислым раствором красителя метиленового голубого. После обработки холодной водой остается студенистый осадок кремневой кислоты, окрашенный метиленовым голубым в синий цвет.

Условия проведения реакции. 1. Реакцию проводят в хлористоводородной среде при добавлении 6,0 н. раствора NH_4Cl.

2. Нагревание способствует гидролизу силикатов.

3. Если требуется выделить полностью всю кремневую кислоту из раствора, рекомендуется прибавлять аммиачный раствор гидроокиси цинка $[Zn(NH_3)_6](OH)_2$. При этом образуется менее растворимый в воде, чем кремневая кислота, силикат цинка:

$$[Zn(NH_3)_6](OH)_2 + Na_2SiO_3 \longrightarrow \downarrow ZnSiO_3 + 6NH_3 + 2NaOH$$

Реакция образования фторида кремния. Небольшую тонко измельченную пробу испытуемого вещества смешайте в платиновом или свинцовом тигле с равным количеством фторида кальция, не содержащего ни силикатов, ни кремневого ангидрида. Затем к смеси добавьте концентрированной H_2SO_4 и нагрейте. В присутствии силикатов наблюдается выделение газообразного фторида кремния SiF_4.

Для обнаружения SiF_4 внесите в атмосферу выделяющегося газа в ушке платиновой проволоки каплю дистиллированной воды. В присутствии SiF_4 капля воды мутнеет вследствие гидролитического разложения фторида кремния:

$$3SiF_4 + 3H_2O \longrightarrow \downarrow H_2SiO_3 + 2H_2SiF_6$$

Рассматриваемая реакция основана на том, что при взаимодействии H_2SO_4 с CaF_2 образуется фтористоводородная кислота, при взаимодействии которой с силикатами выделяется фторид кремния:

$$MgSiO_3 + 6HF \longrightarrow SiF_4\uparrow + 3H_2O + MgF_2$$

Реакция удобна для обнаружения кремневой кислоты.

Условия проведения реакции. 1. Иногда применяют не смесь серной кислоты и фторида кальция, а химически чистую фтористоводородную кислоту, содержащую 48% HF и лишенную даже следов кремнефтористоводородной кислоты.

2. При внесении капли воды в ушке платиновой проволоки следует держать каплю на некотором расстоянии от нагретой смеси, так как при взаимодействии H_2SiO_3 с HF образовавшаяся муть исчезает.

Точно так же избыток фторида кальция (а следовательно, и HF) мешает обнаружению кремневой кислоты, так как в этом случае H_2SiO_3 вовсе не образуется в капле воды.

3. Летучие кислоты и разлагаемые кислотами анионы не мешают открытию силикатов данной реакцией.

4. Испытание следует проводить обязательно *под тягой* и с большой осторожностью, чтобы не получить ожогов фтористоводородной кислотой.

Реакция с молибдатом аммония и бензидином. Растворимые силикаты образуют с $(NH_4)_2MoO_4$ в кислом растворе кремнемолибденовую кислоту $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$, аммонийная соль которой растворяется в кислотах. Кремнемолибденовая кислота с бензидином дает синее окрашивание. Реакцию проводят так, как описано при обнаружении PO_4^{3-} (см. § 9), с той лишь разницей, что добавляют водный раствор молибдата, не содержащий азотной и винной кислот.

Реакции мешают фосфаты и арсенаты, которые образуют аналогичные соединения, поэтому они должны быть предварительно удалены.

Вредное влияние фосфатов устраняют добавлением в раствор щавелевой кислоты, которая разлагает фосфоромолибдаты и не оказывает действия на кремнемолибденовую кислоту.

§ 15. Обнаружение F^--ионов

Свойства фторидов. Водные растворы фторидов щелочных металлов имеют щелочную реакцию. *Большинство фторидов растворимо в воде, в том числе и* AgF (отличие от других галогенидов). *Нерастворимыми являются фториды щелочноземельных металлов, свинца, природные фториды алюминия.*

Нерастворимые фториды можно перевести в растворимое состояние, сплавляя их с смесью карбонатов щелочных металлов и SiO_2.

Очень характерным и важным свойством F^- является способность их к комплексованию, сопровождающемуся образованием комплексных ионов: $[SiF_6]^{2-}$, $[AlF_6]^{3-}$, $[FeF_6]^{3-}$, $[BeF_4]^{2-}$, $[ZrF_6]^{2-}$, $[BF_4]^-$, $[TiF_6]^{2-}$. Наиболее прочным является циркониевый и бериллиевый комплексы.

При работе с фторидами и фтористоводородной кислотой следует иметь в виду, что HF растворяет силикатное стекло. Поэтому с фтористоводородной кислотой необходимо работать в платиновой, свинцовой, бакелитовой посуде, в посуде из несиликатного стекла или политена.

Реакция с нитратом циркония. F^- с Zr^{IV} образует белый осадок ZrF_4, растворимый в избытке реактива с образованием комплексного иона ZrF_6^{2-}.

При добавлении к исследуемому раствору, содержащему F^-, кислого раствора красного ализаринового лака циркония мгновенно образуются $[ZrF_6]^{2-}$-ионы. При этом лак разрушается с образованием свободного красителя, окрашенного в желтый цвет. Поместите на фильтровальную бумагу, пропитанную раствором ализаринсульфоната натрия и затем соли циркония, по капле уксусной кислоты и исследуемого раствора. В присутствии F^- образуется желтое пятно. Реакция очень чувствительна и дает хорошие результаты даже с твердыми и малорастворимыми фторидами. Фосфаты, сульфаты и оксалаты мешают этой реакции. Поэтому они должны быть предварительно удалены из анализируемого раствора.

Обесцвечивание роданида железа. Если к раствору роданида железа прибавить каплю исследуемого раствора, содержащего F^-, кроваво-красное окрашивание раствора исчезнет вследствие образования прочного комплексного иона $[FeF_6]^{3-}$:

$$Fe(SCN)_3 + 6F^- \longrightarrow [FeF_6]^{3-} + 3SCN^-$$

Образование фторида кремния. Если к исследуемой сухой пробе анализируемого вещества добавить в платиновом или в свинцовом тигле равное количество двуокиси кремния и затем прилить концентрированной H_2SO_4 и нагреть, то в присутствии фторидов наблюдается выделение четырехфтористого кремния, который обнаруживается, как указано в § 14.

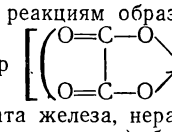
§ 16. Обнаружение $C_2O_4^{2-}$-ионов

Свойства оксалатов. Водные растворы оксалатов калия и натрия имеют нейтральную реакцию. Большинство оксалатов нерастворимо в воде. Растворимы только оксалаты щелочных металлов, аммония и магния. Оксалаты и сама щавелевая кислота являются сильными восстановителями:

$$C_2O_4^{2-} - 2e^- \longrightarrow 2CO_2$$

При нагревании происходит термическое разложение оксалатов:

$$CaC_2O_4 \xrightarrow{t} CaO + CO\uparrow + CO_2\uparrow$$

Оксалаты весьма склонны к реакциям образования со многими элементами внутрикомплексных анионов, например  . Этим объясняется растворение в щавелевой кислоте фосфата железа, нерастворимого в уксусной кислоте.

Анион щавелевой кислоты (оксалат-ион) бесцветен; соли этой кислоты, образованные неокрашенными катионами, тоже бесцветны.

Реакция с перманганатом калия. $KMnO_4$ окисляет оксалаты с образованием CO_2, который можно обнаружить при помощи баритовой воды (см. § 7):

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 10CO_2\uparrow + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

При этом перманганат обесцвечивается. Реакцию проводят в сернокислой среде при нагревании. Если в растворе с оксалат-ионом одновременно присутствуют карбонат-ионы, то раствор сначала подкисляют и нагревают. При этом удаляется CO_2, образующийся при подкислении раствора. Затем прибавляют $KMnO_4$ и снова наблюдают выделение CO_2. Образование CO_2 и обесцвечивание раствора служат доказательством присутствия оксалатов в анализируемом растворе (отличие $CaCO_3$ от CaC_2O_4).

Реакция с α-нафтиламином в присутствии солей меди. Поместите на фарфоровую пластинку 1 каплю исследуемого раствора и 1 каплю раствора медно-α-нафтиламинового комплекса, приготавливаемого сливанием равных объемов насыщенного раствора α-нафтиламина и 0,05 *М* раствора ацетата меди. В присутствии оксалатов выпадает желтый осадок.

Реакция с медно-толуидиновым комплексом. Поместите в пробирку несколько капель испытуемого раствора и несколько капель раствора медно-толуидинового комплекса, который приготавливают перед употреблением, сливая равные объемы насыщенного раствора *п*-толуидина с 0,07 *М* раствором ацетата меди. В присутствии оксалатов выделяется зеленый осадок состава $[Cu(CH_3C_6H_4NH_2)_x]C_2O_4$. Реакции мешают ионы, реагирующие с Cu^{2+}. Поэтому их предварительно отделяют.

Реакция с ацетатом меди и уксуснокислым раствором бензидина. Поместите на фильтровальную бумагу по 1 капле насыщенного уксуснокислого раствора бензидина, исследуемого раствора и 0,1 н. раствора ацетата меди. В присутствии оксалатов тотчас же образуется коричневое пятно, вызываемое образованием $Cu[C_{12}H_8(NH_2)_2]_xC_2O_4$.

Выполнению реакции мешают окислители, окисляющие бензидин, и анионы, образующие малорастворимые соединения с ионами меди. Для обнаружения $C_2O_4^{2-}$ (в присутствии мешающих анионов) его осаждают солями кальция в уксуснокислой среде. Осадок промывают водой и действуют на него последовательно 1—2 каплями уксуснокислого раствора бензидина и ацетата меди. В присутствии оксалат-ионов осадок постепенно окрашивается в коричневый цвет. Нагревание на водяной бане способствует реакции. Реакцию можно проводить и на бумаге.

Предлагаемая реакция на оксалаты достаточно чувствительна, позволяет открывать оксалат-ионы в присутствии других органических кислот, а также в малорастворимых веществах, например в оксалате кальция.

§ 17. Обнаружение VO_3^--ионов

Свойства ванадатов. Водные растворы ванадатов калия и натрия бесцветны и имеют щелочную реакцию. *Растворимы только ванадаты щелочных металлов; большая часть остальных солей нерастворима в воде.* При подкислении водные растворы ванадатов окрашиваются в оранжево-желтый цвет вследствие образования поливанадиевых кислот ($H_2V_2O_7$, $H_2V_3O_9$, $H_2V_4O_{11}$, $H_4V_6O_{17}$ и др.).

Ванадаты являются производными метаванадиевой кислоты HVO_3, являющейся слабой кислотой и проявляющей ясно выраженные амфотерные свойства:

$$\underset{\text{кислота}}{HVO_3} + OH^- \rightleftarrows H_2O + VO_3^-$$

$$\underset{\text{основание}}{VO_2(OH)} + H^+ \rightleftarrows VO_2^+ + H_2O$$

Поэтому в щелочных растворах превалируют анионы VO_3^-, а в кислых — катионы VO_2^+.

В сильнокислых растворах преобладают VO^{3+}-ионы:

$$VO_2^+ + 2H^+ \rightleftarrows VO^{3+} + H_2O$$

которые обладают сильными окислительными свойствами.

При действии таких восстановителей, как SO_3^{2-}, Sn^{2+}, Fe^{2+} и т. п., в кислой среде V^V восстанавливается до V^{IV}. Сильные восстановители (Mg, Zn, Al) восстанавливают V^V до V^{III} и V^{II}.

Сильные окислители в свою очередь окисляют соединения ванадия низших степеней окисления в высшие.

Поэтому растворы ванадатов применяются в титриметрическом анализе для определения многих восстановителей (см. книга 2, гл. III, § 45).

Приводим примеры реакций окисления — восстановления, протекающих с соединениями ванадия:

$$2VO_3^- + Sn^{2+} + 6Cl^- + 8H^+ \rightleftarrows V_2O_2^{4+} + SnCl_6^{2-} + 4H_2O \quad (а)$$

$$Sn^{2+} - 2e^- + 6Cl^- \rightleftarrows SnCl_6^{2-} \quad | 1$$

$$2VO_3^- + 2e^- + 8H^+ \rightleftarrows V_2O_2^{4+} + 4H_2O \quad | 1$$

$$3VO_3^- + 2Al + 12H^+ \rightleftarrows 3VO^+ + 2Al^{3+} + 6H_2O \quad (б)$$

$$Al - 3e^- \rightleftarrows Al^{3+} \quad | 2$$

$$VO_3^- + 2e^- + 4H^+ \rightleftarrows VO^+ + 2H_2O \quad | 3$$

$$3VO^{2+} + Al \rightleftarrows 3VO^+ + Al^{3+} \quad (в)$$

$$Al - 3e^- \rightleftarrows Al^{3+} \quad | 1$$

$$VO^{2+} + e^- \rightleftarrows VO^+ \quad | 3$$

$$3VO^+ + Al + 6H^+ \rightleftarrows 3V^{2+} + Al^{3+} + 3H_2O \quad (г)$$

$$Al - 3e^- \longrightarrow Al^{3+} \quad | 1$$

$$VO^+ + e^- + 2H^+ \rightleftarrows V^{2+} + H_2O \quad | 3$$

Ионы ванадия различной степени окисления отличаются различной окраской: VO_3^- — бесцветный, VO^{2+} — светло-синий, $V_2O_2^{4+}$ — синий, V^{3+} — зеленый, V^{2+} — фиолетовый.

Соединения V^V и V^{IV} применяют в количественном анализе.

Вследствие наличия такого большого числа разнообразных ионов соединения ванадия количественно не осаждаются ни в одной аналитической группе катионов, и поэтому рассматриваются нами в группе анионов.

Образование ванадата аммония. VO_3^- при нагревании с твердым NH_4Cl образует белый кристаллический осадок NH_4VO_3, растворимый в NaOH, HCl, HNO_3, концентрированной H_2SO_4

$$VO_3^- + NH_4Cl \longrightarrow \downarrow \mathbf{NH_4VO_3} + Cl^-$$

Реакция образования ванадата аммония NH_4VO_3, *являющегося нерастворимым соединением, характерна для* VO_3^-.

Действие перекиси водорода. Смешайте на фарфоровой пластинке каплю анализируемого раствора с каплей H_2SO_4 и спустя немного времени прибавьте к смеси каплю H_2O_2. В присутствии VO_3^- вследствие образования надванадиевой кислоты появляется красно-розовая окраска:

$$2VO_3^- + 2H_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HVO_4 + SO_4^{2-} + 2H_2O$$

Следует избегать избытка H_2O_2, так как образуемая надванадиевая кислота превращается в желтую ортонадванадиевую кислоту $VO_2(OH)_3$.

Реакции мещают MoO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, Fe^{3+}, Ti^{IV} и некоторые другие ионы.

Реакция с 8-оксихинолином. Поместите в пробирку несколько капель исследуемого раствора, каплю уксусной кислоты, 5—6 капель 2,5%-ного уксуснокислого раствора 8-оксихинолина и равный объем изоамилового спирта. Перемешайте содержимое пробирки. В присутствии VO_3^- слой изоамилового спирта окрашивается в темно-красный цвет.

Реакция основана на образовании желтого осадка оксихинолята тетраванадиевой кислоты $C_9H_6N(OH)\cdot H_2V_4O_{11}$, которая при экстракции многими органическими растворителями окрашивает их в темно-красный цвет.

Реакции мешают MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, если их концентрация намного превышает концентрацию VO_3^--ионов.

Действие H_2S и $(NH_4)_2S$. В кислом растворе H_2S не осаждает сульфида ванадия, а, подобно другим восстановителям (SO_2, $H_2C_2O_4$ и т. д.), восстанавливает ванадиевую кислоту до диванадил-ионов $V_2O_2^{4+}$ (раствор окрашивается в синий цвет):

$$2HVO_3 + H_2S + 4H^+ \rightleftarrows V_2O_2^{4+} + \downarrow S + 4H_2O$$

Ванадий склонен соосаждаться с катионами IV и V аналитических групп, вольфрамом и молибденом при осаждении их из кислого раствора сероводородом. Сульфид аммония не осаждает ванадия вследствие образования тиосоли вишнево-красного цвета, разлагаемой кислотой (причем выпадает бурый осадок V_2S_5):

$$2VO_3^- + 6(NH_4)_2S \longrightarrow 2NH_4VS_3 + 10NH_3 + 2OH^- + 4H_2O$$
$$2NH_4VS_3 + H_2SO_4 \longrightarrow \downarrow V_2S_5 + H_2S + (NH_4)_2SO_4$$

§ 18. Обнаружение MoO_4^{2-}-ионов

Свойства молибдатов. Водные растворы молибдатов калия и натрия бесцветны и имеют щелочную реакцию. *Растворимы только молибдаты щелочных металлов, аммония и магния*; остальные соли нерастворимы в воде, $PbMoO_4$ нерастворим в разбавленной уксусной кислоте.

Молибдаты являются производными молибденовой кислоты H_2MoO_4, осаждаемой из концентрированных растворов своих солей при действии разбавленных минеральных кислот. H_2MoO_4 является амфотерным соединением. Она растворяется в щелочах, в неорганических и органических кислотах:

$$\underset{\text{основание}}{MoO_2^{2+} + 2OH^-} \overset{H^+}{\rightleftarrows} H_2MoO_4 \overset{OH^-}{\rightleftarrows} \underset{\text{кислота}}{2H^+ + MoO_4^{2-}}$$

При действии восстановителей (Zn, Sn^{2+}, Fe^{2+} и др.) в кислой среде Mo^{VI} восстанавливается до соединений низшей степени окисления, окрашенных в различные цвета:

MoO_4^{2-} — бесцветный;
$MoO_3\cdot Mo_2O_5\cdot nH_2O$ — молибденовая синь;
Mo^{IV} — темно-сине-фиолетовый;
Mo^{III} и Mo^{II} — буро-черные.

Реакция с фосфатами. MoO_4^{2-} в присутствии PO_4^{3-} в азотнокислой среде образуют желтый кристаллический осадок фосфоромолибдата

аммония $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2H_2O$ — соль фосфорномолибденовой кислоты $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$:

$$12(NH_4)_2MoO_4 + Na_2HPO_4 + 23HNO_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \downarrow\mathbf{(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]} + 2NaNO_3 + 10H_2O + 21NH_4NO_3$$

Фосфорномолибденовая кислота обладает более выраженными окислительными свойствами по сравнению с молибденовой кислотой. Например, она окисляет Ce^{3+} (специфическая реакция), медь(I) в очень прочном комплексе $[Cu(CN)_4]^{3-}$ и др.

Реакции с другими анионами. С растворимыми силикатами в кислом растворе MoO_4^{2-} образует кремнемолибденовую кислоту (см. § 14), а с AsO_4^{3-} — арсеномолибдаты (см. гл. VII, § 8).

Восстановление до молибденовой сини. Анионы молибденовой кислоты восстанавливаются до молибденовой сини многими восстановителями.

Восстановление Mo^{VI} до Mo^{V}. При действии $SnCl_2$ на растворы, содержащие MoO_4^{2-}, происходит восстановление Mo^{VI} до Mo^{V}, образующего с KSCN окрашенное в красный цвет комплексное соединение, по-видимому, $K_2[MoO(SCN)_5]$. Для реакции поместите на фильтровальную бумагу по капле анализируемого раствора и растворов KSCN и $SnCl_2$. В присутствии MoO_4^{2-} появляется красное окрашивание, но Fe^{3+} тоже дает с KSCN кроваво-красное окрашивание (см. гл. VI, § 8). При действии $SnCl_2$ Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+}. Поэтому красное пятно, вызываемое присутствием Fe^{3+}, исчезает при действии раствора $SnCl_2$ или другого восстановителя (например, $Na_2S_2O_3$).

Следовательно, присутствие в растворе Fe^{3+} не мешает обнаружению MoO_4^{2-}. Реакции мешают PO_4^{3-} и F^-.

Действие H_2S и $(NH_4)_2S$. Сероводород восстанавливает в кислой среде MoO_4^{2-} до Mo^{V} и Mo^{IV}, окрашивая раствор в синий цвет. Затем осаждается бурый осадок MoS_2, растворимый в $(NH_4)_2S$ с образованием тиосоли $(NH_4)_2MoS_4$ красного цвета:

$$MoO_4^{2-} + H_2S + 6H^+ \longrightarrow Mo^{IV} + 4H_2O + \downarrow S$$
$$Mo^{IV} + 2H_2S \longrightarrow \downarrow\mathbf{MoS_2} + 4H^+$$
$$4(NH_4)_2S + 2MoS_2 + O_2 \longrightarrow \downarrow\mathbf{2(NH_4)_2MoS_4} + 4NH_3 + 2H_2O$$

Образование тиосоли наблюдается также, если пропускать H_2S в щелочной раствор Mo^{VI} или при действии $(NH_4)_2S$ на Mo^{VI}.

При действии минеральных кислот $(NH_4)_2MoS_4$ разлагается с образованием бурого осадка MoS_3:

$$(NH_4)_2MoS_4 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + \downarrow\mathbf{MoS_3} + H_2S$$

Эта реакция служит для отделения MoO_4^{2-} от других анионов и катионов.

§ 19. Обнаружение WO_4^{2-}-ионов

Свойства вольфраматов. Водные растворы вольфраматов калия и натрия бесцветны и имеют щелочную реакцию. *Растворимы только вольфраматы щелочных металлов, магния и аммония.* Остальные соли большей частью нерастворимы, $PbWO_4$ нерастворим в разбавленной уксусной кислоте.

Таблица 29. **Действие некоторых реактивов на анионы второй аналитической группы**

Реактивы	Анионы				
	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	CO_3^{2-}	BO_3^{3-}, BO_2^-	SiO_3^{2-}
$BaCl_2$	Белые осадки				
	$BaSO_4$ Не растворяется в кислотах	$BaSO_3$	**$BaCO_3$**	$Ba(BO_2)_2$ (из концентрированных растворов)	$BaSiO_3$ Разлагается кислотами с образованием H_2SiO_3
	Растворяются в минеральных и органических кислотах				
$SrCl_2$	Белые осадки				
	$SrSO_4$ Мало растворяется в кислотах	**$SrSO_3$**	$SrCO_3$	$Sr(BO_2)_2$	$SrSiO_3$ Разлагается кислотами с образованием H_2SiO_3
	Растворяются в минеральных кислотах				
$MgCl_2 + NH_3 + NH_4Cl$					Белый осадок $MgSiO_3$ Разлагается кислотами с образованием H_2SiO_3
$AgNO_3$	Белые осадки				
	Ag_2SO_4 (из концентрированных растворов) Заметно растворяется в воде	Ag_2SO_3	**Ag_2CO_3**	$AgBO_2$	Ag_2SiO_3 Разлагается кислотами с образованием H_2SiO_3
	Растворяются в минеральных и органических кислотах				
H_2SO_4 (разбавленная)		**SO_2**	**CO_2**	$H_2BO_3^-$	Студенистый осадок **H_2SiO_3**
H_2SO_4 (концентрированная)		**SO_2**	**CO_2**	**H_3BO_3**	**H_2SiO_3**
Окислители		**SO_4^{2-}**			
Восстановители	SO_2 и S^{2-}	**S** и S^{2-}			

Продолжение табл. 29

Реактивы	Анионы				
	$S_2O_3^{2-}$	PO_4^{3-}	AsO_4^{3-}	AsO_3^{3-}	CrO_4^{2-}
$BaCl_2$	BaS_2O_3 (из концентрированных растворов)	Белые осадки $Ba_3(PO_4)_2$	$Ba_3(AsO_4)_2$	$Ba_3(AsO_3)_2$ (из концентрированных растворов)	Желтый осадок $BaCrO_4$ Растворяется в минеральных кислотах, не растворяется в CH_3COOH
		Растворяются в минеральных и органических кислотах			
$SrCl_2$		Белые осадки $Sr_3(PO_4)_2$	$Sr_3(AsO_4)_2$	$Sr_3(AsO_3)_2$	Желтый осадок $SrCrO_4$ (из концентрированных растворов)
		Растворяются в минеральных и органических кислотах			
$MgCl_2+NH_3+NH_4Cl$		Белые осадки **$MgNH_4PO_4$**	**$MgNH_4AsO_4$**		
		Растворяются в органических и минеральных кислотах			
$AgNO_3$	Белый осадок $Ag_2S_2O_3 \rightarrow Ag_2S$ Быстро желтеет и затем чернеет	Желтый осадок **Ag_3PO_4**	Осадок шоколадного цвета **Ag_3AsO_4**	Желтый осадок **Ag_3AsO_3**	Красно-бурый осадок **Ag_2CrO_4** Растворяется в минеральных кислотах
	Растворяются в азотной и органических кислотах				

Продолжение табл. 29

Реактивы	Анионы				
	$S_2O_3^{2-}$	PO_4^{3-}	AsO_4^{3-}	AsO_3^{3-}	CrO_4^{2-}
H_2SO_4 (разбавленная)	**$SO_2 + S$**	HPO_4^{2-} и $H_2PO_4^-$	$HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$	$HAsO_3^{2-}$, $H_2AsO_3^-$	**$Cr_2O_7^{2-}$**
H_2SO_4 (концентрированная)	**SO_2**	H_3PO_4	H_3AsO_4	H_3AsO_3	$Cr_2O_7^{2-}$, CrO_3
Окислители	**S, $S_4O_6^{2-}$, SO_4^{2-}**			**AsO_4^{3-}**	
Восстановители	**S, S^{2-}**		**AsO_3^{3-}, As, AsH_3**	**As, AsH_3**	Cr^{3+}

Реактивы	Анионы				
	F^-	$C_2O_4^{2-}$	VO_3^-	MoO_4^{2-}	WO_4^{2-}
$BaCl_2$	Белые осадки **BaF_2**	Белые осадки BaC_2O_4 Растворяется в минеральных кислотах	Желтые осадки $Ba(VO_3)_2$, $Ba_3(VO_4)_2$	Белые осадки $BaMoO_4$ (при кипячении) Растворяется в минеральных кислотах	Белые осадки $BaWO_4$ (при кипячении) Не растворяется в минеральных кислотах

$SrCl_2$	Белые осадки		Желтые осадки	Белые осадки	
	SrF_2	SrC_2O_4 Растворяется в минеральных кислотах	$Sr(VO_3)_2$, $Sr_3(VO_4)_2$ (при кипячении)	$SrMoO_4$ Растворяется в минеральных кислотах	$SrWO_4$ Не растворяется в минеральных кислотах
$MgCl_2 + NH_3 + NH_4Cl$	Белый осадок **MgF_2**	Белый осадок MgC_2O_4 (из концентрированных растворов) Осаждается не полностью, растворяется в кислотах			
$AgNO_3$		Белый осадок **$Ag_2C_2O_4$** Растворяется в аммиаке и азотной кислоте	Желтый $AgVO_3$ и бурый Ag_2O	Белые осадки Ag_2MoO_4 и бурый Ag_2O (при кипячении)	Ag_2WO_4 и бурый Ag_2O
H_2SO_4 (разбавленная)	$[HF_2]^-$	$HC_2O_4^-$	$VO_2^+ \rightarrow VO^{3+}$	H_2MoO_4 Не растворяется в минеральных кислотах	H_2WO_4 Не растворяется в минеральных кислотах
H_2SO_4 (концентрированная)	**HF**	Выделяются **$CO + CO_2$**	Желто-красное окрашивание поливанадатов $[V_6O_{17}]^{2-}$ и др.	Молибденовая синь $MoO_3 \cdot Mo_2O_5 \cdot nH_2O$	H_2WO_4
Окислители		**CO_2**			
Восстановители		$CH_2OHCOOH$, $HCHO$	$V_2O_2^{4+}$ — синий; V^{3+} — зеленый; V^{2+} — фиолетовый	$MoO_3 \cdot Mo_2O_5 \cdot H_2O$—синий; MoO_2 — темно-сине-фиолетовый; $Mo_2O_3 \cdot MoO$ — буро-черный	WO_2^+ — синий; WO_2 — бурый

Вольфраматы являются производными вольфрамовой кислоты H_2WO_4, которая осаждается при действии минеральных кислот из растворов своих солей в виде белого осадка. Реакцию образования $H_2WO_4 \cdot H_2O$ применяют для отделения W^{VI} от других ионов. Безводная H_2WO_4 желтого цвета растворяется в аммиаке и щелочах, но не растворяется в кислотах (отличие от H_2MoO_4). С органическими кислотами H_2WO_4 образует комплексные соединения.

При действии восстановителей в кислой среде (Zn, Sn^{2+}, Fe^{2+} и др.) W^{VI} восстанавливается до соединений низшей степени окисления, окрашенных в различные цвета: WO_4^{2-} — бесцветный; $(WO_2)_2WO_4$ — синий; WO_2 — бурый.

Восстановление W^{VI} до W^V. Поместите на фарфоровую пластинку по 1—2 капли исследуемого раствора, концентрированной хлористоводородной кислоты и 3—5 капель раствора $SnCl_2$. При этом W^{VI} восстанавливается до W^V и раствор окрашивается в синий цвет:

$$3H_2WO_4 + 2HCl + SnCl_2 \longrightarrow (WO_2)_2WO_4 + SnCl_4 + 4H_2O$$

Аналогичную реакцию дает MoO_4^{2-}, восстанавливающийся до молибденовой сини. Поэтому в присутствии молибдат-ионов их предварительно маскируют роданидом калия. При этом образуется красное комплексное соединение, которое обесцвечивается в концентрированной хлористоводородной кислоте. Вольфрам образует желтый родановый комплекс, восстанавливающийся при действии $SnCl_2$ до W^V, имеющего синюю окраску. В этом случае обнаружение WO_4^{2-}-ионов выполняют следующим образом. Поместите на фильтровальную бумагу по капле концентрированной хлористоводородной кислоты, исследуемого раствора, роданида калия и хлорида олова(II). В центре пятна появляется сначала желтое окрашивание от $H_2[WO(SNC)_5]$, изменяющееся затем в синее вследствие образования W_2O_5.

Действие H_2S и $(NH_4)_2S$. В кислом растворе H_2S не осаждает сульфида вольфрама; в щелочном растворе образуется тиованадат WS_4^{2-}. Тиосоль образуется также при действии сульфида аммония на растворы, содержащие W^{VI}. При подкислении раствора, содержащего тиосоль вольфрама, осаждается светло-бурый осадок WS_3, растворимый в $(NH_4)_2S$ с образованием WS_4^{2-}.

§ 20. Обзор действия реактивов на анионы второй группы

Действие различных реактивов на анионы второй аналитической группы представлено в табл. 29.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ СМЕСЕЙ АНИОНОВ

§ 21. Анализ смеси AsO_3^{3-}-, AsO_4^{3-}-, PO_4^{3-}- и BO_3^{3-}-ионов

Прилейте к 5—10 каплям анализируемого раствора несколько капель магнезиальной смеси (NH_3, NH_4Cl и $MgCl_2$) и нагрейте на водяной бане. В присутствии AsO_4^{3-} и PO_4^{3-} выпадает осадок фосфата магния-аммония и арсената магния-аммония:

Осадок 1	Раствор 1
$MgNH_4PO_4$, $MgNH_4AsO_4$	AsO_3^{3-}, BO_3^{3-}, Mg^{2+}, $NH_3 + NH_4^+$

Если осадок не выпадает, следовательно, AsO_4^{3-} и PO_4^{3-} в растворе нет.

Если осадок I образовался, то его отделяют центрифугированием. Анализ осадка можно провести двумя способами.

Вариант 1. Осадок 1 промойте разбавленным раствором аммиака, растворите в концентрированной хлористоводородной кислоте (раствор 1а) и пропустите в него сероводород, как указано при осаждении As_2S_3 и As_2S_5 (см. гл. VII, § 21). Если в растворе присутствуют AsO_4^{3-}, то выпадает желтый осадок As_2S_5, As_2S_3 и серы:

Осадок 2	Раствор 2
As_2S_5, As_2S_3, S	H^+, NH_4^+, H_3PO_4, Mg^{2+}, Cl^-, H_2S

Осадок сернистых соединений отфильтруйте, тщательно промойте и растворите в HNO_3. С полученным раствором проделайте поверочные реакции на As^V (см. гл. VII, § 8).

К раствору 2, возможно содержащему PO_4^{3-}, добавьте HNO_3 и выпарьте его почти досуха для удаления хлоридов и сульфидов. Остаток снова растворите в концентрированной HNO_3, нагрейте до кипения и вновь выпарьте. После такой двукратной обработки сухой остаток растворите в азотной кислоте, отфильтруйте выделившуюся серу и прилейте к фильтрату раствор $(NH_4)_2MoO_4$. В присутствии PO_4^{3-} появляется желтый осадок фосфоромолибдата аммония. Можно проделать с раствором и другие поверочные реакции на PO_4^{3-} (см. § 9).

Вместо многократного выпаривания раствора 2 с азотной кислотой можно прокипятить его до полного удаления сероводорода и затем добавить раствор аммиака. При этом должен выделиться белый осадок фосфата магния-аммония.

Вариант 2. Осадок 1 тщательно промойте и часть его растворите в разбавленной хлористоводородной кислоте. К раствору, который не должен содержать никаких посторонних окислителей и восстановителей, прибавьте раствор KI и несколько миллилитров концентрированной хлористоводородной кислоты. В присутствии As^V должен выделиться свободный иод, который определяют по окрашиванию раствора крахмала.

После обнаружения AsO_4^{3-} оставшуюся часть осадка обработайте HNO_3 и проделайте реакцию на PO_4^{3-} на холоду или при слабом нагревании с $(NH_4)_2MoO_4$. В этих условиях выпадает только желтый осадок фосфоромолибдата, указывающий на присутствие PO_4^{3-}.

Вариант 3. Часть осадка 1 смешайте с несколькими каплями воды; к 2 каплям полученной смеси добавьте каплю нитрата серебра — в присутствии AsO_4^{3-} образуется шоколадного цвета осадок Ag_3AsO_4; в присутствии PO_4^{3-} желтый осадок Ag_3PO_4; при совместном их присутствии появляется розовый осадок, состоящий из смеси арсената и фосфата серебра.

Для обнаружения AsO_3^{3-} и BO_3^{3-} раствор 1 разделите на две порции. Одну пробу подкислите хлористоводородной кислотой и пропустите в нее сероводород. В присутствии As^{III} выпадает желтый осадок As_2S_3. AsO_3^{3-} можно также обнаружить, если к раствору 1 добавить H_2O_2. При этом AsO_3^{3-} окисляется до AsO_4^{3-} и выпадает белый осадок $MgNH_4AsO_4$.

Оставшуюся часть раствора 1 осторожно выпарьте в фарфоровой чашке и проверьте наличие в ней BO_3^{3-} (§ 13).

§ 22. Анализ смеси SO_3^{2-}-, SO_4^{2-}-, $S_2O_3^{2-}$- и CO_3^{2-}-ионов

Вариант 1. Сначала установите в отдельной пробе исходного раствора наличие SO_4^{2-} (см. § 6). Затем прибавьте к 10 каплям исходного нейтрального раствора несколько капель $SrCl_2$:

Осадок 1	Раствор 1
$SrSO_4$, $SrSO_3$, $SrCO_3$	$S_2O_3^{2-} + Sr^{2+}$

Если было установлено, что испытуемый раствор не содержит сульфат-ионов, то анализ проводите следующим образом. Осадок 1 тщательно промойте разбавленным раствором аммиака, перенесите его в пробирку, добавьте несколько капель раствора $Ba(OH)_2$ и 0,5 мл

3%-ного раствора H_2O_2. При этом SO_3^{2-} окисляется до SO_4^{2-} и образуется осадок $BaSO_4$, который в отличие от всех остальных солей бария не растворяется в хлористоводородной кислоте. Налейте в пробирку хлористоводородную кислоту до кислой реакции, быстро закройте пробирку пробкой с отводной трубкой и выделяющийся газ пропускайте в пробирку с раствором $Ba(OH)_2$ или $Ca(OH)_2$. В присутствии CO_3^{2-} эти растворы мутнеют вследствие образования $BaCO_3$ или $CaCO_3$. Если в испытуемом растворе был обнаружен сульфат-ион, то исследование осадка 1 проводите по одному из описанных ниже способов, которые можно применять для анализа осадка и тогда, когда он не содержит сульфатов.

1. В одну пробирку прибора (см. рис. 27) налейте 0,5 мл известковой или баритовой воды. В другую пробирку поместите промытый осадок, добавьте к нему 5 капель раствора $KMnO_4$ и 5 капель разбавленной H_2SO_4. Быстро закройте пробирку пробкой. Обесцвечивание раствора $KMnO_4$ доказывает присутствие в растворе SO_3^{2-}, а помутнение раствора $Ba(OH)_2$ — присутствие CO_3^{2-} (см. § 8).

2. Тщательно промойте осадок 1 холодной водой, растворите его на фильтре небольшим количеством разбавленной уксусной кислоты, добавьте к фильтрату 1—2 капли раствора $KMnO_4$ и 2—3 капли раствора $Ba(NO_3)_2$. В присутствии SO_3^{2-} перманганат обесцвечивается, а получившиеся в результате окисления сульфат-ионы образуют осадок $BaSO_4$.

Два признака — обесцвечивание перманганата и сопровождающее его выделение белого осадка $BaSO_4$ — служат достаточным доказательством присутствия в растворе SO_3^{2-}. Однако следует иметь в виду, что при наличии в смеси $S_2O_3^{2-}$ будет наблюдаться то же самое явление, поэтому осадок 1 предварительно необходимо тщательно промыть.

При растворении осадка 1 в уксусной кислоте выделяются газы CO_2 и SO_2, которые легко обнаружить, как указано выше. Обычно карбонат-ионы открывают при выполнении предварительных испытаний в начальном растворе.

В растворе 1 можно обнаружить $S_2O_3^{2-}$ одним из следующих способов:

1. Добавьте к нейтральному раствору 1 раствор иода. В присутствии $S_2O_3^{2-}$ происходит обесцвечивание, причем раствор остается нейтральным. Другие окислители и восстановители должны отсутствовать, так как они мешают реакции.

2. К фильтрату прилейте хлористоводородной кислоты и нагрейте. В присутствии $S_2O_3^{2-}$ из раствора медленно выпадает осадок серы и выделяется двуокись серы, которую узнают по запаху или по обесцвечиванию кислого раствора перманганата калия.

§ 23. Анализ смеси VO_3^--, MoO_4^{2-}- и WO_4^{2-}-ионов

Прибавьте к 10 каплям анализируемого раствора несколько капель 6 н. раствора HCl:

Осадок 1	Раствор 1
$H_2WO_4 \cdot H_2O$	Молибденовая и поливанадиевые кислоты

В присутствии V^V раствор 1 окрашивается в оранжево-желтый цвет вследствие образования поливанадатов.

Обработайте осадок 1 аммиаком или едким натром. Осадок вольфрамовой кислоты растворяется с образованием $(NH_4)_2WO_4$ или Na_2WO_4 (поверочные реакции см. § 19).

Разбавьте раствор 1 равным объемом сероводородной воды и пропустите сероводород до насыщения раствора. Затем снова разбавьте содержимое пробирки равным объемом сероводородной воды, нагрейте на водяной бане и опять пропустите сероводород. В присутствии Mo^{VI} выпадает бурый осадок MoS_3 (см. § 18):

Осадок 2	Раствор 2
MoS_3	$V_2O_2^{4+}$

Осадок отцентрифугируйте.

Для полноты осаждения Mo^{VI} рекомендуется прокипятить центрифугат до удаления сероводорода, прибавить к нему каплю раствора персульфата для окисления восстановленного молибдена и вновь пропустить сероводород.

Если осадок опять появляется, его следует отцентрифугировать и добавить к первому осадку. Затем растворите осадок 2 в нескольких каплях концентрированной HNO_3 и проделайте поверочные реакции на MoO_4^{2-} (см. § 18).

Прибавьте к раствору 2 две капли концентрированной HNO_3, выпарьте на водяной бане, разбавьте водой и проделайте поверочные реакции на VO_3^- (см. § 17).

Другие способы разделения W^{VI}, Mo^{VI} и V^V. Осадок вольфрамовой кислоты, выделяющийся при действии кислот на вольфраматы, может содержать ряд примесей (H_2SiO_3, H_2SnO_3, $HSb(OH)_6$, H_2MoO_4, HVO_3 и др.). Поэтому осаждение химически чистой $H_2WO_4 \cdot H_2O$ — дело трудное и требует точного соблюдения определенных условий.

Обычно W^{VI} осаждают в присутствии таннина 5%-ным солянокислым раствором цинхонина.

От H_2SiO_3 вольфрам(VI) отделяют обработкой фтористоводородной кислотой. При этом образуется летучий SiF_4.

Для отделения W^{VI} от многих элементов, в том числе от Mo^{VI}, применяют α-бензоиноксим.

Отделение W^{VI}, Mo^{VI} и V^V от фосфат-ионов достигают осаждением фосфатов магнезиальной смесью, содержащей тартрат аммония.

Ионы Fe^{III}, Ti^{IV} и некоторых других элементов отделяют от W^{VI} осаждением едким натром.

Возможность соосаждения W^{VI} с тиоангидридами мышьяка(III и V) и сурьмы (III и V) при осаждении их в кислой среде сероводородом предупреждают, прибавляя винную кислоту.

Количественное осаждение сульфида молибдена из кислого раствора, содержащего V^V, тоже представляет трудную задачу.

Для отделения молибдена от ионов многих элементов (Fe^{3+}, Sb^{III}, Bi^{3+}, Sn^{2+} и др.) применяют предварительное осаждение их раствором аммиака.

Для отделения AsO_4^{3-} от MoO_4^{2-} применяют осаждение арсенат-ионов магнезиальной смесью, содержащей тартрат аммония.

Mo^{VI} количественно осаждается перхлоратом свинца в виде белого осадка $PbMoO_4$.

Отделение V^V от других элементов достигают осаждением ионами свинца в виде ванадата свинца или купфероном.

Нитрат ртути(I) в нейтральном растворе осаждает $HgVO_3$, Hg_2MoO_4 и Hg_2WO_4. Аммиак не осаждает ванадия из растворов его соединений, но в присутствии катионов (Fe^{3+}, Al^{3+}, Ti^{IV} и др.), осаждаемых аммиаком, ванадий соосаждается с ними.

§ 24. Анализ смеси анионов второй группы (SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-})

Предварительные испытания. 1. Определите характер среды испытуемого вещества. *Кислая* среда указывает на присутствие свободных кислот, *щелочная* среда — на присутствие свободных оснований (которые даны для анализа или образовались в результате гидролиза), *нейтральная* среда — на отсутствие свободных кислот и оснований.

2. Установите в отдельных пробах, как действует раствор $BaCl_2$ на нейтральный и на подкисленный хлористоводородной кислотой испытуемый раствор *.

Если от прибавления раствора $BaCl_2$ к нейтральному раствору осадок не образуется, можно сделать вывод, что в анализируемом растворе отсутствуют анионы, образующие малорастворимые соединения с ионами бария. Однако $S_2O_3^{2-}$, BO_3^{3-}, AsO_3^{3-} могут присутствовать, так как они образуют осадки с Ba^{2+} только из концентрированных растворов. Если осадок образуется и в кислой среде, то вероятно присутствие SO_4^{2-}.

По образованию в кислой среде осадка $BaSO_4$ еще нельзя с полной уверенностью сказать, что в нейтральном анализируемом растворе имелся SO_4^{2-}, так как он может образоваться за счет окисления в кислой среде соединений, содержащих серу, присутствующими в анализируемом растворе окислителями.

3. Установите, как действует раствор $AgNO_3$ на испытуемый раствор. Если от прибавления раствора $AgNO_3$ осадок не образуется, то можно сделать вывод, что в анализируемом растворе отсутствуют анионы, образующие осадок с ионами серебра, т. е. все анионы II группы, кроме F^- и SO_4^{2-}.

Образование осадка при добавлении раствора $AgNO_3$ свидетельствует о присутствии в растворе всех или некоторых анионов II группы. Образование белого осадка указывает на возможное отсутствие анионов, образующих с ионами серебра цветные осадки, а именно: $S_2O_3^{2-}$, PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-}; образование желтого осадка указывает на присутствие PO_4^{3-} или AsO_3^{3-}; образование черного осадка — на присутствие $S_2O_3^{2-}$; красного — CrO_4^{2-}; шоколадного — AsO_4^{3-}.

4. Проверьте, как действуют растворы KI и $KMnO_4$ на подкисленный испытуемый раствор. Эти реакции дают возможность установить, имеются ли в смеси окислители и восстановители.

Если подкисленный уксусной кислотой испытуемый раствор не изменяется от прибавления раствора KI, значит, окислители (CrO_4^{2-} и AsO_4^{3-}) отсутствуют. Выделение иода (посинение крахмальной бумаги) свидетельствует о присутствии CrO_4^{2-} и AsO_4^{3-}.

Обесцвечивание раствора $KMnO_4$ при сливании его на холоду с подкисленным испытуемым раствором свидетельствует о наличии SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ и AsO_3^{3-}, а обесцвечивание при нагревании — о наличии $C_2O_4^{2-}$.

5. Проверьте действие разбавленной и концентрированной H_2SO_4. Эти реакции также позволяют сделать ряд выводов о присутствии некоторых анионов II группы (см. табл. 29).

6. Проверьте наличие CO_3^{2-} (см. § 7) и PO_4^{3-} (см. § 9).

Подготовка вещества к анализу. Если для исследования были даны соли щелочных металлов, то дальнейший анализ проводят непосредственно с раствором этих солей, как указано ниже. Если для исследования были даны соли других металлов, то перед систематическим ходом анализа (после окончания предварительных испытаний) приходится отделять катионы тяжелых металлов методом «содовой вытяжки» (см. гл. V, § 8, 9). Делается это для того, чтобы избежать многих затруднений и предотвратить побочные реакции при дальнейшем ходе анализа.

* Если анализируемая проба нейтрального раствора не дает осадка с $BaCl_2$, испытание кислого раствора с $BaCl_2$ излишне.

Необходимо также помнить, что несовместимые друг с другом анионы — окислители и восстановители, как, например, SO_3^{2-} и CrO_4^{2-}; $S_2O_3^{2-}$ и AsO_4^{3-}; CrO_4^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ и т. п., при определенных значениях pH могут переходить в окисленные или восстановленные формы; вследствие этого возможны ошибки при последующем анализе. Поэтому всегда нужно всесторонне исследовать данный для анализа раствор и делать окончательное заключение, учитывая все результаты предварительных испытаний и систематического анализа.

Систематический ход анализа. Перед выполнением систематического анализа необходимо проделать частные реакции на некоторые из анионов в отдельных пробах подготовленного раствора. Полученные при этом результаты не очень надежны, тем не менее они могут служить удобным ориентиром в выборе возможного варианта анализа смеси анионов, так как по ним можно приблизительно установить состав анализируемой смеси.

Далее приступают к систематическому анализу, который заключается в разделении испытуемой смеси на подгруппы, более удобные для анализа, и в выделении отдельных анионов из смеси.

Отделение и обнаружение SiO_3^{2-}-ионов. К части анализируемого раствора в фарфоровой чашке прибавьте хлористоводородную кислоту, NH_4Cl и выпарьте смесь досуха. При этом сернистая, тиосерная и угольная кислоты разлагаются. Сухой остаток обработайте 2 н. раствором HCl:

Осадок 1	Раствор 1
H_2SiO_3, S	SO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, H_3AsO_3, H_3BO_3, Cl^-

К сухому остатку, помещенному в фарфоровую чашку, снова прибавьте хлористоводородную кислоту и воду. Желатинообразный осадок представляет собой кремневую кислоту. Осадок перенесите на воронку, раствор отфильтруйте под вакуумом и осадок промойте водой, подкисленной HCl. Промывные воды объедините с фильтратом. Вместо отсасывания под вакуумом можно удалить жидкость с помощью пипетки.

Чтобы окончательно убедиться в том, что осадок представляет собой кремневую кислоту, с ним проделывают поверочные реакции: окрашивание метиленовым голубым; образование фторида кремния; открытие кремневой кислоты реакциями с $(NH_4)_2MoO_4$ и бензидином (см. § 14).

Обнаружение и отделение SO_4^{2-}-ионов. Для обнаружения SO_4^{2-} прибавляют раствор $BaCl_2$ в кислой среде. В этих условиях $BaCl_2$ не образует осадка с другими анионами. Так как избыток $BaCl_2$ в дальнейшем мешает открытию других анионов, то раствор его прилейте сначала только к 1—2 каплям раствора 1, полученного после осаждения кремневой кислоты. Если осадка не образуется, то приливать раствор $BaCl_2$ ко всему испытуемому раствору не следует. Если осадок образуется, то для отделения SO_4^{2-} к части раствора 1 прилейте раствор $BaCl_2$ и проверьте полноту осаждения. Небольшой избыток $BaCl_2$ не вредит. Затем к полученной смеси добавьте 0,5 мл оставшегося исходного раствора. Таким образом можно достигнуть почти полного осаждения $BaSO_4$ и избежать большого избытка $BaCl_2$.

Смесь нагрейте и отцентрифугируйте осадок:

Осадок 2	Раствор 2
$BaSO_4$	$Cr_2O_7^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, $H_2PO_4^-$, H_3AsO_3, H_3BO_3, Ba^{2+}, Cl^-

Таблица 30 **Схема анализа смеси анионов второй аналитической группы**

Операции	Реактивы	Анионы: SiO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, BO_3^{3-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$				
Отделение и обнаружение SiO_3^{2-} (первая проба)	$HCl + NH_4Cl$ (при нагревании)	Осадок 1 **$H_2SiO_3 + S$** (поверочные реакции, см. § 14)	Раствор 1 SO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, $H_2PO_4^-$, H_3AsO_3, H_3BO_3, Cl^-			Выделение газов **SO_2, CO_2**
Обнаружение и отделение SO_4^{2-} (раствор 1)	$BaCl_2$		Осадок 2 **$BaSO_4$**	Раствор 2 $Cr_2O_7^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, $H_2PO_4^-$, H_3AsO_3, H_3BO_3, Ba^{2+}, Cl^-		
Обнаружение и отделение $Cr_2O_7^{2-}$ (раствор 2)	CH_3COONa	—		Осадок 3 **$BaCrO_4$** (поверочные реакции, см. гл. VI, § 6)	Раствор 3 $HAsO_4^{2-}$, HPO_4^{2-}, H_3AsO_3, H_3BO_3, Cl^-, CH_3COO^-	
Осаждение AsO_4^{3-}, PO_4^{3-} (раствор 3)	$NH_4Cl + NH_3 + MgCl_2$				Осадок 4 **$MgNH_4PO_4$, $MgNH_4AsO_4$**	Раствор 4 AsO_3^{3-}, BO_3^{3-}, Mg^{2+} Cl^-, NH_3, CH_3COO^-
Растворение осадка 4	HCl				Раствор 4а H_3AsO_4, H_3PO_4, Mg^{2+}	

Обнаружение AsO_4^{3-} и PO_4^{3-} (раствор 4а)	H_2S		Осадок 5 **As_2S_5, As_2S_3** (поверочные реакции, см. гл. VII, § 8)	Раствор 5 H_3PO_4 (поверочные реакции, см. § 9)			
Обнаружение AsO_3^{3-} (раствор 4)	$HCl + H_2S$				Осадок 6 **As_2S_3** (поверочные реакции, см. гл. VII, § 7)	Раствор 6 H_3BO_3	
Обнаружение BO_3^{3-} в растворах 4 и 1	$C_2H_5OH + H_2SO_4$					Выделение **$(C_2H_5O)_3B$** (окрашивание пламени)	
Осаждение солей стронция и обнаружение $S_2O_3^{2-}$ (вторая проба)	$SrCl_2$	Осадок 7 $SrSiO_3$, $SrSO_4$, $SrCrO_4$, $Sr_3(AsO_4)_2$ **$SrCO_3$**, $Sr_3(PO_4)_2$, $Sr_3(AsO_3)_2$, $Sr(BO_2)_2$, **$SrSO_3$**					Раствор $S_2O_3^{2-}$ (поверочные реакции, см. § 5)
Обнаружение SO_3^{2-} и CO_3^{2-} (осадок 7)	H_2SO_4	Осадок 8 H_2SiO_3, $SrSO_4$	Раствор 8 $Cr_2O_7^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, $H_2PO_4^-$, H_3AsO_3, H_3BO_3	Выделение газов **SO_2**, **CO_2** (поверочные реакции, см. § 8)			

Обнаружение и отделение $Cr_2O_7^{2-}$-ионов. Для обнаружения $Cr_2O_7^{2-}$ раствор 2 слегка упарьте и добавьте к нему несколько капель ацетата натрия для понижения кислотности раствора. В присутствии $Cr_2O_7^{2-}$ оранжево-красная окраска раствора изменяется в желтую и выделяется желтый осадок $BaCrO_4$:

Осадок 3	Раствор 3
$BaCrO_4$	$HAsO_4^{2-}$, HPO_4^{2-}, H_3BO_3, H_3AsO_3, Cl^-, CH_3COO^-

Если осадок $BaCrO_4$ сразу не выпал, то прилейте еще 1—2 капли раствора $BaCl_2$. Если при повторном добавлении $BaCl_2$ осадка не образуется, то это свидетельствует об отсутствии в растворе CrO_4^{2-}. Если осадок 3 образовался, то его следует отделить фильтрованием, растворить в минеральной кислоте и проделать поверочные реакции на CrO_4^{2-} (см. § 10).

Осаждение AsO_4^{3-}-, PO_4^{3-}-ионов. Арсенаты и фосфаты осаждаются магнезиальной смесью.

Обнаружение AsO_4^{3-}-, AsO_3^{3-}-, PO_4^{3-}- и BO_3^{2-}-ионов выполняют, как описано в § 21. Для анализа смеси SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ и CO_3^{2-} поступают, как описано в § 22.

Схема анализа смеси анионов второй группы представлена в табл. 30.

§ 25. Анализ смеси анионов первой и второй групп (Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}, SiO_3^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, BO_3^{3-}, CrO_4^{2-})

Сначала проводят предварительные испытания смеси (см. § 24), а затем — частные реакции на отдельные анионы. Лишь после этого приступают к систематическому анализу анионов.

Реакции обнаружения отдельных анионов. Проба на присутствие анионов летучих кислот. В микропробирку поместите 3—4 капли исследуемого раствора и добавьте 3—4 капли 6 н. раствора H_2SO_4. Определите, нет ли в выделяющемся газе окислов азота (наличие в растворе NO_2^-), двуокиси серы (наличие в растворе SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$), сероводорода (наличие в растворе S^{2-}) *.

1. Для обнаружения окислов азота поступают следующим образом. Нихромовую проволоку (с петлей на конце) погрузите в смесь растворов KI и крахмала, а затем внесите в атмосферу выделяющегося газа. Посинение капли указывает на присутствие окислов азота. Можно в ушко проволоки поместить каплю раствора *n*-фенилендиамина, который в присутствии окислов азота краснеет.

2. Для обнаружения двуокиси серы поместите в ушко нихромовой проволоки каплю разбавленного раствора иода в смеси с раствором крахмала, а затем внесите в атмосферу выделяющегося газа. Если в растворе присутствовали SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ или S^{2-}, то синяя окраска капли исчезнет.

Можно поместить в ушко проволоки каплю смеси нитропруссида натрия и насыщенного раствора ацетата цинка. Покраснение капли указывает на присутствие в газе SO_2.

* Если исходный раствор кислый, то нет смысла делать пробу на присутствие летучих кислот.

3. Для обнаружения сероводорода поместите в ушко нихромовой проволоки каплю аммиачного раствора нитропруссида натрия и внесите ее в атмосферу выделяющегося газа. В присутствии сероводорода капля окрашивается в фиолетовый цвет.

Можно в ушко проволоки поместить каплю раствора ацетата свинца. В присутствии H_2S капля чернеет.

Обнаружение CO_3^{2-}-ионов. Перед проведением реакции обнаружения CO_3^{2-} удалите из раствора мешающие определению анионы сернистой и тиосерной кислот. Для этого к 3—5 каплям испытуемого раствора при pH > 7 прилейте 5—6 капель 3%-ной перекиси водорода. Когда реакция окончится, приступайте к определению CO_3^{2-}.

В случае разбавленных растворов смесь предварительно упаривают.

Подкислите испытуемый раствор 3—4 каплями 2 н. раствора H_2SO_4. Выделение CO_2 указывает на присутствие CO_3^{2-}.

Обнаружение BO_3^{3-}-ионов. *Вариант 1.* В маленьком тигле выпарьте досуха 10 капель исследуемого раствора. После охлаждения сухой остаток тщательно перемешайте с небольшим количеством CaF_2. Полученную смесь смочите 1—2 каплями концентрированной H_2SO_4. Образуется летучее соединение бора — BF_3.

Полученную смесь поместите в ушко нихромовой проволоки и поднесите его к пламени горелки, не касаясь его. В присутствии BF_3 через некоторое время край пламени окрашивается в зеленый цвет.

Вариант 2. В маленьком тигле выпарьте 10 капель испытуемого раствора. Сухой остаток смочите серной кислотой, обработайте при нагревании 5 каплями этилового эфира кремневой кислоты или смесью, состоящей из равных объемов метилового спирта и концентрированной H_2SO_4. Выделяющиеся пары подожгите. В присутствии боратов образуются летучие эфиры борной кислоты, и пламя окрашивается в зеленый цвет.

Обнаружение CH_3COO^--ионов. К 5—10 каплям исследуемого раствора при pH = 7 прибавьте по каплям раствор $AgNO_3$ до прекращения выделения осадка. Осадок отделите на центрифуге; центрифугат используйте для проведения поверочных реакций на CH_3COO^-. Для этого к центрифугату добавьте по 5—6 капель растворов $FeCl_3$ или $Fe(NO_3)_3$. В присутствии CH_3COO^- появляется коричнево-красное окрашивание. При нагревании смеси на водяной бане выпадает красно-бурый осадок диоксиацетата железа.

Осадок отделите центрифугированием и подсушите. Часть осадка разотрите с $KHSO_4$ на часовом стекле или в маленьком тигле. В присутствии ацетат-иона появляется характерный запах уксусной кислоты.

Систематический ход анализа. К отдельной порции испытуемого раствора (pH = 9—10) прибавьте по каплям насыщенный раствор ацетата кальция до полного осаждения белого осадка. Потирание стеклянной палочкой о стенки пробирки и нагревание способствуют осаждению.

Отделите осадок центрифугированием.

Осадок 1	Раствор 1
$CaCO_3$, $CaSO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_3(AsO_4)_2$, $Ca_3(AsO_3)_2$, $CaSiO_3$, $Ca(BO_2)_2$, CaC_2O_4	CrO_4^{2-}, SO_4^{2-}, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, Cl^-, Br^-, I^- NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-

Обнаружение SO_3^{2-}-, SiO_3^{2-}-, $C_2O_4^{2-}$-, PO_4^{3-}-, AsO_4^{3-}- и AsO_3^{3-}-ионов. Осадок 1 промойте 2—3 раза дистиллированной водой и растворите при нагревании в 2 н. растворе HCl. При наличии SO_3^{2-} выделяется SO_2 (поверочные реакции, см. § 3). Если осадок 1 полностью

не растворяется в хлористоводородной кислоте, то это указывает на присутствие кремневой кислоты (осадок 2). Отцентрифугируйте осадок 2, промойте дистиллированной водой и проделайте с ним поверочные реакции (см. § 14).

В 1—2 каплях раствора, полученного после центрифугирования (раствор 2), установите присутствие $C_2O_4^{2-}$ (см. § 16). Если $C_2O_4^{2-}$ есть в растворе, то прибавьте к раствору 2 ацетат натрия. Если $C_2O_4^{2-}$ отсутствует, то вместе с ацетатом натрия прибавьте также $(NH_4)_2C_2O_4$. В обоих случаях выпадает осадок оксалата кальция (осадок 3). Полученный раствор (раствор 3) проанализируйте, как описано в § 21.

Обнаружение CrO_4^{2-}- и SO_4^{2-}-ионов. В растворе 1 проверьте присутствие CrO_4^{2-}- и SO_4^{2-}, как описано в § 24.

Обнаружение S^{2-}-, $S_2O_3^{2-}$-, I^--, Cl^-- и Br^--ионов. Обнаружению S^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ мешают CrO_4^{2-}. Для отделения CrO_4^{2-} от всех остальных ионов, находящихся в растворе, прибавьте к раствору 1 две капли 1 н. раствора $Ba(NO_3)_2$ до прекращения выделения желтого осадка $BaCrO_4$. Избытка ионов бария следует избегать, чтобы не выпал осадок BaS_2O_3. Осадок отделите на центрифуге:

Осадок 5	Раствор 5
$BaCrO_4$, $BaSO_4$	S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-

Поместите в микропробирку каплю раствора 5 и каплю аммиачного раствора какой-либо соли цинка. Образование белого осадка ZnS свидетельствует о присутствии в растворе S^{2-}. Если S^{2-} обнаружен, то ко всему раствору 5 добавьте по каплям аммиачный раствор, содержащий $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, до прекращения образования осадка:

Осадок 6	Раствор 6
ZnS	$S_2O_3^{2-}$, Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-

После отделения осадка на центрифуге проверьте полноту осаждения. Осадок 6 растворите в 4 каплях 6 н. раствора HCl и проделайте поверочные реакции на S^{2-} (см. гл. XI, § 12).

Подкислите 2—3 капли раствора 6 несколькими каплями 6 н. раствора HCl и 2—3 мин нагревайте на водяной бане. Выпадение серы и выделение двуокиси серы указывают на присутствие $S_2O_3^{2-}$.

Испытание на присутствие $S_2O_3^{2-}$ можно провести и следующим образом. К 1—2 каплям раствора 6 добавьте по 2—3 капли 2 н. раствора HNO_3 и раствор $AgNO_3$. В присутствии $S_2O_3^{2-}$ выпадает белый, постепенно чернеющий на воздухе осадок Ag_2S.

Для обнаружения I^- применяют реакцию с $NaNO_2$ (см. гл. XI, § 5).

Если были обнаружены анионы $S_2O_3^{2-}$ и I^-, то их следует отделить. Для этого к раствору 6 прибавьте 5—6 капель 3 н. раствора HNO_3 и по каплям насыщенный раствор $NaNO_2$. Происходит окисление иодидов, нитритов и тиосульфатов. Раствор слегка нагрейте для удаления иода и при помощи раствора крахмала проверьте полноту его удаления. Выделившуюся серу отделите центрифугированием. К центрифугату (раствор 6а), полученному после отделения серы, по каплям добавляйте раствор $AgNO_3$ до прекращения выпадения осадка:

Осадок 7	Раствор 7
AgCl, AgBr	NO_3^-, CH_3COO^-

Таблица 31. **Схема анализа смеси анионов первой и второй групп (анализ раствора 1)**

<table>
<tr><th rowspan="2">Операции</th><th rowspan="2">Реактивы</th><th colspan="5">Раствор 1</th></tr>
<tr><td colspan="5">SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, I^-, Cl^-, Br^-, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-</td></tr>
<tr><td>Обнаружение и отделение CrO_4^{2-} и SO_4^{2-} (раствор 1)</td><td>$Ba(NO_3)_2$</td><td>Осадок 5
$BaSO_4$, $BaCrO_4$
(поверочные реакции, см. § 6 и 10)</td><td colspan="4">Раствор 5
S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, I^-, Cl^-, Br^-, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-</td></tr>
<tr><td>Обнаружение и отделение S^{2-} (раствор 5)</td><td>Раствор, содержащий $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$</td><td></td><td>Осадок 6
ZnS
(поверочные реакции, см. гл. XI, § 12)</td><td colspan="3">Раствор 6
$S_2O_3^{2-}$, I^-, Cl^-, Br^-, NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-</td></tr>
<tr><td>Обнаружение $S_2O_3^{2-}$ (часть раствора 6)</td><td>а) HCl (6 н. раствор)
б) $AgNO_3$ (азотнокислый раствор)</td><td colspan="2"></td><td colspan="2">а) Выделение газа **SO_2** (поверочные реакции, см. § 5)
б) Черный осадок **Ag_2S**</td><td>Осадок
S</td></tr>
<tr><td>Обнаружение I^- (часть раствора 6)</td><td>$NaNO_2 + CH_3COOH$</td><td colspan="2"></td><td colspan="2">Выделение **I_2**</td><td></td></tr>
<tr><td>Удаление $S_2O_3^{2-}$ и I^- (раствор 6)</td><td>HNO_3 (3 н. раствор) и $NaNO_2$ (при нагревании)</td><td colspan="2"></td><td>Выделение $I_2\uparrow$</td><td>Раствор 6а
Cl^-, Br^-, SO_4^{2-}, $(S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-})$, NO_3^-, CH_3COO^-</td><td>Осадок
S</td></tr>
<tr><td>Отделение Cl^- и Br^- (раствор 6а после отделения серы)</td><td>$AgNO_3$</td><td colspan="2"></td><td></td><td>Осадок 7
AgCl, AgBr
(поверочные реакции, см. гл. XI, § 19)</td><td>Раствор 7
NO_3^-, CH_3COO^-</td></tr>
</table>

Таблица 32. **Схема анализа смеси анионов первой и второй групп (анализ осадка 1)**

Операции	Реактивы	Осадок 1					
		$CaCO_3$, $CaSO_3$, $CaSiO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_3(AsO_4)_2$, $Ca_3(AsO_3)_2$, $Ca(BO_2)_2$					
Обнаружение SO_3^{2-} и SiO_3^{2-} (осадок 1)	HCl (2 н. раствор) (при нагревании)	Выделение газов: **CO_2**; **SO_2** (поверочные реакции, см. § 3)		Осадок 2 **H_2SiO_3** (поверочные реакции, см. § 14)	Раствор 2 $H_2PO_4^-$, $H_2AsO_4^-$, $H_2AsO_3^-$, H_3BO_3, Ca^{2+}		
Отделение Ca^{2+} (раствор 2)	CH_3COONa, $(NH_4)_2C_2O_4$				Раствор 3 PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, BO_3^{3-}		Осадок 3 CaC_2O_4
Отделение PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} (раствор 3)	$MgCl_2 + NH_3 + NH_4Cl$				Осадок 4 **$MgNH_4PO_4$**, **$MgNH_4AsO_4$** (поверочные реакции, см. § 21)	Раствор 4 AsO_3^{3-}, BO_3^{3-}, Mg^{2+}, $NH_4OH + NH_4^+$	
Обнаружение AsO_3^{3-} и BO_3^{3-} (раствор 4)	H_2O_2					Осадок 4а **$MgNH_4AsO_4$** (поверочные реакции, см. § 12)	Раствор 4а BO_3^{3-} (поверочные реакции, см. § 13)

Осадок 7 отделите на центрифуге, дважды промойте дистиллированной водой и проанализируйте (см. гл. XI, § 19).

Отделение и обнаружение NO_2^--, NO_3^-- и CH_3COO^--ионов. В микропробирку поместите новую порцию (10—15 капель) исследуемого первоначального раствора, добавьте 6 н. раствора уксусной кислоты до прекращения выделения пузырьков двуокиси углерода и затем по каплям прибавляйте раствор Ag_2SO_4 до прекращения выпадения осадка. При этом все анионы, за исключением NO_2^-, NO_3^- и CH_3COO^-, выпадают в осадок в виде солей серебра. Осадок отцентрифугируйте, а фильтрат (раствор 9) используйте для обнаружения NO_2^- и NO_3^-. Удалите избыток Ag^+, прибавив к раствору 9 несколько капель 2 н. раствора NaOH. При этом образуется осадок Ag_2O (осадок 10), который отфильтруйте и сдайте вместе с осадком 9 лаборанту, а фильтрат (раствор 9а) используйте для дальнейшего анализа (см. гл. XI, § 21).

Обнаружение CH_3COO^--ионов. Реакции проводят в отдельных порциях первоначального раствора (см. гл. XI, § 13).

Схема анализа смеси анионов первой и второй групп представлена в табл. 31 и 32.

§ 26. Исследовательская работа. Идентификация кислот

Пример 1. Со склада была получена бутыль, содержащая бесцветную сиропообразную жидкость, бирки на бутыли не оказалось. Как установить, что содержится в бутыли?

1. Отношение к воде. Строго соблюдая правила техники безопасности, отбирают в склянку с притертой пробкой при помощи специальной пипетки для отбора проб едких жидкостей несколько миллилитров исследуемой жидкости и производят с ней опыт. Несколько капель сиропообразной жидкости приливают в химический стакан с водой и наблюдают, что происходит. Жидкость при нагревании растворяется в воде.

2. Определение реакции среды. Отбирают несколько капель сильно разбавленного водой раствора и определяют с помощью индикатора реакцию среды. Среда сильнокислая, $pH \approx 1$. Следовательно, анализируемая жидкость представляет собой концентрированную кислоту, напоминающую серную.

3. Обнаружение аниона кислоты. Предположив, что исследуемая жидкость представляет собой концентрированную H_2SO_4, прибавляют к сильно разбавленному водному раствору исследуемого вещества несколько капель раствора $BaCl_2$ или $Ba(NO_3)_2$. Осадок не образуется. Значит, SO_4^{2-}-ионы, образующие с ионами бария нерастворимый в воде и кислоте осадок $BaSO_4$, отсутствуют.

Полученную смесь или новую пробу исследуемого разбавленного раствора нейтрализуют аммиаком. В присутствии Ba^{2+}-ионов выпадает белый осадок. Значит, анион кислоты принадлежит ко II группе анионов, осаждаемых ионами бария в нейтральной среде.

Кроме серной кислоты, сиропообразной жидкостью является фосфорная кислота. Поэтому проводят пробу на присутствие фосфорной кислоты, серебряная соль которой окрашена в желтый цвет и растворима в азотной кислоте. При приливании нескольких капель раствора $AgNO_3$ к исследуемому разбавленному раствору осадок не образуется. При нейтрализации его выпадает желтый осадок, растворимый в азотной кислоте и аммиаке. Это указывает на наличие фосфат-ионов.

Для уточнения результатов анализа проводят качественные реакции на PO_4^{3-}-ионы с магнезиальной смесью — образуется белый осадок и с молибдатом аммония — образуется желтый осадок (см. гл. XII, § 9).

Вывод. Анализируемая жидкость представляет собой фосфорную кислоту. Действительно, фосфорная кислота в виде концентрированного водного раствора (83—98%) — сиропообразная жидкость, нейтрализуется щелочами, образует белый осадок с магнезиальной смесью и желтый осадок и молибдатом аммония.

Пример 2. Для анализа дана бесцветная жидкость, дымящая на влажном воздухе. При стоянии бесцветная жидкость окрашивается в желто-бурый цвет. Требуется определить ее состав.

1. Определение pH раствора. Небольшую пробу анализируемого раствора разбавляют водой и определяют pH раствора. Среда сильнокислая, pH ≈ 1. Следовательно, исходный раствор является кислотой.

2. Определение окислителей и восстановителей. а) К отдельной пробе определяемого вещества прибавляют иодид калия. Иод не выделяется. Это свидетельствует о том, что в анализируемом растворе не содержатся сильные окислители.

б) К отдельной пробе исследуемого вещества приливают перманганат калия, при этом его розовая окраска обесцвечивается и выделяется I_2. Это указывает на присутствие в составе исходного раствора ионов иода, поскольку исходный раствор имеет кислую реакцию, по-видимому, присутствует HI.

3. Обнаружение аниона (см. гл. XI, § 22 и гл. XII, § 24). Анализируемый раствор нейтрализуют и действуют раствором нитрата или хлорида бария. Осадок не образуется, следовательно, отсутствуют анионы, осаждаемые из нейтральных растворов в виде нерастворимых солей бария.

На анализируемый раствор действуют нитратом серебра. Выпадает желтый творожистый осадок, нерастворимый в HNO_3 и NH_3. Вероятно, осадок представляет собой AgI. В таком случае в растворе находится иодистоводородная кислота — HI. Поверочные реакции на I^--ионы (см. гл. XI, § 3) дают положительный результат.

Вывод. Анализируемый раствор представляет собой иодистоводородную кислоту. Действительно, иодистоводородная кислота — бесцветная дымящая жидкость, при стоянии на воздухе окрашивающаяся в желто-бурый цвет выделяющимся иодом:

$$4HI + O_2 \longrightarrow 2H_2O + \downarrow 2I_2$$

Водный ее раствор проявляет сильнокислую реакцию. При действии на нее серной кислоты выделяется иодистый водород и иод, а также газообразные продукты восстановления серной кислоты:

$$(n+2)\,HI + H_2SO_4 \longrightarrow nHI + \downarrow I_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Иодистоводородная кислота является сильным восстановителем и обесцвечивает раствор перманганата. С $AgNO_3$ она образует желтый творожистый осадок AgI, нерастворимый в HNO_3 и NH_3.

Глава XIII

ОБНАРУЖЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ СОЛЕЙ И ДРУГИХ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И АНАЛИЗ ИХ СМЕСЕЙ

§ 1. Подготовка вещества к анализу

Приступая к исследованию химического состава данного вещества, необходимо сначала внимательно его рассмотреть и подготовить соответствующим образом к анализу и лишь после этого приступить к установлению его химического состава.

Подготовка исследуемого вещества к анализу представляет собой очень важную часть всего исследования. Способы подготовки вещества зависят от характера вещества и целей исследования. Анализируемое вещество может быть твердым (соли, металлы, сплавы, руды, минералы и т. п.), жидким (жидкости и растворы) и газообразным (индивидуальные газы или газовые смеси).

Для полного анализа исследуемого вещества достаточно взять небольшое его количество, измеряемое миллиграммами. Между тем часто требуется определить средний состав очень большого количества вещества. В этом случае состав отбираемой для анализа пробы должен отвечать среднему составу всей массы вещества. Небольшое количество подлежащего анализу вещества, соответствующего по своему химическому составу и свойствам всей массе исследуемого вещества, называют *средней пробой*. Для взятия средней пробы отбирают необходимое количество вещества, и если оно твердое, то измельчают его на специальных мельницах или растирают в ступках, просеивают через шелковое или металлическое сито, а затем тщательно перемешивают и отбирают из него среднюю пробу. Если для анализа дана жидкость, то ее предварительно тщательно перемешивают и затем отбирают среднюю пробу. Для анализа берут небольшую порцию средней пробы исследуемого вещества *.

Качественный анализ выполняют в две стадии. Сначала проводят предварительные испытания, а затем переходят к систематическому анализу катионов и анионов.

§ 2. Предварительные испытания

Предварительные испытания позволяют установить присутствие некоторых элементов, обнаружение которых затруднено при систематическом ходе анализа. Так, некоторые ионы не осаждаются полностью ни в одной группе, другие увлекаются в осадок в процессе осаждения отдельных катионов и анионов, некоторые разрушаются при подкислении, нагревании и т. п., наконец, ряд ионов приходится вводить в анали-

* Методы взятия средней пробы описываются в специальных руководствах.

зируемую смесь при систематическом анализе. Поэтому их предварительно обнаруживают дробным методом в отдельных пробах исходного раствора.

В зависимости от физического состояния анализируемого вещества проводят различные предварительные испытания.

Для предварительных испытаний, связанных с нагреванием вещества, обычно достаточно небольшое количество сухого образца, размером от просяного до конопляного зерна. Твердый образец должен быть тщательно измельчен и хорошо смешан. Если анализу подвергается раствор, то его предварительно выпаривают и испытаниям подвергают сухой остаток.

Окрашивание пламени. При внесении в бесцветное пламя горелки летучих соединений некоторых элементов пламя окрашивается. Например:

Элемент	Окраска пламени
Натрий	Желтая
Кальций	Кирпично-красная
Стронций	Карминово-красная
Калий	Фиолетовая
Барий	Зелено-желтая
Бор, медь, висмут	Зеленая
Свинец, олово, сурьма, мышьяк	Бледно-синяя
Литий	Малиново-красная
Индий, таллий	Темно-голубая

Нагревание в фарфоровой чашке, микротигле или в калильной трубке. Образец анализируемого вещества помещают в фарфоровую чашку или тигель и затем нагревают на пламени горелки. Температуру повышают медленно и доводят ее до 600 °С (температура красного каления). В процессе нагревания образца могут наблюдаться термическое разложение, окисление, возгонка и химические реакции между отдельными компонентами, входящими в состав испытуемого вещества.

При нагревании неизвестного вещества всегда нужно соблюдать крайнюю осторожность, так как это вещество при нагревании может воспламениться или даже взорваться. Поэтому сначала испытывают только очень небольшое количество исследуемого вещества. Иногда нагревание вещества проводят в калильной трубке.

Калильной трубкой называют пробирку из тугоплавкого стекла длиной около 5—6 см и диаметром 0,5 см.

Небольшое количество анализируемого вещества (около 0,1 г) насыпают на дно калильной трубки, закрепляют трубку в горизонтальном положении и медленно нагревают в пламени газовой горелки, внимательно наблюдая за происходящими изменениями вещества.

Испытуемое вещество может: а) полностью возгоняться; б) возгоняться частично; в) совсем не возгоняться.

Если вещество возгоняется полностью, то следует предположить, что нелетучие соединения отсутствуют; при частичной возгонке можно заключить, что вещество состоит лишь частично из летучих продуктов; если вещество не возгоняется, то летучие соединения отсутствуют.

Если вещество нелетуче, то это указывает на отсутствие солей ртути и аммония, карбонатов, разлагающихся с образованием двуокиси углерода, органических и элементоорганических соединений, веществ, в состав которых входит кристаллизационная или адсорбированная вода (гели или гидраты), и т. д.

Если вещество возгоняется, то по окраске возгона (сублимата) также можно сделать ряд выводов:

белый возгон свидетельствует о возможном присутствии солей аммония, хлорида и бромида ртути, окисей мышьяка и сурьмы;

желтый — о присутствии сернистых соединений ртути, мышьяка, иодида ртути и элементной серы;

серый или *черный* — о присутствии соединений ртути, мышьяка, иодидов, органических соединений и др.

При нагревании веществ в калильной трубке наряду с возгонкой может происходить выделение паров и газов. Так, образование капель воды указывает на присутствие солей, содержащих кристаллизационную воду, органических соединений, гидроокисей, основных или кислых солей.

Выделение кислорода свидетельствует о присутствии перекисных соединений, нитратов, хлоратов, перманганатов и других богатых кислородом соединений; двуокиси углерода — о присутствии карбонатов, оксалатов и органических соединений; окиси углерода — о присутствии оксалатов и органических соединений; окислов азота — о присутствии нитратов и нитритов; выделение хлора, брома и иода — о присутствии хлоридов, бромидов и иодидов, гипохлоритов, хлоратов, броматов, иодатов и других подобных соединений, разлагающихся при нагревании или вступающих в реакцию окисления — восстановления; выделение аммиака свидетельствует о присутствии солей аммония, цианидов, роданидов и т. п.

Если вещество плавится, то возможно присутствуют нитраты, нитриты, ацетаты, карбонаты и сульфаты щелочных металлов, квасцы, сульфаты железа, цинка, меди, а также $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$ и т. п.

Если вещество изменяет свой цвет, то не исключена возможность присутствия солей тяжелых металлов, разлагающихся с образованием окислов (например, CuO, CdO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, PbO, NiO и т. п.). Желтый хромат аммония (а) и оранжевый бихромат аммония (б) при нагревании разлагаются с образованием зеленой окиси хрома:

$$2(NH_4)_2CrO_4 \xrightarrow{t} \mathbf{Cr_2O_3} + 2NH_3\uparrow + N_2\uparrow + 5H_2O \qquad (а)$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} \mathbf{Cr_2O_3} + N_2\uparrow + 4H_2O \qquad (б)$$

Желтый арсенит серебра становится темно-коричневым вследствие образования метаарсената серебра и металлического серебра:

$$Ag_3AsO_3 \xrightarrow{t} \mathbf{2Ag} + AgAsO_3$$

Молибдаты и вольфраматы, реагируя с восстановителями, дают продукты реакций, окрашенные в синий цвет:

$$Na_2C_2O_4 + 2MoO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + \mathbf{Mo_2O_5}$$

Соли кобальта и марганца при нагревании в смеси с нитратами, нитритами и хлоратами щелочных металлов окисляются до трех- и четырехвалентного состояния:

$$4CoSO_4 + O_2 \longrightarrow \mathbf{2Co_2O_3} + 4SO_3\uparrow$$

$$2MnSO_4 + O_2 \longrightarrow \mathbf{2MnO_2} + 2SO_3\uparrow$$

Получение окрашенных перлов. Очень часто в качестве предварительного испытания прибегают к получению окрашенных перлов буры или фосфорной соли.

Реакции окрашивания перлов не всегда надежны, так как окраска перлов меняется в зависимости от температуры нагревания и от концентрации испытуемого вещества. Кроме того, при наличии в испытуемом веществе нескольких элементов, образующих окрашенные соединения, получаются перлы смешанной, трудноразличимой окраски (табл. 33).

Таблица 33. **Окраска перлов буры некоторыми элементами**

Элемент	В окислительном пламени	В восстановительном пламени
Никель	Красно-бурая	Фиолетово-серая
Кобальт	Синяя	Темно-синяя
Железо	Буровато-зеленая	Зеленая
Марганец	Фиолетовая	Бесцветная
Хром	Изумрудно-зеленая	Желто-зеленая
Медь	Синяя	Красно-бурая

Действие разбавленной серной кислоты на испытуемое вещество. К части анализируемого вещества на холоду приливают 2 н. раствор серной кислоты и наблюдают выделение газов и паров:

CO_2 (газ без запаха) выделяется в том случае, если в исходной смеси содержатся карбонаты;

SO_2 (газ с запахом горящей серы) — при содержании сульфитов (без выделения серы) или тиосульфатов (с выделением серы);

H_2S (газ с запахом тухлых яиц) — при содержании в испытуемом веществе сульфидов;

HCN (газ с запахом горького миндаля) — при содержании цианидов. Синильная кислота и ее водные растворы *очень ядовиты.* Незначительное содержание ее паров в воздухе (свыше 0,0003 г/л) опасно для жизни!

NO_2 (газ бурого цвета) — при содержании нитритов.

При нагревании смеси испытуемого вещества с серной кислотой также наблюдают выделение газов:

Cl_2 (зеленоватый газ со специфическим резким запахом) выделяется в том случае, если в исходном веществе содержались гипохлориты;

CH_3COOH — при содержании ацетатов;

O_2 (газ без запаха, поддерживающий горение) выделяется при содержании в исходном веществе перекисных соединений.

Более подробно о действии H_2SO_4 см. гл. XI и XII.

Действие концентрированной серной кислоты. После действия разбавленной серной кислоты на анализируемое вещество (раствор) к той же пробе приливают концентрированную серную кислоту. Брать новую пробу анализируемого вещества для этого не следует. Если анализируемая смесь реагирует с разбавленной серной кислотой, то при добавлении концентрированной кислоты непосредственно к испытуемому веществу реакция протекает очень бурно, содержимое пробирки разбрызгивается. (*Осторожно!* Серная кислота может ожечь лицо и руки!)

При действии концентрированной серной кислоты могут дополнительно выделяться газы и пары:

Cl_2 и HCl — при содержании хлоридов;

CrO_2Cl_2 (красно-бурые пары) — при совместном содержании бихроматов, хроматов и хлоридов;

SO_2 — при содержании в испытуемом веществе роданидов;

CO и CO_2 — при содержании оксалатов;

ClO_2 (газ желтого цвета) — при содержании хлоратов;

$HBr + Br_2$ (желто-бурый газ) — при содержании бромидов;

I_2 (фиолетовые пары) — при содержании в исходной смеси иодидов;

NO_2 (бурые пары) — при содержании нитратов;

O_2 — при содержании в исходной смеси кислородсодержащих соединений (перекисей, окисей, гидроокисей или кислородсодержащих солей высоковалентных элементов, хроматов, перманганатов и т. п.);

HF — при содержании фторидов и фторсиликатов.

Растворение в воде. Небольшую пробу анализируемого вещества растворяют в дистиллированной воде. Проба на растворимость в воде имеет большое значение и дает возможность судить о составе исследуемого вещества (см. ниже).

Определение pH раствора. pH раствора определяют при помощи шкалы стандартных растворов индикаторов или универсального индикатора (см. гл. III, § 16).

В кислом растворе (при низких значениях pH) не могут содержаться соли угольной, тиосерной, сернистой, сероводородной, азотистой кислот, так как они в сильнокислой среде разлагаются. В сильнокислом растворе не могут содержаться также соли щелочных и щелочноземельных металлов слабых кислот: уксусной, борной, кремневой, хлорноватистой, средние соли фосфорной, мышьяковистой и др., которые в такой среде разлагаются с образованием свободных кислот или моно- и дигидроанионов. Наконец, в кислом растворе несовместимо присутствие многих окислителей и восстановителей. Однако следует иметь в виду, что слабокислые растворы могут представлять собой буферные смеси (смесь растворов CH_3COOH и CH_3COONa; H_3BO_3 и $Na_2B_4O_7$ и т. д.) и, следовательно, могут содержать соли щелочных и щелочноземельных металлов.

В щелочной среде отсутствуют соли слабых оснований и сильных кислот.

Обнаружение окислителей и восстановителей. Так как в процессе систематического хода анализа окислители или восстановители, входящие в состав анализируемого вещества, могут претерпевать различные изменения, вызываемые реакциями окисления — восстановления, то необходимо проводить предварительные пробы на присутствие окислителей (с помощью H_2SO_4 и KI) и восстановителей (с помощью H_2SO_4 и $KMnO_4$; H_2SO_4 и I_2; H_2SO_4 и $Fe^{3+} + K_3[Fe(CN)_6]$).

Следует иметь в виду, что некоторые смеси окислителей и восстановителей при нагревании сухого вещества реагируют со взрывом. Поэтому прежде чем проводить испытания на окрашивание пламени, с калильной трубкой и т. п., необходимо с самого начала установить, не входят ли в состав анализируемого вещества взрывчатые смеси. Для этого небольшое количество исследуемого вещества помещают в тигель, который устанавливают в штативе под тягой, защищают лицо щитом из органического стекла и нагревают тигель на пламени газовой горелки. В присутствии взрывчатых смесей наблюдается вспышка.

Если исследуемое вещество содержит в своем составе взрывчатые смеси, то его нельзя растирать в ступке и нагревать в калильной трубке. Такие смеси анализируют, применяя специальные методы.

§ 3. Растворение анализируемого вещества в воде, кислотах и щелочах

Определение растворимости проводят с малыми количествами испытуемого вещества. Твердое вещество прежде всего следует растворить в воде (сначала в холодной, потом в горячей). Если вещество полностью в воде не растворяется, то осадок следует отцентрифугировать или отделить с помощью микропипетки (рис. 29). Часть водного экстракта собирают на часовое стекло и выпаривают на водяной бане. Если вещество растворимо хотя бы частично, то после выпаривания на часовом стекле остается остаток. Затем исследуемое вещество пробуют растворить в разбавленной хлористоводородной кислоте. Если вещество не растворяется в разбавленной кислоте, то его растворяют в концентрированной хлористоводородной кислоте. Так же испытывают отношение веществ к азотной, серной, фтористоводородной (в платиновой или в полиэтиленовой посуде!) и хлорной кислотам, к царской водке, раствору аммиака, едким щелочам, органическим растворителям.

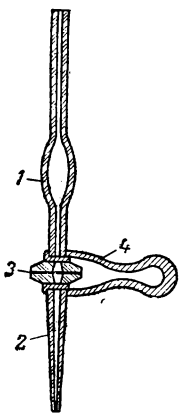


Рис. 29. Микропипетка Малярова:
1, 2 — стеклянные трубки; *3* — кружок фильтровальной бумаги; *4* — зажим.

При растворении исследуемого вещества в воде, кислотах и основаниях следует внимательно наблюдать за происходящими явлениями, сопутствующими процессам растворения.

Например, действие воды может сопровождаться гидролитическим расщеплением растворяемого вещества. При этом образуются осадки основных солей и гидроокисей, а раствор становится кислым или щелочным.

Действие хлористоводородной кислоты часто сопровождается выделением газообразного водорода (что указывает на наличие свободных металлов), газообразного хлора (что указывает на присутствие окислителей).

Действие азотной кислоты вызывает выделение окислов азота (что указывает на присутствие восстановителей).

Желательно подобрать такой растворитель, в котором анализируемое вещество растворяется без остатка. Очень часто бывает, что анализируемая смесь частично растворяется в одном растворителе, частично в другом. Например, часть вещества растворяется в воде, часть — в хлористоводородной кислоте, а остаток — в растворе аммиака. В таких случаях пробуют из этих отдельных растворов сделать общую смесь, характеризующуюся кислой реакцией среды. Иногда при смешении вновь образуется осадок, тогда каждую часть исследуемого вещества (растворимую и нерастворимую) анализируют отдельно. Иногда образующийся при смешении осадок не мешает дальнейшему ходу анализа. Например, если смешать водную вытяжку, в которой находятся растворимые в воде соединения (например, Na_2SO_4) с хлористоводородным раствором, в котором содержатся ионы ранее не растворившихся в воде соединений (например, $FePO_4$), и аммиачный раствор, содержащий, видимо, аммиакаты (например, $[Ag(NH_3)_2]^+$), то в осадок могут выпасть (вследствие нейтрализации аммиака) растворимые в аммиаке соединения (например, AgCl), которые нисколько не мешают дальнейшему ходу анализа катионов.

Если все же после рекомендуемой обработки остается нерастворимый остаток, то его анализируют отдельно.

Нерастворимые в воде и кислотах вещества переводят в раствор другими методами (см. § 4).

Растворение солей и других соединений. При растворении соли или другого соединения поступают так, как указано выше. Если предварительно было установлено, что исследуемое вещество частично растворяется в воде, то сначала следует экстрагировать водой всю ту его часть, которая растворима в воде, а затем подвергнуть анализу на катионы и анионы.

Нерастворяющийся остаток обычно затем пробуют растворить в кислотах. При этом в случае частичного растворения анализируемого вещества желательно всякий раз извлекать из него все то, что растворяется в данном растворителе.

При растворении в кислотах нерастворимых в воде соединений не следует забывать, что некоторые катионы при взаимодействии с хлористоводородной и серной кислотами образуют осадок малорастворимых хлоридов и сульфатов, а при взаимодействии с азотной кислотой могут протекать нежелательные процессы окисления.

Как правило, следует избегать избытка кислот.

Растворение металлов. Металлы (за исключением щелочных и щелочноземельных металлов) не реагируют с водой и не переходят в раствор. Растворение металлов в кислотах обычно сопровождается выделением газообразного водорода, например:

$$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2\uparrow$$

Однако не всегда при растворении металла в кислоте наблюдается выделение водорода. Так, при растворении металлов в азотной кислоте вместо водорода выделяются окислы азота:

$$Fe + 4HNO_3 \longrightarrow Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

При действии на некоторые металлы концентрированной серной кислоты выделяется двуокись серы:

$$Cu + H_2SO_4 \longrightarrow CuO + H_2O + SO_2\uparrow$$
$$CuO + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O$$

Способность металлов вступать во взаимодействие с водой и кислотами с образованием тех или иных продуктов реакций зависит от значений стандартных (нормальных) окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих веществ.

Чем ниже стандартный электродный потенциал, тем легче металл растворяется в воде и кислотах. Рассмотрим, например, ряд окислительно-восстановительных потенциалов:

Металл	Ca	Zn	Cu	Hg	Au
Стандартный электродный потенциал, В . . .	−2,87	−0,762	+0,3448	+0,854	+1,68

В этом ряду наименьшим стандартным электродным потенциалом обладает кальций (−2,87 В), наивысшим — золото (+1,68 В). И действительно, кальций растворяется не только в кислотах, но и в воде, а золото не растворяется ни в воде, ни в кислотах. Цинк, потенциал которого отрицательный, но меньше потенциала кальция, уже не растворяется в воде, но растворяется в хлористоводородной, серной и азотной кислотах. Медь и ртуть, стандартные электродные потенциалы

которых положительны, не растворяются в хлористоводородной, серной и азотной кислотах с выделением водорода. Это объясняется тем, что ионы водорода не окисляют металлы, обладающие положительным потенциалом. Такие металлы, как Cu, Hg, окисляясь азотной и серной кислотами, способны восстанавливать их соответственно до окислов азота и двуокиси серы.

При растворении в азотной и хлорной кислотах сплавов, содержащих сурьму, олово, мышьяк, фосфор, вольфрам, серу и т. п., образуются соответствующие кислоты, например:

$$Sn + 4HNO_3 \longrightarrow \downarrow\mathbf{H_2SnO_3} + H_2O + 4NO_2$$

$$8As + 5HClO_4 + 12H_2O \longrightarrow \mathbf{8H_3AsO_4} + 5HCl$$

При растворении металлов или сплавов в царской водке образуются хлориды металлов или комплексные соединения. Действие царской водки основано на окислении и комплексообразовании (см. гл. XI, § 10).

Некоторые металлы и неметаллы (Sn, Zn, Al, Si и др.) растворяются в щелочах. Поэтому при анализе некоторые сплавы (например, алюминиевые) растворяют в 25%-ном растворе NaOH. В раствор переходят алюминий, цинк, олово, кремний; в осадке остаются железо, магний, марганец, медь и другие нерастворимые в щелочах компоненты исследуемых сплавов.

Растворение сплавов. Изучением природы сплавов занимается металлография. Для исследования сплавов в металлографии пользуются термическим анализом, микроскопическим изучением шлифов и рентгеноструктурным анализом. Описание этих методов не входит в задачу курса качественного анализа. Поэтому в дальнейшем речь будет идти лишь о качественном химическом анализе сплавов.

В зависимости от основных элементов, входящих в состав сплавов, их делят на группы (черные, цветные, легкие и т. д.).

Некоторые сплавы можно различить по внешнему виду, как, например, легко отличить чугун от бронзы и баббита. Это значительно облегчает выбор схемы анализа.

Перед химическим анализом сплавы растворяют в кислотах или щелочах или сплавляют с Na_2CO_3 и $NaNO_3$; $KHSO_4$; Na_2O_2 и др. Сплав измельчают: с помощью сверла получают стружку, с помощью пилы или грубого напильника — опилки; если сплав хрупкий, то его измельчают в стальной ступке. Если сплав не растворяется в серной, хлористоводородной или азотной кислотах, то его обрабатывают царской водкой. Сплавы, содержащие алюминий и цинк, реагируют с едкими щелочами с выделением водорода и образованием цинкатов, алюминатов.

При растворении в азотной кислоте сплава, содержащего олово и сурьму, образуются осадки метаоловянной и сурьмяной кислот, которые затем сплавляют с Na_2CO_3 и углем. При этом сурьма и олово восстанавливаются до металлов, их отделяют, растворяют в $HCl + HNO_3$ и полученные растворы анализируют. Если сплав содержит углерод или графит, то после растворения его в кислоте остается черный остаток. Остаток может также содержать кремневую кислоту.

При анализе сплавов главным образом устанавливают, какие металлы входят в его состав; кроме того, проверяют присутствие в сплаве углерода, кремния, фосфора, мышьяка и т. п. Для этого образец сплава растворяют в окислительной среде и тем самым переводят углерод в CO_2, Si в H_2SiO_3, P в H_3PO_4, S в H_2SO_4, As в H_3AsO_4 и т. п., т. е. в соединения, которые легко обнаружить с помощью качественных реакций.

Лучшими растворителями сплавов являются серная и азотная кислоты вследствие того, что при растворении в них металлов образуются нелетучие соединения; кроме того, в указанных кислотах растворяются и такие металлы, которые не реагируют с хлористоводородной кислотой.

Растворение ведут под тягой. Перед концом растворения смесь нагревают (лучше всего на водяной бане, чтобы не было перегрева). Полученный раствор выпаривают почти досуха, затем разбавляют водой и далее анализируют обычными способами. Если при растворении сплава образуется нерастворимый осадок, то его отфильтровывают и анализируют отдельно.

Иногда для ускорения растворения металла в серной кислоте к ней добавляют концентрированную перекись водорода (пергидроль).

Если сплав растворяют в щелочи, то при этом в раствор полностью переходят алюминий и цинк и частично другие металлы. Смесь разбавляют водой и фильтруют. Нерастворившийся остаток после тщательного промывания горячей водой растворяют в кислотах. Щелочной и кислый растворы анализируют раздельно.

§ 4. Переведение в растворимое состояние веществ, нерастворимых в воде, кислотах и щелочах

Общими приемами перевода нерастворимых в воде, кислотах и щелочах соединений в растворимое состояние являются:

1) получение содовой вытяжки (см. гл. V, § 9);

2) сплавление с пиросульфатом калия $K_2S_2O_7$ или с гидросульфатом калия $KHSO_4$, который при сплавлении превращается в $K_2S_2O_7$;

3) сплавление с Na_2CO_3 или со смесями: Na_2CO_3 и $NaHCO_3$, Na_2CO_3 и K_2CO_3, Na_2CO_3 и $KClO_3$, Na_2CO_3 и KNO_3, Na_2CO_3 и Na_2O_2, Na_2CO_3 и $NaBiO_3$, Na_2CO_3 и S, Na_2CO_3 и SiO_2.

Например, для растворения нерастворимого в воде, кислотах и щелочах феррофосфора Fe_2P его сплавляют со смесью Na_2CO_3 и Na_2O_2; при этом происходит реакция:

$$2Fe_2P + 11Na_2O_2 \xrightarrow{Na_2CO_3} 2Fe_2O_3 + 2Na_3PO_4 + 8Na_2O$$

Полученный плав обрабатывают горячей водой: Na_3PO_4 и Na_2O растворяются, а в осадке остается Fe_2O_3. Окись железа растворяют в кислоте. Фильтрат после отделения Fe_2O_3 и раствор, полученный при растворении Fe_2O_3 анализируют отдельно.

Нерастворимые в кислотах соединения (природная окись железа, окислы алюминия, титана, хрома и т. п.) сплавляют с $KHSO_4$ или с $K_2S_2O_7$. Эти вещества при высокой температуре разлагаются с выделением SO_3:

$$2KHSO_4 \xrightarrow{t} K_2S_2O_7 + H_2O$$

$$K_2S_2O_7 \xrightarrow{t} K_2SO_4 + SO_3$$

Выделяющийся SO_3 с окислами металлов может образовать растворимые в воде соли, например:

$$Al_2O_3 + 3SO_3 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3$$

Сплавление с $K_2S_2O_7$ проводят в фарфоровых или кварцевых тиглях с крышками. Смесь тонко измельченного испытуемого вещества с десятикратным по массе количеством плавня нагревают до температуры,

немного превышающей температуру плавления пиросульфата, следя за тем, чтобы пары SO_3 не выделялись из-под крышки тигля. Через полчаса после начала плавления температуру несколько повышают и доводят до температуры слабокрасного каления. Нагревание продолжают до получения прозрачной массы. Остывший плав растворяют в воде.

Малорастворимые в кислотах силикаты, алюмосиликаты и огнеупорные окислы сплавляют со щелочными плавнями.

Действие Na_2CO_3 основано на переводе нерастворимых соединений в карбонаты, растворимые в минеральных кислотах (см. гл. V, § 9):

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3 + Na_2SO_4$$
$$BaCO_3 + 2HCl \longrightarrow BaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Добавки понижают температуру плавления сплавляемых масс и способствуют протеканию реакций окисления — восстановления. При этом, например, соединения хрома(III) окисляются в хроматы, фосфиды — в фосфаты и т. д.

Сплавление с Na_2CO_3 проводят в платиновых тиглях. Сплавление со смесью Na_2CO_3 и Na_2O_2 выполняют в железных или никелевых тиглях.

При сплавлении с Na_2CO_3, K_2CO_3 (или их смесью) тонко измельченное исследуемое вещество смешивают с восьмикратным количеством плавня. Смесь помещают в тигель и равномерно засыпают двукратным количеством Na_2CO_3. Первые 10—15 мин нагревание ведут в открытом тигле, а потом 20—30 мин — в закрытом. Затем тигель быстро охлаждают, погружая нижнюю его часть в стакан с холодной водой, чтобы плав лучше отставал от стенок тигля. Если плав при опрокидывании тигля и постукивании по нему палочкой не выпадает, то в охлажденный тигель наливают воды и нагревают его до тех пор, пока содержимое не отстанет от его стенок.

Плав выщелачивают горячей водой, нерастворившийся осадок отфильтровывают и тщательно промывают на фильтре горячей водой до полного удаления анионов, образующих осадки с Ag^+ и Ba^{2+}.

Карбонатно-щелочной раствор используют для анализа анионов, а кислотный раствор — для анализа катионов и некоторых анионов, остающихся в карбонатном осадке (F^-, Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, PO_4^{3-} и других ионов).

Если сплавление ведут с Na_2CO_3 и серой, то получают тиосоли сурьмы, мышьяка и олова, которые легко переходят в раствор. Обычно для сплавления прибавляют тройное количество серы по отношению к массе осадка.

§ 5. Анализ исследуемого вещества

После предварительных испытаний и подготовки исследуемого вещества приступают к систематическому его анализу.

Возможны два случая:

1. Исследуемое вещество представляет собой индивидуальное вещество: металл или неметалл, какую-либо соль (простую, сложную или комплексную), окись, гидроокись, кислоту и т. п.; индивидуальное вещество может быть химически чистым или содержать небольшие примеси.

2. Анализируемое вещество представляет собой сплав или смесь солей, окисей, гидроокисей, кислот и т. п.

Определение химического состава индивидуального вещества при помощи качественного анализа имеет некоторые особенности и отличается от анализа смеси веществ.

В том случае, когда химическая формула анализируемого индивидуального вещества неизвестна, то путем анализа устанавливают качественный состав анализируемого вещества. Если химическая формула анализируемого вещества известна, то его анализ сводится к установлению наличия примесей в анализируемом веществе. Другими словами, целью качественного анализа известного индивидуального вещества является определение степени его чистоты.

Например, если для анализа дана сода, то очень часто требуется установить, какие посторонние примеси сопутствуют основному веществу Na_2CO_3. Это могут быть NaCl, CaO, $CaCO_3$, $NaHCO_3$, соли тяжелых металлов, сульфаты и др. Для анализа может быть дан определенный металл, например медь, сопутствующими примесями которой могут быть железо, цинк, олово, фосфор и т. д. Следует помнить, что при анализе веществ, содержащих в качестве основной составной части то или иное соединение (например, Na_2CO_3) или тот или иной элемент (например, Cu) в преобладающем количестве, в первую очередь осаждают примеси во избежание соосаждения их с основной составной частью анализируемого вещества.

Испытание на чистоту анализируемого вещества проводят по специально разработанным государственным стандартам (ГОСТ).

§ 6. Обнаружение металлов и неметаллов

В некоторых специальных случаях требуется установить присутствие или отсутствие в данном природном или промышленном объекте свободных металлов или неметаллов. В этом случае химику-аналитику, прежде чем приступать к растворению образца исследуемого вещества с целью последующего обнаружения в полученном растворе катионов и анионов, необходимо прибегнуть к специальным приемам анализа.

Обнаружение металлов. Очень часто наличие свободных металлов в данном объекте нетрудно установить по внешнему виду исследуемого материала, так как металлы и сплавы отличаются рядом характерных физических свойств (металлическим блеском, цветом, ковкостью, тягучестью, твердостью, электропроводностью и т. п.). Но в ряде случаев требуется провести специальное исследование для того, чтобы быть уверенным в своих выводах. Существуют различные способы обнаружения свободных металлов. Ниже описывается один из таких общих способов.

Проба с гексацианоферратом(III) железа $Fe[Fe(CN)_6]$. Приготовьте свежую смесь равных объемов 0,4%-ного раствора $FeCl_3$ и 0,8%-ного раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. При этом наблюдается появление бурого окрашивания, вызываемого образованием $Fe[Fe(CN)_6]$:

$$Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftarrows Fe[Fe(CN)_6]$$

Полученное соединение является сильным окислителем, реагирующим не только с водорастворимыми восстановителями, но и с металлами и их сплавами.

Обработайте в одном из углублений фарфоровой пластинки полученным раствором $Fe[Fe(CN)_6]$ небольшую пробу сухого образца. Смесь тщательно перемешайте стеклянной палочкой. В присутствии свободных металлов или их сплавов появляется синее окрашивание.

Реакция окисления — восстановления протекает в две фазы:

$$2Fe^{3+} + Me \longrightarrow 2Fe^{2+} + Me^{2+} \quad (а)$$

$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + Me \longrightarrow 2[Fe(CN)_6]^{4-} + Me^{2+} \quad (б)$$

При этом Fe^{2+} взаимодействует с избытком гексацианоферрата(III) с образованием турнбулевой сини, а избыток Fe^{3+} дает с $[Fe(CN)_6]^{4-}$ берлинскую лазурь, оба продукта синего цвета.

Обнаружение неметаллов. Многие неметаллы можно отличить по их физическим признакам (физическому состоянию, цвету, запаху, хрупкости — если они тверды, и т. п.). Например, серу можно легко отличить от других неметаллов и металлов по ее желтоватому цвету, хрупкости, способности плавиться, кипеть и перегоняться при нагревании, способности растворяться в сероуглероде, по очень плохой проводимости тепла и электричества, нерастворимости в воде и т. д. Однако сера может входить в состав данного вещества в таком виде (или в столь незначительных количествах), что ее трудно или практически невозможно обнаружить по внешним признакам. В таких случаях для обнаружения неметаллов приходится прибегать к специальным приемам качественного анализа.

Существуют различные методы открытия свободных неметаллов. Ниже приводится один из способов обнаружения серы.

Кристаллическая сера отличается способностью растворяться в сероуглероде. Поэтому, если мелкоизмельченное исследуемое вещество, содержащее серу, тщательно экстрагировать х. ч. сероуглеродом (предварительно взболтанным с металлической ртутью), то сера перейдет в сероуглеродный раствор. После выпаривания растворителя сера остается в остатке.

При нагревании серы с раствором сульфита натрия получается тиосульфат натрия:

$$Na_2SO_3 + S \longrightarrow \mathbf{Na_2S_2O_3}$$

Образование тиосульфата можно констатировать известными чувствительными реакциями на $S_2O_3^{2-}$ (см. гл. XII, § 4).

При встряхивании металлической ртути с сероуглеродным раствором серы получается HgS, в котором сера открывается также известными методами. Одним из таких методов является открытие сульфидов, тиосульфатов и тиоцианатов (роданидов) при помощи иод-азидной реакции (см. ниже).

Реакцию проводят следующим образом. Небольшую пробу исследуемого образца сильно встряхивают в пробирке с 3—5 мл х. ч. CS_2 и каплей металлической ртути. Даже в присутствии следов серы поверхность ртути покрывается налетом HgS. После встряхивания сероуглерод слейте со ртути. Ртуть поместите на часовое стекло, которое поставьте на нагретую водяную баню и нагревайте до тех пор, пока не удалятся последние следы сероуглерода (*под тягой*!). Затем прилейте несколько капель азид-иодного раствора (0,03 г NaN_3 на 1 мл 0,1 н. раствора иода). В присутствии HgS наблюдается обильное выделение газообразного азота, что свидетельствует о наличии серы в исследуемом продукте:

$$2NaN_3 + I_2 \xrightarrow{HgS} 2NaI + 3N_2\uparrow$$

HgS играет роль катализатора, способствующего разложению азид-иодного раствора.

§ 7. Идентификация солей и других индивидуальных соединений

АНАЛИЗ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

Перед систематическим исследованием данного соединения изучают под микроскопом его кристаллическую форму (если оно кристаллическое), отмечают его цвет, запах, отношение к нагреванию, прокаливанию, к воде, кислотам, щелочам и пр. (см. § 1). Далее приступают к систематическому анализу.

Пример 1. Дано кристаллическое слегка зеленоватое вещество [допустим, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$]. Требуется определить, какие элементы входят в состав исследуемого вещества.

По внешнему виду вещества можно предположить, что в его состав не входят интенсивно окрашенные ионы [хромат, бихромат, манганат, перманганат, гексанитрокобальтат(III), ионы кобальта и др.].

Предварительные испытания. 1. Окрашивание пламени. Испытуемое вещество не дает характерного окрашивания бесцветного пламени горелки. Следовательно, исключается содержание солей калия, кальция, стронция, бария, меди, свинца, сурьмы, мышьяка, бора и некоторых других соединений.

2. Нагревание в калильной трубке. При нагревании в калильной трубке вещество частично возгоняется, пахнет NH_3; кроме того, выделяются капельки воды. Следовательно, при нагревании испытуемое вещество разлагается с образованием как летучих, так и нелетучих продуктов, т. е. *оно может быть солью аммония или ртути, в его состав могут входить мышьяк и сурьма. Выделение паров воды указывает на содержание в исходном веществе кристаллизационной воды.* Однако нужно помнить, что вода выделяется также при нагревании органических соединений, гидроокисей, основных и кислых солей.

3. Получение окрашенных перлов. Перл буры окрашивается исследуемым веществом в окислительном пламени в буровато-желтый цвет, а в восстановительном — в зеленый цвет. Отсюда *можно заключить, что исследуемое вещество содержит соединения железа.*

4. Действие разбавленной серной кислоты. При действии разбавленной серной кислоты каких-либо изменений не наблюдается. Следовательно, анализируемое вещество не является карбонатом, сульфитом, тиосульфатом, не является оно также и сульфидом, цианидом, нитритом, гипохлоритом, ацетатом, перекисью, которые легко разлагаются кислотами.

5. Действие концентрированной серной кислоты При действии концентрированной серной кислоты тоже никаких видимых изменений не наблюдается. Следовательно, анализируемое вещество не представляет собой хлорида, бромида, ионида, фторида, роданида, оксалата, хлората, нитрата и т. п.

6. Растворение вещества. В данном случае испытуемое соединение растворимо в воде. Следовательно, оно не относится к числу нерастворимых в воде фосфатов, арсенитов, силикатов, оксалатов, карбонатов, гидроокисей, сульфидов (за исключением соответствующих солей щелочных и щелочноземельных металлов и аммония), хлоридов V группы, сульфатов бария, стронция, кальция, свинца и закисной ртути, цианидов, образованных катионами III и IV аналитических групп [кроме цианида ртути(II)] и т. д.

7. Определение pH раствора. Вещество растворяют в воде и определяют pH среды. Если среда кислая, то анализируемое вещество может представлять собой кислоту или соль слабого основания и сильной кислоты. Если среда щелочная, то оно может быть основанием, основным окислом или солью сильного основания и слабой кислоты.

Водный раствор взятого для исследования соединения имеет кислую реакцию — *вещество может быть или свободной кислотой, или кислотным окислом, или солью, образованной катионами слабых оснований и анионами сильных кислот.*

8. Обнаружение окислителей и восстановителей. В отдельной пробе проводят реакции на присутствие окислителей с помощью $H_2SO_4 + KI$. Иод не выделяется, что свидетельствует об отсутствии окислителей.

В других пробах проводят реакции на присутствие восстановителей посредством $H_2SO_4 + KMnO_4$; перманганат калия обесцвечивается — *имеются восстановители.*

Систематический ход анализа. 1. Обнаружение катионов.

а) Обнаруживают NH_4^+, нагревая небольшое количество исследуемого раствора с едким натром; выделяющийся аммиак служит доказательством того, что в *испытуемом веществе имеются* NH_4^+.

б) В отдельной пробе обнаруживают железо(III) при помощи $K_4[Fe(CN)_6]$; осадок не образуется, следовательно ионы Fe^{3+} отсутствуют.

в) В отдельной пробе делают реакцию на железо(II) при помощи $K_3[Fe(CN)_6]$; по образующемуся осадку турнбулевой сини можно заключить, что в *растворе содержится* Fe^{2+}.

г) Осаждают хлористоводородной кислотой хлориды V группы. Осадок не образуется, значит отсутствуют (Ag^+, $[Hg_2]^{2+}$ и Pb^{2+}).

д) Пропускают в кислый раствор сероводород; осадок не образуется, это указывает на отсутствие ионов IV аналитической группы.

е) Действуют на раствор сульфидом аммония. При этом выпадает черный осадок (очевидно, FeS); осадок отфильтровывают и исследуют, проверяя на Fe^{2+}.

ж) К фильтрату после отделения FeS и разрушения избытка $(NH_4)_2S$ приливают раствор карбоната аммония; осадок не образуется, что свидетельствует об отсутствии ионов бария, стронция и кальция.

з) С отдельными пробами фильтрата проводят поверочные реакции на Mg^{2+}, Na^+ и K^+ (предварительно удалив NH_4^+). Отрицательные результаты свидетельствуют об отсутствии этих ионов.

Из проведенных испытаний можно сделать вывод, что в состав анализируемого вещества входят NH_4^+ *и* Fe^{2+}.

2. Обнаружение анионов. Затем приступают к открытию анионов.

а) На анализируемый раствор действуют нитратом бария; выпадает нерастворимый в кислотах осадок, следовательно, в растворе имеется SO_4^{2-}.

б) На анализируемый раствор действуют раствором $AgNO_3$. Осадок не образуется; анионов, осаждаемых в виде серебряных солей, нет.

Из проведенных опытов делают вывод, что в состав анализируемого вещества входят NH_4^+, Fe^{2+}, SO_4^{2-} *и кристаллизационная вода.*

И действительно, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — кристаллическое слегка зеленоватое вещество, растворимое в воде, не обладает запахом, не окрашивает бесцветного пламени горелки, частично возгоняется с выделением воды. Водный раствор данной соли имеет кислую реакцию, а при действии едкого натра выделяется аммиак и выпадает $Fe(OH)_2$; с гексацианоферратом(III) калия образует турнбулеву синь, с нитратом бария — нерастворимый в кислотах осадок $BaSO_4$; оно не реагирует с нитратом серебра, иодидом калия и кислотами, обесцвечивает раствор перманганата и т. д.

Пример 2. Пусть для анализа дано неизвестное твердое вещество черного цвета. Требуется определить его состав.

Внешний вид испытуемого соединения: твердое вещество, не имеет определенной кристаллической структуры; цвет вещества черный. Запах отсутствует.

По черному цвету вещества можно предположить, что оно представляет собой какой-либо сульфид (Ag_2S, HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, NiS, CoS, FeS, Fe_2S_3 и др.), окись или гидроокись трехвалентных кобальта, никеля, четырехвалентного марганца [Co_2O_3, $Co(OH)_3$, Ni_2O_3, $Ni(OH)_3$, MnO_2 и т. п.] или одно из следующих соединений: Ag_2O, BiI_3, Co_2TiO_4 и др.

Предварительные испытания. Соединение не окрашивает бесцветного пламени горелки в характерный цвет; при нагревании в калильной трубке выделяется вода; перл буры в окислительном пламени окрашивается в красно-бурый цвет, в восстановительном — в фиолетово-серый.

По-видимому, вещество не содержит солей, окрашивающих пламя в характерные цвета. *Выделяющаяся при нагревании вода указывает на то, что в испытуемом веществе может содержаться кристаллизационная вода, органические соединения, гидроокиси, основные или кислые соли. По окрашиванию перла буры можно заключить о присутствии соединений никеля.*

Испытуемое вещество не растворяется в воде и в разбавленной хлористоводородной кислоте, но растворяется в концентрированной хлористоводородной кислоте с выделением газообразного хлора. Получающийся раствор окрашен в зеленый цвет. При действии разбавленной серной кислоты никаких видимых изменений не наблюдается. В концентрированной серной кислоте исследуемое вещество растворяется, выделяя кислород. Полученный раствор окрашен в зеленый цвет.

По цвету раствора можно предположить, что анализируемое вещество содержит соединения никеля, меди или хрома(III). По выделению хлора можно заключить, что испытуемое вещество является окислителем, окисляющим Cl^-*-ионы до элементного хлора.*

Выделяющийся при действии концентрированной серной кислоты кислород указывает на присутствие перекисей, гидроокисей или кислородсодержащих солей высоковалентных элементов.

Систематический ход анализа. 1. Обнаружение катионов.

а) Можно сделать вывод, что испытуемое вещество не содержит катионов V группы, так как при обработке его хлористоводородной кислотой осадок не образуется. Часть полученного солянокислого раствора разбавляют водой и наблюдают возможное образование осадка (разрушение комплексных соединений). Отсутствие осадка служит окончательным доказательством того, что в испытуемом веществе нет катионов группы серебра (за исключением ионов свинца, которые все же могут остаться в растворе).

б) При действии на кислый раствор сероводородом осадок не образуется. Следовательно, отсутствуют катионы IV и V аналитических групп.

в) Кислый раствор, насыщенный сероводородом, подщелачивают раствором аммиака; при этом выпадает черный осадок. Следовательно, *в растворе есть катионы III аналитической группы.* Сульфиды и гидроокиси катионов III группы осаждают раствором $(NH_4)_2S$. Полученный осадок отделяют и анализируют (см. гл. VI, § 20). *В результате анализа устанавливают присутствие ионов никеля.*

2. Обнаружение анионов. Оставшуюся от анализа катионов часть хлористоводородного раствора кипятят с Na_2CO_3. Никель выпадает в осадок, и его отделяют фильтрованием. Фильтрат нейтрализуют, и приготовленный таким образом раствор используют для обнаружения анионов.

Сравнивая результаты исследований, приходят к выводу, что в растворе, кроме Cl^-, других анионов нет. Однако эти анионы были введены в раствор с хлористоводородной кислотой. Поэтому необходимо проверить, действительно ли исходное вещество содержит хлорид-ионы. Для этого на испытуемое вещество действуют смесью растворов H_2SO_4 и $K_2Cr_2O_7$ (см. гл. XI, § 3) и по результатам анализа приходят к выводу, что испытуемое вещество не содержит Cl^-.

Следовательно, *анализируемый продукт представляет собой окись или гидроокись никеля.* Гидроокись и окись никеля (II) растворимы в разбавленной хлористоводородной кислоте, но окрашены они не в черный, а в зеленый цвет.

На основании этого делают заключение, что *исследуемый продукт представляет собой окись или гидроокись трехвалентного никеля.* Действительно, Ni_2O_3 и $Ni(OH)_3$ нерастворимы в разбавленной хлористоводородной кислоте и по окраске подходят к цвету данного анализируемого вещества. Весьма существенным доказательством такого заключения является тот факт, что окись и гидроокись никеля(III) действительно окисляют ионы хлора с образованием газообразного хлора и растворяются в концентрированной H_2SO_4, выделяя кислород:

$$4Ni(OH)_3 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 4NiSO_4 + O_2\uparrow + 10H_2O$$

Образование на стенках калильной трубки капелек воды убеждает аналитика в том, что испытуемое соединение представляет собой $Ni(OH)_3$.

АНАЛИЗ РАСТВОРА ИНДИВИДУАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Анализ раствора индивидуального вещества проще, чем анализ твердого вещества, так как отпадает операция перевода исследуемого соединения в раствор.

Например, дан раствор индивидуального вещества зеленого цвета. Требуется определить состав растворенного вещества.

По внешнему виду раствора можно предположить, что в состав исследуемого вещества входят окрашенные ионы (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+} и т. п.).

Предварительные испытания. 1. Окрашивание пламени. Испытуемое вещество окрашивает бесцветное пламя горелки в фиолетовый цвет. Следовательно, *можно предположить наличие в растворе ионов калия.*

2. Получение окрашенных перлов. Перл буры окрашивается исследуемым веществом в зеленый цвет. Следовательно, *возможно присутствие ионов хрома, меди, молибдена, ванадия, урана.*

3. Определение pH раствора. Допустим, что pH среды равен 13. Следовательно, среда сильнощелочная. При этом выделения NH_3 не наблюдается. В щелочном растворе должны отсутствовать катионы, образующие окиси и гидроокиси ($[Hg_2]^{2+}$, Bi^{3+}, Hg^{2+}, Fe^{2+}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Mg^{2+} и т. п.). Возможно, присутствуют катионы, не образующие малорастворимых окисей и гидроокисей в щелочном растворе (Li^+, Na^+,

K^+, Rb^+, Cs^+, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} и др.), а также катионы, гидроокиси которых растворимы в избытке щелочи (Sn^{2+}, Sn^{IV}, Sb^{III}, Sb^{V}, Pb^{2+},Cu^{2+}, Be^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, UO_2^{2+}, Ge^{IV}).

Систематический анализ. Обнаружение катионов. Обычно анализ катионов начинают с обнаружения NH_4^+, Fe^{2+} и Fe^{3+}. В данном случае эти испытания следует опустить, так как среда исследуемого раствора сильнощелочная, раствор не пахнет аммиаком и не содержит осадка.

В присутствии NH_4^+ в сильнощелочной среде наблюдалось бы выделение аммиака, в присутствии Fe^{2+} и Fe^{3+} в щелочной среде был бы осадок. Следовательно, этих катионов в растворе исследуемого вещества нет.

1. Поэтому в данном случае, приступая к анализу катионов, к небольшой пробе испытуемого раствора по каплям добавляют хлористоводородную кислоту для осаждения хлоридов группы серебра (катионов V группы). При осторожном подкислении раствора появляется муть, исчезающая при добавлении HCl. Следовательно, в анализируемом растворе содержатся катионы, образующие растворимые в избытке щелочи гидроокиси или разрушаемые кислотой комплексные соединения. По-видимому, отсутствуют катионы группы серебра, осаждаемые HCl в виде хлоридов, тиосоли, и растворимые силикаты, разлагающиеся кислотой с образованием осадков тиоангидридов и кремневой кислоты.

2. В кислый раствор пропускают сероводород. Осадок не образуется, это указывает на отсутствие ионов IV и V аналитических групп.

3. Нейтрализуют кислый раствор аммиаком и приливают раствор $(NH_4)_2S$. При этом выпадает серо-зеленый осадок. Осадок отфильтровывают и исследуют, *находят ионы хрома (III)*.

4. Фильтрат подкисляют и кипятят для удаления H_2S. К свободному от S^{2-} раствору приливают смесь растворов NH_4Cl, NH_3, $(NH_4)_2CO_3$. Осадок не образуется, что свидетельствует об отсутствии Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} в растворе.

5. С отдельными пробами фильтрата проводят поверочные реакции на катионы щелочных металлов. *Находят ионы калия.*

Обнаружение анионов. 1. При действии разбавленной и концентрированной серной кислоты видимых изменений не наблюдается.

2. Нейтрализуют раствор и приливают к нему раствор $Ba(NO_3)_2$. Осадка нет. Следовательно, нет анионов, осаждаемых Ba^{2+}.

3. Подкисляют исходный раствор азотной кислотой и добавляют раствор $AgNO_3$. Осадка нет. При нейтрализации раствора осадок также не образуется. Следовательно, отсутствуют анионы, осаждаемые Ag^+.

4. Подкисляют отдельную пробу H_2SO_4 и прибавляют раствор KI. Иод не выделяется. Следовательно, в растворе нет окислителей.

5. Другую пробу подкисляют H_2SO_4, добавляют несколько капель раствора $KMnO_4$ и нагревают. Окраска раствора $KMnO_4$ исчезает, что указывает на присутствие восстановителя. При этом раствор также окрашивается в оранжевый цвет, что *свидетельствует о наличии* Cr^{3+}, окисляющегося до $Cr_2O_7^{2-}$.

6. Проделывают частные реакции на анионы, осаждаемые Ba^{2+} и Ag^+. Реакции отрицательны.

Из проведенных опытов делают вывод, что в *состав анализируемого вещества входят* K^+ и Cr^{3+}. По-видимому, в исследуемом растворе находится хромит калия K_3CrO_3.

Действительно, K_3CrO_3 — растворимое в воде вещество зеленого цвета. Водный раствор K_3CrO_3 имеет сильнощелочную реакцию. Калиевые соли окрашивают бесцветное пламя горелки в фиолетовый цвет. Соединения хрома окрашивают перл буры в зеленый цвет. В состав K_3CrO_3 никакие анионы, кроме CrO_3^{3-}, не входят. Соединения хрома(III) не выделяют I_2 из раствора KI и обесцвечивают раствор $KMnO_4$ с образованием соединений хрома(VI).

§ 8. Обнаружение микропримесей

Простые и сложные вещества, с которыми приходится работать химику-аналитику, представляют собой не абсолютно химически чистые материалы. В ряде случаев в состав анализируемого вещества входят столь незначительные количества примесей («следы»), что, казалось бы, эти «микропримеси» не имеют особого значения. Однако за последнее время в ряде областей современной науки (химии, биологии и др.) и новой технике (атомной энергетике, полупроводниковой технике и др.) эти микропримеси, содержащиеся в основной массе исследуемого вещества, приобрели большое значение. Иногда примеси, определяемые тысячными и миллионными долями процента, обусловливают непригодность разнообразных природных и промышленных материалов для специальных технических целей. Поэтому качественное обнаружение примесей, сопутствующих данному веществу, и последующее их количественное определение составляет в настоящее время не менее важную задачу, чем анализ самого вещества с целью установления его основного состава и формулы соединения.

Обнаружение следов ионов свинца в серной кислоте. Поместите 1 каплю серной кислоты в склянку или колбу емкостью 1 л и разбавьте водой. Налейте 10 мл полученного образца разбавленной серной кислоты в пробирку и обработайте ее 5 каплями раствора * $Na_2[HgS_2]$.

При этом наблюдается частичное выделение осадка вследствие гидролиза $Na_2[HgS_2]$:

$$[HgS_2]^{2-} + HOH \rightleftarrows \downarrow\mathbf{HgS} + HS^- + OH^-$$

усиливающегося под влиянием ионов водорода кислоты.

Затем добавьте около 1 г х. ч. хлорида аммония. При добавлении NH_4Cl происходит полное выделение осадка HgS:

$$Na_2[HgS_2] + 2NH_4Cl \longrightarrow 2NaCl + \downarrow\mathbf{HgS} + (NH_4)_2S$$

В процессе выделения осадка HgS вместе с ним соосаждаются следы ионов свинца в виде PbS. Таким образом, HgS играет роль соосадителя. Концентрация ионов свинца в этом случае столь мала, что ионы свинца непосредственно не осаждаются в виде сульфида свинца.

Выделившийся осадок отфильтруйте с помощью фарфорового фильтрующего тигля, промойте водой и обработайте 5 мл перекиси водорода. При обработке осадка перекисью водорода сульфид свинца превращается в сульфат:

$$PbS + 4H_2O_2 \longrightarrow \mathbf{PbSO_4} + 4H_2O$$

Через 3 мин отсосите жидкость с помощью вакумм-насоса. Тигель вместе с осадком поместите в фарфоровую чашку, перенесите под тягу

* Раствор $Na_2[HgS_2]$ готовят следующим образом. К раствору $HgCl_2$ добавляют немного твердого Na_2S. При этом выпадает осадок HgS и затем добавляют раствор Na_2S до тех пор, пока осадок HgS полностью не растворится.

и нагрейте на плитке до тех пор, пока черный осадок HgS полностью не возгонится. Если в исходном образце технической серной кислоты содержались следы ионов свинца, то в тигле останется $PbSO_4$.

Для обнаружения $PbSO_4$ используют описанную ранее реакцию с родизонатом натрия (см. гл. VIII, § 5). С этой целью после охлаждения тигля его содержимое увлажняют 5 каплями раствора родизоната, избыток реактива отсасывают, добавляют к остатку 2—3 капли буферного раствора и затем 3 капли дистиллированной воды. Родизонат свинца окрашен в красный цвет.

Реакция настолько чувствительна, что позволяет обнаружить ионы свинца в 10 мл исследуемой разбавленной серной кислоты при концентрации свинца 1:10 000 000. Этой реакцией можно обнаружить следы свинца при концентрации от 10^{-5} до 10^{-6}% Pb.

Обнаружение следов ионов железа в фосфорной кислоте. В среде фосфорной кислоты ионы железа находят в виде комплексных ионов $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$, которые не дают положительной реакции с роданидом калия или аммония. Вследствие этого сначала прибегают к восстановлению железа(III) в железо(II) посредством тиогликолевой кислоты, восстанавливающей ионы железа(III) даже в таких прочных комплексных ионах, какими являются $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$, $[FeF_6]^{3-}$ и др. Потом Fe^{2+} открывают при помощи α,α'-дипиридила или *о*-фенантролина (см. гл. VI, § 9).

Реакцию проводят следующим образом. Поместите в микропробирку 1 каплю исследуемой фосфорной кислоты и обработайте ее 1—2 каплями 80%-ной тиогликолевой кислоты, к которой предварительно добавьте α,α'-дипиридила. Смесь слегка нагрейте на водяной бане и нейтрализуйте NH_3 до щелочной реакции. В присутствии ионов железа образуется фиолетово-розовое или красное окрашивание.

Восстановление железа(III) до железа(II) тиогликолевой кислотой можно представить следующим уравнением:

$$2[Fe(PO_4)_2]^{3-} + 2HSCH_2COOH + 2H^+ \longrightarrow 2Fe^{2+} + \begin{matrix} S{-}CH_2COOH \\ | \\ S{-}CH_2COOH \end{matrix} + 4HPO_4^{2-}$$

Описанная выше цветная реакция обнаружения $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$ в фосфорной кислоте более чувствительна, чем реакция Fe^{3+} с роданидом калия. Она весьма успешно применяется также для обнаружения следов железа в других природных и промышленных материалах, содержащих комплексные ионы, например, в природных фторидах, в которых железо встречается в виде $[FeF_6]^{3-}$.

Обнаружение следов ионов железа в азотной кислоте. Роданид-ионы легко окисляются азотной кислотой. Потому ионы железа в среде азотной кислоты не могут быть непосредственно обнаружены при помощи хорошо известной реакции с роданидом калия или аммония, сопровождающейся образованием кроваво-красного окрашивания $Fe(SCN)_3$.

Вредного влияния азотной кислоты можно избежать, выпарив несколько миллилитров технической HNO_3 и обработав сухой остаток HCl и KSCN. Но этот способ длителен.

Более удобным способом обнаружения следов ионов железа в HNO_3 является следующий. Поместите в микропробирку 1 каплю раствора сульфата алюминия и 1 мл исследуемой HNO_3. Затем по каплям на холоду добавьте концентрированного раствора аммиака до щелочной реакции. При этом выпадает осадок $Al(OH)_3$, с которым соосаждается $Fe(OH)_3$.

Таким образом, $Al(OH)_3$ играет роль коллектора (соосадителя). Путем центрифугирования соберите выпавший осадок на дне пробирки и обработайте его 1—2 каплями 80%-ной тиогликолевой кислоты, к которой предварительно добавьте α,α'-дипиридила. Полученную смесь нагрейте на водяной бане. Появление розовой или красной окраски указывает на присутствие железа (см. выше, «Обнаружение следов ионов железа в фосфорной кислоте»).

Обнаружение следов хлоридов в химических реактивах. Очень часто химические реактивы, применяемые для анализа, содержат следы хлоридов, которые являются очень вредной микропримесью. Присутствие хлоридов в некоторых реактивах делает их абсолютно непригодными для многих аналитических целей. Поэтому обнаружение следов хлоридов в химических реактивах имеет большое значение. Ниже описывается широко применяемый на практике способ их открытия, основанный на выделении хлора и последующем его обнаружении с помощью индикаторной бумаги, пропитанной смесью флюоресцеина и бромида калия (см. гл. XI, § 3) или еще лучше, бумаги, пропитанной ди-*п*-диметиламинотиобензофеноном (тиокетон Михлера). Поместите в микропробирку небольшое количество исследуемого сухого образца химического реагента (если анализируется раствор, нейтрализуйте его х. ч. щелочью и выпарьте в фарфоровой чашке и исследуйте сухой остаток), добавьте несколько капель насыщенного раствора бихромата в концентрированной серной кислоте. Проследите за тем, чтобы верхняя часть пробирки осталась абсолютно сухой и не смачивалась жидкостью. Накройте устье пробирки индикаторной бумагой и опустите пробирку в кипящую водяную баню. При этом начинает выделяться Cl_2, который в соприкосновении с индикаторной бумагой окрашивает флюоресцеин + + KBr в розовый, а тиокетон Михлера в синий цвет.

Другой метод обнаружения примесей хлоридов основан на образовании опалесценции, вызываемой хлоридом серебра, образующимся при взаимодействии нитрата серебра с Cl^--ионами.

Метод позволяет определять от 0,005 до 0,1 мг хлорид-ионов.

Обнаружение следов воды в сухих неорганических соединениях. Очень часто химические продукты даже после тщательного высушивания при температуре кипения воды и даже при температуре выше 120—150 °С удерживают воду. Вода в ряде случаев является весьма вредной примесью. Поэтому обнаружение следов воды в химических материалах представляет большой интерес.

Ниже описывается один из способов обнаружения воды в неорганических соединениях, основанный на реакции взаимодействия расплавленного роданида калия с водой, содержащейся в исследуемых материалах.

Реакция сопровождается выделением сероводорода, который идентифицируется с помощью индикаторной бумаги, пропитанной раствором ацетата свинца:

$$KSCN + H_2O \longrightarrow KCNO + H_2S\uparrow$$

$$Pb^{2+} + H_2S \longrightarrow \downarrow PbS + 2H^+$$

Практически испытание осуществляется следующим образом. Поместите около 0,2—0,3 г порошкообразного и тщательно высушенного при 110 °С роданида калия в микропробирку и нагрейте его до 400 °С. (При этой температуре роданид калия остается бесцветным. При температуре около 430 °С расплавленная масса роданида становится голубой, а при охлаждении — вновь бесцветной.)

Затем в расплавленную массу роданида добавьте небольшую порцию исследуемого образца неорганического материала и продолжайте нагревание до тех пор, пока плав не станет голубым. Тем временем устье пробирки накройте кружком фильтровальной бумаги, смоченной раствором ацетата свинца. Если исследуемый материал содержит воду, то на фильтровальной бумаге появляется черно-бурое пятно PbS.

Обнаружение следов ионов меди в воде. Налейте в склянку или колбу емкостью 1 л 1 каплю разбавленного раствора какой-либо соли меди и разбавьте ее водой до 1 л. Несмотря на сильное разбавление, содержание ионов меди в полученном водном растворе вполне достаточно, чтобы обнаружить их в нескольких миллилитрах воды. Образец воды встряхните в пробирке или цилиндре с небольшим количеством (10—20 мг) адсорбента (фторида кальция или талька). Ионы меди, содержащиеся в воде, адсорбируются на поверхности адсорбента. Затем адсорбент отделите от воды центрифугированием. Ионы меди обнаружьте при помощи реакции с $S_2O_3^{2-}$ (см. гл. VII, § 4).

Обнаружение следов фосфатов. Метод основан на образовании фосфоромолибдата, отличающегося желтой окраской. При восстановлении его образуется молибденовая синь.

Метод позволяет определять от 0,002 до 0,05 мг фосфат-ионов.

Обнаружение следов кремневой кислоты. Метод основан на образовании кремнемолибдата аммония и последующем восстановлении его солью Мора до молибденовой сини. Вредное влияние малых количеств фосфатов устраняется действием винной кислоты.

Метод позволяет определять от 0,005 до 0,05 мг кремневой кислоты.

Обнаружение следов нитритов и азотистой кислоты. Метод основан на реакции Грисса (см. гл. XI, § 11).

Обнаружение следов сульфатов. Метод основан на образовании опалесценции сульфата бария, получаемого при взаимодействии ионов бария с сульфат-ионами.

Метод дает возможность определять от 0,01 до 0,1 мг сульфат-ионов.

§ 9. Анализ сплавов

Особенности анализа сплавов. Анализ сплавов отличается некоторыми специфическими особенностями. Первая особенность (обусловливаемая неравномерностью распределения в сплавах химических элементов) состоит в том, что при анализе сплавов обращают особенное внимание на взятие средней пробы подлежащего исследованию материала, находящегося в форме чушек, дисков, слитков или определенных изделий. Пробы отбирают с поверхности и разных глубин. Для этого сверлят материал в различных направлениях.

Вторая особенность (обусловливаемая способом взятия средней пробы) состоит в том, что проба, полученная путем сверления на станке и измельчения в стальной ступке, не должна содержать посторонних примесей: воды, смазочных масел, шлака и др. Поэтому измельченную пробу перед анализом промывают эфиром и высушивают.

Третья особенность (обусловливаемая спецификой некоторых металлических изделий) состоит в том, что подвергаемый анализу образец изделия (деталь прибора, машины или аппарата) не должен быть испорчен. Иногда металлические детали настолько малы, что нельзя

взять стружки. Чтобы не портить деталь, анализ ведут бесстружковым методом.

Распознавание типа сплава. Обнаружение в сплавах тех или иных химических элементов проводят преимущественно дробным методом с помощью микрокристаллоскопических и капельных реакций.

Однако прежде всего желательно установить тип сплава. Распознавание типа сплава, как правило, не требует предварительного его измельчения и ведется на деталях бесстружковым методом анализа.

Принадлежность данного сплава к определенному типу дает возможность с большой степенью достоверности предвидеть примерный его состав. Например, алюминиевые сплавы содержат: магний, железо, кремний, титан, медь, цинк, марганец, никель и др.; медные сплавы — олово, цинк, свинец, сурьму, висмут, железо, никель, кремний, фосфор и др.

Перед началом анализа сплава обращают внимание на его цвет и отношение к действию кислот и щелочей.

Чугуны и стали, содержащие в качестве основного компонента железо, имеют серый или серебристый цвет и растворяются в хлористоводородной и серной кислотах. Для открытия железа в сплавах черных металлов сплав растворяют при нагревании в нескольких каплях концентрированной соляной кислоты. Перед окончанием растворения прибавляют каплю HNO_3. После того как раствор остынет, добавляют каплю раствора NH_4SCN. В присутствии Fe^{3+} появляется кроваво-красное окрашивание (см. гл. VI, § 8).

Латуни и бронзы, содержащие в качестве основного компонента медь, отличаются желтым или золотистым цветом и растворяются в HNO_3. Для обнаружения в сплаве меди небольшое количество цветного сплава растворяют в нескольких каплях концентрированной HNO_3 и затем прибавляют концентрированный раствор аммиака. В присутствии Cu^{2+} появляется интенсивное синее окрашивание (см. гл. VII, § 4).

Легкие сплавы, содержащие в качестве основного компонента алюминий, имеют серебристо-белый цвет и растворяются в NaOH. Для определения в легком сплаве алюминия небольшое количество сплава обрабатывают несколькими каплями концентрированного раствора NaOH. В присутствии Al наблюдается обильное выделение водорода. С магниевыми сплавами щелочи не реагируют.

В зависимости от состава сплава применяют различные способы растворения. Так, для обнаружения магния в магниевых сплавах образец обрабатывают каплей кислого раствора $Fe_2(SO_4)_3$. Появление красно-бурого осадка $Fe(OH)_3$ свидетельствует о присутствии магния. Алюминиевые сплавы этой реакции не дают.

Установив тип сплава, растворяют небольшое количество сплава в кислотах или щелочах или сплавляют с подходящими плавнями.

Переведя сплав в раствор, открывают ионы отдельных элементов при помощи специфических реакций или проводят систематический анализ. Методика анализа сплавов бесстружковым методом разработана Н. А. Тананаевым.

Анализ стали. В стали кроме железа могут содержаться следующие элементы: марганец, хром, никель, кобальт, ванадий, молибден, вольфрам, титан, цирконий, углерод, кремний, фосфор, сера и др. Обычно фосфор, серу и углерод в сталях качественно не обнаруживают, а проводят только количественное определение их.

Небольшое количество мелко измельченной стали, около 0,1 г, растворите при нагревании в фарфоровой чашке в 1—2 мл разбавленной

H_2SO_4. После окончания реакции добавьте несколько капель концентрированной HNO_3 для окисления углерода и карбидов, содержащихся в образовавшемся черном остатке.

В присутствии вольфрама образуется желтый осадок вольфрамовой кислоты с примесью H_2SiO_3:

$$W + 2HNO_3 \longrightarrow \downarrow H_2WO_4 + 2NO\uparrow$$

Смесь перенесите в пробирку и отцентрифугируйте:

Осадок 1	Раствор 1
H_2WO_4, H_2SiO_3	$V_4O_{11}^{2-}$, MoO_4^{2-}, Fe^{3+}, Ti^{IV}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}

Обнаружение вольфрама. Осадок 1 промойте разбавленной хлористоводородной кислотой и подтвердите присутствие вольфрама. Для этого часть осадка восстановите в концентрированном хлористоводородном растворе при помощи цинка или $SnCl_2$. В присутствии W^{VI} появляется синее окрашивание (см. гл. XII, § 19).

Обнаружение кремния. Другую порцию осадка 1 используйте для обнаружения H_2SiO_3 (см. гл. XII, § 14).

К раствору 1 прибавьте избыток 6 н. раствора NaOH и смесь нагрейте:

Осадок 2	Раствор 2
$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Ti(OH)_4$, $Mn(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$	VO_3^-, MoO_4^{2-}

Осадок 2 отцентрифугируйте и промойте.

Обнаружение Ti^{IV}. Часть хорошо промытого осадка 2 растворите в разбавленной хлористоводородной кислоте и обнаружьте Ti^{IV} с помощью H_2O_2 в присутствии H_3PO_4 (для маскировки Fe^{3+} см. гл. VI, § 5).

Обнаружение элементов III аналитической группы катионов. Катионы III группы обнаруживают, как описано выше (см. гл. VI, § 20 и 21).

Обнаружение ванадия. Откройте V^V по образованию красно-розового окрашивания, вызываемого действием H_2O_2 на VO_3^- (см. гл. XII, § 17).

Обнаружение молибдена. Откройте Mo^{VI} по образованию окрашенного в красный цвет комплексного соединения Mo^V с SCN^- (см. гл. XII, § 18).

Анализ алюминиевых и магниевых сплавов. Анализ алюминиевых или магниевых сплавов не представляет каких-либо особых трудностей и может быть осуществлен путем растворения сплава и последующего систематического или дробного качественного анализа полученного раствора.

В основном дело сводится к растворению сплава. Растворение ведут 25%-ным раствором едкого натра или в концентрированной хлористоводородной кислоте. При растворении алюминиевого сплава в едком натре остается часть нерастворимых соединений. Осадок отделяют от раствора и затем анализируют раствор и осадок раздельно, используя для этой цели ранее описанные реакции.

При растворении в концентрированной хлористоводородной кислоте добавляют в конце растворения несколько капель азотной кислоты для растворения тех компонентов, которые не растворяются в HCl, и для окисления Fe^{2+} в Fe^{3+}. Полученный раствор анализируют обычным образом, применяя известные реакции.

Очень часто анализ алюминиевых и магниевых сплавов выполняется бесстружковым методом. Для этого поверхность исследуемого сплава обрабатывается каплей раствора едкого натра, или соляной, или азотной кислоты. Каплю полученного раствора осторожно снимают с поверхности сплава пипеткой или кончиком фильтровальной бумаги и исследуют на содержание искомого химического элемента капельным методом.

§ 10. Анализ силикатов и алюмосиликатов

Силикатами называют соли кремневых кислот. Известно огромное число силикатов разнообразного состава и строения.

Основным структурным элементом силикатов являются тетраэдры, образуемые атомами кремния с четырьмя атомами кислорода.

Таблица 34. **Схема систематического хода анализа силикатов**

Операции	Реактивы	Катионы и анионы		
		SiO_3^{2-}, катионы IV группы, Be^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+, Li^+, CO_3^{2-} и др.		
Разложение силиката или карбонатного плава	HCl	Осадок 1 **H_2SiO_3** (TiO_2)	Раствор 1 Катионы IV группы, Be^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+, Li^+ и др.	Газ I **$CO_2\uparrow$**
Разложение кремневой кислоты (осадок 1)	$HF + H_2SO_4$	Осадок 2 (поверочные реакции, см. гл. VI, § 5) Газ 2 **SiF_4**		
Осаждение сульфидов катионов IV группы (раствор 1)	H_2S	Осадок 3 Сульфиды катионов IV группы (анализируют по схеме, приведенной в гл. VII, § 21)	Раствор 2 Be^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+, Li^+ и др. (H_2S)	
Осаждение гидроокисей катионов III группы (раствор 2)	NH_3	Осадок 4 $Be(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Ti(OH)_4$, $Zr(OH)_4$ (анализируют по схеме, приведенной в гл. VI, § 20)	Раствор 3 Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+, Li^+ и др. (NH_4OH)	
Осаждение сульфидов катионов III группы (раствор 3)	$(NH_4)_2S$	Осадок 5 Сульфиды катионов III группы (анализируют по схеме, приведенной в гл. VI, § 20)	Раствор 4 Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+, Li^+(NH_4^+, S^{2-}) (анализируют по схеме, приведенной в гл. IV, § 8)	

К *алюмосиликатам* относят такие силикаты, в которых кремний в кремнийкислородных тетраэдрах частично замещен алюминием. Простейшим соединением подобного рода является алюмокремневая кислота $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$.

Трудности, возникающие при определении химического состава и строения силикатных соединений, связаны с тем, что большинство из этих соединений не переходит в раствор без разложения и не всегда может быть очищено от сопутствующих примесей. Их состав и строение удается установить лишь при сочетании химических, физических и физико-химических методов анализа (рентгеноструктурного, электронографического, термического, инфракрасной спектроскопии и т. п.).

Кроме кремния, алюминия и кислорода в состав природных силикатов и алюмосиликатов входят также Ti, Zr, Be, Fe, Cr, Mn, Ca, Mg, Na, K, Li, H, F.

Важнейшими природными силикатами являются силикаты и гидросиликаты магния, кальция, железа и алюминия.

Анализ силикатов начинают с их растворения. По отношению к воде и кислотам все силикаты делят на три группы:

1) силикаты, растворимые в воде (силикаты щелочных металлов);

2) силикаты, нерастворимые в воде, но разлагающиеся кислотами с образованием кремневой кислоты (цементы, шлаки);

3) силикаты и алюмосиликаты, не разлагающиеся кислотами (слюда, стекло, тальк, каолин и др.). Силикаты, не разлагаемые кислотами, представляют собой неорганические полимеры. Например, $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$ ($Li_2Al_2Si_8O_{20}$).

Разложение силикатов. Для разложения силикатов используют следующие методы: 1) обработку хлористоводородной кислотой; 2) растворение в фтористоводородной кислоте; 3) сплавление с Na_2CO_3; 4) нагревание до красного каления со смесью хлорида аммония и карбоната кальция и другие методы.

При разложении силикатов, нерастворимых в воде, но разлагаемых хлористоводородной кислотой, образуется кремневая кислота.

Обнаружение составных частей силикатов. Разложенный тем или иным способом силикат подвергается систематическому анализу. Схема систематического хода анализа силикатов приведена в табл. 34.

§ 11. Анализ смеси неорганических веществ

В отличие от анализа индивидуальных соединений при анализе смеси неорганических веществ, как правило, желательно лишь установить, какие катионы или анионы содержит данная смесь или какие индивидуальные соединения входят в состав исследуемой смеси (фазовый анализ). Например, при анализе минералов важно знать не только их элементный состав, но и содержание определенных соединений — свободной и связанной H_2SiO_3, SiO_2, $CaSiO_3$, $CaCO_3$, $CaSO_4$, $MgCO_3$, H_2O и т. п.

В основном задача сводится к выполнению систематического анализа смеси катионов и анионов.

Смесь подвергают предварительным испытаниям (см. § 2) и затем делят на три порции, в одной из которых открывают катионы (см. гл. IX, § 1), в другой, после соответствующей подготовки, — анионы (см. гл. XII, § 25), а третью оставляют на случай проверки. Открытие катионов предшествует исследованию анионов, так как в присутствии некоторых катионов в растворе не может присутствовать ряд анионов.

Например, если данное для анализа вещество растворимо в воде и анализ показал, что в нем присутствуют катионы бария и серебра, то искать в растворе этого вещества SO_4^{2-} и Cl^- бессмысленно. Можно начинать анализ и с обнаружения анионов.

Если анализируемое вещество представляет собой бесцветный, прозрачный и нейтральный раствор, то, естественно, следует предположить, что в нем отсутствуют окрашенные ионы и такие катионы и анионы, которые в нейтральном растворе, соединяясь, образуют осадки. Например, если найдены катионы IV группы, то в данных условиях отсутствуют фосфаты, карбонаты, сульфиды и т. п.; если найдены катионы кальция, то отсутствуют карбонаты, фосфаты, оксалаты и т. д.

Характер среды испытуемого раствора указывает на вероятность присутствия или отсутствия некоторых катионов и анионов. Если, например, среда исследуемой смеси сильнощелочная, раствор не пахнет аммиаком и бесцветен, то отсутствуют ионы и катионы, образующие в щелочном растворе осадки гидроокисей (например, Bi^{3+}, Hg^{2+} и т. п.), а также все окрашенные анионы и катионы, образующие в щелочном растворе растворимые соединения (например, Cr^{3+}, Cu^{2+} и т. п.). В этом случае можно предполагать присутствие солей щелочных металлов, образованных слабыми кислотами: цианидов, алюминатов, карбонатов, сульфитов, тиоарсенатов, станнитов, станнатов, фосфатов, арсенатов, плюмбитов, цинкатов, ванадатов, вольфраматов, молибдатов и т. п.

Если исследуемый раствор окрашен, сильно пахнет аммиаком и не содержит осадка, то, следовательно, отсутствуют катионы, осаждаемые раствором NH_3 в виде гидроокисей (например, Fe^{3+}, Bi^{3+} и т. п.), и анионы, дающие в щелочном растворе осадки в сочетании с некоторыми катионами (например, $Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$, $Mg^{2+} + PO_4^{3-}$ и т. д.); возможно, присутствуют катионы, не осаждаемые аммиаком (например, Ba^{2+}, Ca^{2+}, K^+ и т. п.) и образующие с аммиаком комплексные соединения (например, Ni^{2+}, Co^{2+}) и т. д.

В дальнейшем все сделанные предварительные наблюдения должны учитываться как при выборе схемы хода анализа, так и при окончательном выводе о составе смеси.

В каждом отдельном случае, используя теоретические знания, приобретенные при изучении курса аналитической химии, и практический опыт, накопленный в процессе выполнения лабораторных работ, выбирают наиболее рациональный вариант систематического или дробного метода анализа. При этом также учитывают количество имеющегося исследуемого вещества. Если располагают малым количеством анализируемого вещества, то применяют преимущественно полумикро-, микро- и капельный методы анализа.

Систематический анализ. Для отделения ионов, затрудняющих дальнейший анализ смеси катионов, анализируемое вещество обрабатывают карбонатом натрия: твердые вещества сплавляют с Na_2CO_3 или его смесями с другими соединениями, растворы кипятят с раствором Na_2CO_3, т. е. делают содовую вытяжку. При этом в осадок выпадают нерастворимые карбонаты, оксикарбонаты и гидроокиси. В растворе остаются все растворимые соли, а также натриевые соли кислот.

Осадок карбонатов, оксикарбонатов и гидроокисей сохраняют для анализа катионов, а раствор используют для анализа анионов.

Для отделения анионов, мешающих анализу катионов, вместо содовой вытяжки применяют также хроматографический метод (см. гл. VI, § 22).

Не следует забывать, что:

1) в карбонатный раствор частично переходят Al^{3+}, Cr^{3+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{IV}, Zn^{2+}, Sb^{III}, Sb^{V}, гидроокиси которых обладают амфотерными свойствами, и Fe^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+} и др., гидроокиси и оксикарбонаты которых не осаждаются в присутствии органических оксисоединений (винной кислоты и ее солей, глицерина, лимонной кислоты и т. п.);

2) при обработке нерастворимых соединений карбонатом натрия не все анионы с одинаковой легкостью переходят в карбонатный раствор. Некоторые соединения тяжелых металлов (сульфиды, галогениды, фосфаты и др.) остаются в осадке вместе с гидроокисями, карбонатами и оксикарбонатами.

Поэтому соответствующие катионы и анионы открывают не только в осадке или в растворе, но и в осадке, и в карбонатном растворе. Так поступают в тех случаях, когда некоторые катионы не обнаруживаются в карбонатном осадке, а анионы — в карбонатном растворе.

Большое значение в этом случае приобретают отдельные способы идентификации нерастворимых веществ (см. ниже).

Систематический ход анализа катионов описан в гл. IX, § 1, анионов в гл. XII, § 25.

§ 12. Экспрессный метод анализа смесей катионов и анионов

С целью быстрейшего идентифицирования катионов и анионов, входящих в состав данной анализируемой смеси, очень часто прибегают к дробному (см. гл. III, § 23) или к капельному (см. гл. III, § 5) методам анализа. Эти методы оказываются очень полезными в тех случаях, когда требуется обнаружить ограниченное число интересующих аналитика ионов. При этом особое значение имеет обнаружение определенных примесей, содержащихся в чистых веществах известного состава, когда нет необходимости проделывать полный систематический ход анализа, требующий для своего выполнения относительно много времени.

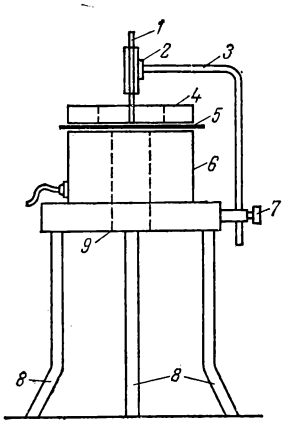


Рис. 30. Кольцевая печь:

1—капиллярная пипетка; *2*—направляющая стеклянная трубка; *3*—держатель направляющей трубки; *4*—зажимающее кольцо; *5*—фильтровальная бумага; *6*—круглый нагревательный металлический блок с внутренним цилиндрическим отверстием диаметром 22 мм, нагреваемый до 105 °С; *7*—зажимный винт для держателя направляющей трубки; *8*—ножки; *9*—отверстие для сверла.

За последнее время получил применение особый вид капельного анализа, позволяющий в течение 1 ч обнаружить несколько десятков ионов из сложной смеси катионов и анионов.

В этом виде анализа вода (или другой летучий растворитель), как и в обычном капельном анализе, вследствие капиллярно-адсорбционных свойств фильтровальной бумаги направляется от центра пятна к его периферии, а затем улетучивается в зоне, обогреваемой кольцевой печью (рис. 30). При этом растворимые в воде ионы концентрируются в ограниченной кольцевой полосе бумаги. Образующиеся в процессе реакции нерастворимые соединения адсорбируются в центре пятна на небольшой площади. Сконцентрированные на периферии пятна ионы

могут быть открыты при помощи соответствующих капельных реакций, а нерастворимые в воде соединения подвергают дальнейшей химической обработке. С этой целью часть пятна с осадком вырезают при помощи пробочного сверла подходящего диаметра; вырезанный бумажный диск помещают в центр нового кружка фильтровальной бумаги; осадок с целью его растворения обрабатывают соответствующим реагентом, полученный раствор подвергают действию другого осадителя; затем повторяют разделение и т. д.

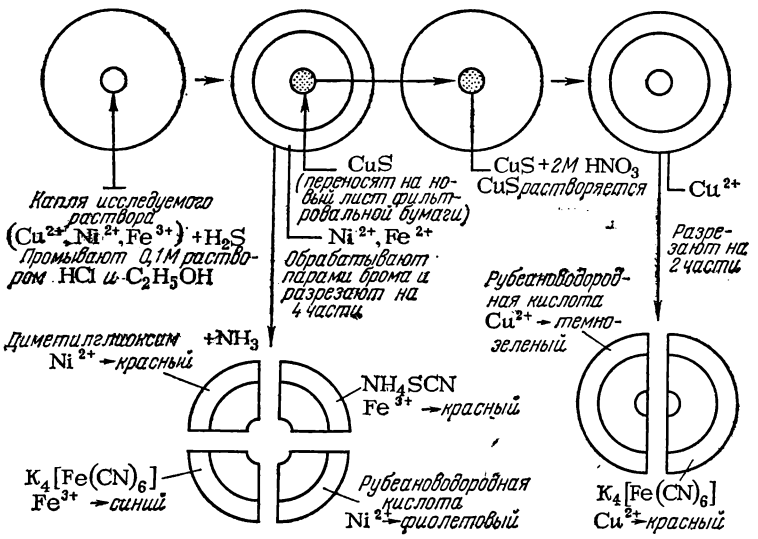


Рис. 31. Схема обнаружения Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+} из одной капли исследуемого раствора при помощи кольцевой печи.

Таким образом, ионы делятся на две группы: а) растворимые в воде, которые достигают периферии пятна и образуют кольцо в обогреваемой зоне вследствие быстрого выпаривания растворителя; б) образующие нерастворимые соединения с определенными реагентами, осаждаемые в центре бумаги.

Пример 1. Анализ смеси: Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}. Каплю исследуемого раствора помещают в центр круглого листка фильтровальной бумаги; бумагу закрепляют при помощи металлического кольца в кольцевой печи. Пипеткой в центр мокрого пятна помещают каплю хлористоводородного раствора, насыщенного сероводородом. При этом CuS осаждается и фиксируется на бумаге. Осадок промывают дистиллированной водой, подкисленной хлористоводородной кислотой. Ионы железа и никеля вымываются и вместе с растворителем движутся от центра к периферии пятна, где собираются в форме кольца вследствие быстрого выпаривания промывной жидкости. Центральную часть пятна вместе с осадком CuS вырезают, помещают на новый лист фильтровальной бумаги и обрабатывают разбавленным раствором азотной кислоты; CuS растворяется, а образующиеся ионы Cu^{2+} вымываются и также собираются в форме кольца на периферии мокрого пятна.

Бумажные кольца разрезают на несколько секторов и индивидуальные ионы обнаруживают при помощи соответствующих реагентов в различных секторах (рис. 31): Cu^{2+} посредством $K_4[Fe(CN)_6]$ — красный осадок; Fe^{3+} (после предварительного окисления бромом) посредством $(NH_4)SCN$ или $K_4[Fe(CN)_6]$ — соответственно красное окрашивание или синий осадок; Ni^{2+} (после предварительного окисления бромом) посредством NH_3 + диметилглиоксим — красный осадок.

Аналогичным путем выполняют анализ и более сложных смесей.

§ 13. Экстракционный метод качественного анализа

Для повышения чувствительности определений в качественном анализе используются в последнее время экстракционные методы. В этих методах используется экстракция органическими растворителями комплексных соединений катионов. Например, в методе Чалмерса и Дика применена экстракция хлороформом, четыреххлористым углеродом и смесью хлороформа с ацетоном комплексных соединений, получаемых при взаимодействии катионов с ацетилацетоном, дитизоном, диэтилдитиокарбаматом натрия и 8-оксихинолином.

Экстракция из водных растворов проводится при определенных значениях pH в присутствии многих анионов: Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, CN^-, CH_3COO^-, PO_4^{3-} и др.

Экстракционный метод отличается некоторыми преимуществами по сравнению с обычными химическими методами анализа:

1) метод дает возможность обнаружить малые количества катионов;

2) присутствие посторонних анионов, как правило, не мешает открытию катионов; мешающие анионы легко удаляются из раствора;

3) большинство получаемых комплексов катионов отличается характерной окраской, благодаря чему катионы легко идентифицируются;

4) предлагаемая и аналогичные схемы экстракционного разделения могут быть сочетаемы с классическими методами качественного анализа.

Схема разделения катионов по Чалмерсу. Анализируемый раствор должен содержать около 25 мг образца исследуемого вещества или 500 мкг любого катиона, растворенного в 5 мл раствора. Удаление мешающих анионов: цианидов, галогенидов, оксикислот — производят окислением при нагревании азотной кислотой. Полученный раствор выпаривают досуха. В случае последующего растворения в воде, сопровождающегося образованием осадков гидроокисей, прибавляют 50 мг лимонной кислоты, этого количества кислоты достаточно для растворения осадка гидроокисей и недостаточно для того, чтобы помешать последующей экстракции комплексных соединений катионов.

Схема группового разделения методом экстракции приведена в табл. 35.

Рассмотрим идентификацию отдельных катионов группы, представляющей собой экстракт дитизонатов Fe^{III} и Cu^{II} в четыреххлористом углероде (II группа по Чалмерсу).

Реэкстрагируют органический слой 5 мл 6 н. раствора хлористоводородной кислоты. Осторожно добавляют 2 мл концентрированной H_2SO_4 к водному экстракту. Экстрагируют полученный раствор тремя порциями (по 4 мл) амилового спирта. Прибавляют к органической фазе 2—3 капли насыщенного ацетонового раствора тиосульфата. В присутствии ионов железа(III) появляется красная окраска. Этим методом можно обнаружить 25 мкг Fe^{III} в 5 мл раствора.

К водной фазе добавляют аммиак до pH = 10. Приливают 2—3 капли 1%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия и экстрагируют 2—3 мл хлороформа. Появление желто-коричневого окрашивания указывает на присутствие ионов меди. Этим путем можно открыть в 5 мл раствора 20 мкг Cu^{2+}.

Аналогичным образом производят анализ смесей катионов других групп, подбирая для этого известные высокочувствительные реактивы.

Например, используя последовательно в качестве реагентов:

1) ацетилацетон в хлороформном растворе (pH = 1,5);

Таблица 35. **Схема группового экстракционного разделения катионов**

Для анализа берут 5 мл исходного раствора, подщелачивают его аммиаком
В случае образования осадка — центрифугируют

Группа I Cr^{III}	Подкисляют водный раствор разбавленной азотной кислотой и экстрагируют 20%-ным хлороформным раствором ацетилацетона
Группа II Fe^{III}, Cu^{2+}	Экстрагируют насыщенным раствором дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока не будет происходить дальнейшее изменение цвета раствора
Группа III Ag^{+}, Hg^{II}, Bi^{3+}	Добавляют 2—3 капли 20%-ной перекиси водорода. Экстрагируют этилацетатом
Группа IV Cr^{VI}	Подщелачивают раствор концентрированным аммиаком до pH = 10. Прибавляют 1%-ный водный раствор диэтилдитиокарбамата натрия до тех пор, пока не прекратится осаждение осадка. Экстрагируют смесью хлороформ — ацетон (5 : 2)
Группа V Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{II}, Sb^{III}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}	Раствор подкисляют хлористоводородной кислотой до pH = 5. Добавляют диэтилдитиокарбамат до тех пор, пока будет достигнута полнота осаждения. Экстрагируют смесью ацетон — хлороформ.
Группа VI Sn^{IV}, As^{V}	Подщелачивают раствор аммиаком до pH = 10. Прибавляют 10 капель *н*-бутиламина. Экстрагируют 0,5%-ным раствором 8-оксихинолина в хлороформе
Группа VII Al^{3+}, Mg^{2+}	Группа VIII: Ca^{2+} Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cr^{III}. Если соли указанных катионов остаются в твердом состоянии, то их растворяют в концентрированной азотной кислоте.

2) дитизон в растворе четыреххлористого углерода (pH = 1,5);
3) перекись водорода с этилацетатом (pH = 1,5);
4) диэтилдитиокарбамат натрия и смесь хлороформ — ацетон (pH = 10);
5) диэтилдитиокарбамат натрия и смесь хлороформ — ацетон (pH = 5);
6) *н*-бутиламин и раствор 8-оксихинолина в хлороформе (pH = 10);

этими реагентами можно разделить исследуемую смесь катионов на 8 групп, каждая из которых в дальнейшем анализируется отдельно.

§ 14. Идентификация нерастворимых веществ

Идентификация сульфидов. Лучшей реакцией для идентификации нерастворимых сульфидов и пиритов является ранее описанная каталитическая реакция с азид-иодным раствором, позволяющая открывать следы сульфидов.

Идентификация сульфатов. Для идентификации сульфатов исследуемое вещество на часовом стекле обрабатывают 1 каплей азотнокислого раствора $Hg(NO_3)_2$. В присутствии $CaSO_4$ и $PbSO_4$ уже на холоду, а в присутствии $SrSO_4$ и $BaSO_4$ при нагревании образуется желтая соль ртути:

$$CaSO_4 + 3Hg(NO_3)_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + \downarrow\mathbf{Hg_3O_2(SO_4)} + 4HNO_3$$

Идентификация галогенидов, цианидов и роданидов серебра. Эффектной реакцией, применяемой для идентификации нерастворимых серебряных солей, является обработка их раствором $K_2[Ni(CN)_4]$:

$$AgHal + [Ni(CN)_4]^{2-} \rightarrow \mathbf{[Ag(CN)_2]} + Ni(CN)_2 + Hal^-$$

и последующее открытие Ni^{2+} диметилглиоксимом.

Согласно приведенной реакции, серебро образует очень прочный комплексный ион, никель демаскируется (комплекс его разлагается) и легко вступает в реакцию с диметилглиоксимом с образованием ярко-красного осадка диметилглиоксимата никеля.

Аналогичная реакция осуществляется с $K_4[Fe(CN)_6]$ с последующим обнаружением демаскированных Fe^{2+}-ионов посредством α,α'-дипиридила — красное окрашивание (см. гл. XI, § 8):

$$3AgHal + [Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow 3[Ag(CN)_2]^- + Fe^{2+} + 3Hal^-$$

Идентификация фторидов. Лучшая реакция идентификации нерастворимых фторидов (CaF_2, SrF_2, BaF_2, MgF_2 и др.) основана на образовании прочного комплексного гексафторидного иона циркония $[ZrF_6]^{2-}$, получаемого при нагревании хлористоводородного раствора ализарината циркония с фторидами. При этом фиолетовая окраска ализарината циркония изменяется на желтую.

Нерастворимые фториды могут быть отделены от других нерастворимых соединений путем обработки при слабом нагревании анализируемого образца с хлоридом или нитратом бериллия. При этом фториды полностью переходят в раствор. Be^{2+}-ионы образуют комплексные ионы $[BeF_4]^{2-}$:

$$2CaF_2 + Be^{2+} \longrightarrow 2Ca^{2+} + [BeF_4]^{2-}$$

Идентификация фосфатов. Нерастворимые фосфаты, встречающиеся в различных горных породах и минералах, идентифицируют, используя их реакцию с азотнокислым раствором молибдата аммония, сопровождающуюся образованием фосфорномолибденовой кислоты $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$. Затем фосфорномолибденовую кислоту восстанавливают бензидином, в результате образования молибденовой сини появляется синее окрашивание.

Реакция очень чувствительна вследствие того, что наряду с молибденовой синью получается и бензидиновая синь — продукт окисления бензидина (см. гл. XII, § 9).

Реакцию осуществляют следующим образом. Небольшое количество (несколько миллиграммов) исследуемого твердого вещества помещают на фильтровальную бумагу, увлажняют каплей азотнокислого раствора молибдата аммония и выдерживают в течение нескольких минут над нагретой электрической плиткой. Затем добавляют каплю бензидинового раствора и выдерживают в парах аммиака с целью нейтрализации свободной кислоты. В присутствии фосфатов появляется синее окрашивание.

§ 15. Исследовательская работа. Идентификация природных веществ или технических продуктов

Природные вещества, как правило, не бывают совершенно чистыми. Они содержат самые различные включения. Например, в состав доломита, представляющего собой горную породу, входят в основном карбонаты кальция и магния, кроме того, в зависимости от природы залегания, месторождения и т. п., в состав доломита могут входить карбонаты, силикаты, фосфаты, окислы железа, марганца, алюминия, титана, а также двуокись кремния, пириты, вода и др. Еще более сложен химический состав природных и технических силикатов (см. § 10).

Химический анализ природных или технических объектов требует большой кропотливой работы по разделению и обнаружению отдельных составных частей исследуемого вещества. Обычно полный анализ из-

вестных природных или технических объектов не проводят, ограничиваясь предварительными исследованиями состава главных (основных) компонентов данного вещества и наиболее важных сопутствующих им посторонних примесей.

Разумеется, полный качественный анализ обязателен перед исследованием неизвестного вещества, так как выбор путей и методов количественного анализа зависит от результатов качественного анализа.

Иногда с целью распознавания родственных природных пород химики и особенно геологи в полевых условиях прибегают к методам, позволяющим быстро отличать одни соединения от других. Так, исследуют различную растворимость карбонатов в винной и лимонной, хлористоводородной и уксусной кислотах, отношение природных веществ к действию отдельных реагентов и т. д.

Пример 1. Для анализа дано кристаллическое вещество белого цвета (допустим, природное вещество кальцит $CaCO_3$).

По внешнему виду вещества можно предположить, что в его состав не входят интенсивно окрашенные ионы.

Предварительные испытания. 1. Окрашивание пламени. Испытуемое вещество, смоченное каплей хлористоводородной кислоты, окрашивает бесцветное пламя горелки в кирпично-красный цвет, что указывает на присутствие кальция.

2. Нагревание в калильной трубке. При нагревании анализируемого вещества в тугоплавкой трубке на ее стенках конденсируются капли воды и выделяется двуокись углерода. По-видимому, вещество содержит кристаллизационную или конституционную воду и является карбонатом или оксикарбонатом.

3. Действие серной кислоты. Вещество реагирует с разбавленной серной кислотой, при этом наблюдается обильное выделение двуокиси углерода (реакция с баритовой водой). Очевидно, исследумое вещество является карбонатом или оксикарбонатом. Так как карбонаты типа доломита и магнезита заметно не подвергаются действию разбавленных кислот (реакция протекает, но крайне медленно), то, по-видимому, вещество не является ни доломитом, ни магнезитом.

4. Растворение вещества. Испытуемое соединение в воде нерастворимо. Вещество растворимо в HCl с обильным выделением газа, при пропускании которого в раствор $Ba(OH)_2$ выпадает белый осадок; при пропускании газа в раствор $KMnO_4 + H_2SO_4$ раствор не обесцвечивается, следовательно, выделяющийся газ — CO_2. После завершения обработки вещества хлористоводородной кислотой образуется студенистый осадок H_2SiO_3, нерастворимый в HCl, что свидетельствует о наличии в исследуемом веществе SiO_2.

5. Обнаружение окислителей и восстановителей. В отдельных пробах исследуемого вещества проводят реакцию на присутствие окислителей с помощью $H_2SO_4 + KI$. При этом выделяется иод, что свидетельствует о наличии окислителей (Fe^{3+} и др.).

В другой пробе проводят реакцию на присутствие восстановителей посредством $H_2SO_4 + KMnO_4$. Раствор $KMnO_4$ обесцвечивается, это свидетельствует о наличии восстановителей (S^{2-}, Mn^{2+}, Fe^{2+} и др.).

Систематический анализ. 1. Обнаружение катионов. Исследование проводят с солянокислым раствором образца.

а) Обнаруживают NH_4^+-ионы в газовой камере, нагревая небольшое количество исследуемого раствора с едким натром; фенолфталеиновая бумажка не покраснела, очевидно, исследуемое вещество не содержит NH_4^+.

б) В отдельной пробе обнаруживают железо(III) по реакции с $K_4[Fe(CN)_6]$. Образуется осадок берлинской лазури. Следовательно, в растворе присутствуют Fe^{3+}-ионы.

в) В отдельной пробе проводят реакцию на железо(II) при помощи $K_3[Fe(CN)_6]$; образуется осадок турнбулевой сини. Следовательно, Fe^{2+}-ионы присутствуют.

г) Пропускают в кислый раствор сероводород; осадок не образуется; это указывает на отсутствие ионов IV аналитической группы.

д) Действуют на исходный раствор $NH_3 + NH_4Cl + (NH_4)_2S$. Выпадает небольшой осадок серого цвета. Осадок отфильтровывают, растворяют в HCl и проводят анализ смеси катионов III аналитической группы (гл. VI, § 20). Обнаруживают следы Mn^{2+}-, Al^{3+}- и Fe^{2+}-ионов.

е) К фильтрату после отделения MnS, $Al(OH)_3$, Fe_2S_3 и разрушения избытка S^{2-}-ионов приливают раствор карбоната аммония, образуется белый осадок. Осадок

отфильтровывают и проводят анализ на присутствие катионов II аналитической группы (гл. V, § 8). При действии оксалата аммония выпадает обильный кристаллический осадок CaC_2O_4. Следовательно, ионы кальция присутствуют.

ж) С отдельными пробами фильтрата проводят поверочные реакции на катионы I аналитической группы. Обнаруживают следы Mg^{2+}-ионов микрокристаллической реакцией по образованию $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

Из проведенных испытаний можно сделать вывод, что в состав анализируемого раствора входят катионы Ca, Mg, Mn, Fe, Al.

2. Обнаружение анионов. а) На солянокислый раствор анализируемого вещества действуют раствором нитрата бария, образуется еле заметный белый осадок (опалесценция) $BaSO_4$, нерастворимый в HCl. Это указывает на присутствие следов SO_4^{2-}-ионов.

б) На азотнокислый раствор исследуемого вещества действуют $AgNO_3$. При этом наблюдается опалесценция белого цвета, исчезающая при добавлении NH_3 и карбоната аммония.

Следовательно, раствор содержит следы Cl^--ионов.

Выводы. Исследуемое природное вещество представляет собой карбонат кальция — кальцит или известковый шпат, кристаллы которого содержат включения посторонних веществ (карбонат магния, соединения железа, алюминия, кремнезем, H_2O и др.).

Действительно, кальцит встречается в природе в виде ромбоэдрических кристаллов белого цвета, в воде нерастворим, легко растворяется в разбавленной хлористоводородной и уксусной кислотах с выделением CO_2 (в то время как доломит и магнезит — двойная соль $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ в них не растворяется). Соли кальция окрашивают бесцветное пламя горелки в кирпично-красный цвет и образуют с анионами щавелевой кислоты нерастворимый в уксусной кислоте оксалат кальция.

ЛИТЕРАТУРА

Основные справочники

Справочник химика. Т. I, II, III, IV. Под ред. Б. П. Никольского. М., «Химия», 1962—1965.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., «Химия», 1971.

Эшворт М. Р. Ф. Титриметрические методы анализа органических соединений. Методы прямого титрования. Пер. с англ. под ред. А. П. Крешкова, М., «Химия», 1968.

Реферативные журналы

Реферативный журнал «Химия» (сокращенно — РЖХим), рефераты по аналитической химии. Изд. Всесоюзного института научной и технической информации АН СССР.

Analytical Abstracts (Anal. Abs.), Лондон. Chemical Abstracts (Key to the World's Chemical Literature) (C. A.), США.

Основная периодическая литература по аналитической химии

Журнал аналитической химии (ЖАХ).

Заводская лаборатория (Зав. лаб.).

Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология (Изв. вузов. Химия и хим. технол.).

Успехи химии (Усп. хим.).

Analytical Chemistry (Anal. Chem.), США.

Analytica Chimica Acta (Anal. Chim. Acta), Голландия, Амстердам.

The Analyst (Analyst), Англия.

Chemia analityczna (Chem. analit), Польша.

Chimie analytique (Chim. analyt.), Франция.

Chimie analitica (Chim. analit.), Румыния, Бухарест.

Collection of Czechoslavac Chemical Communications (Coll. Czech. Chem. Comm.), Чехословакия.

Magyar Kémiai Folyóirat (Mag. Kém. Fol.), Венгрия.

Microchemical Journal (Microchem. J.), Международный журнал; издается в Лондоне и Нью-Йорке.

Talanta, Международный журнал; издается в Оксфорде, Нью-Йорке, Брауншвейге.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Азосоединения, реакции с Be^{2+} 223
Азот, степени окисления 348
Азотистая кислота
  обнаружение следов 448
  окисление HI и I^- 357
  удаление 366
Азотная кислота
  анализ 446
  окислительные свойства 222
Аквакомплексы 47, 71
Активации энергия 28
Активность 33 сл.
  произведение 42
Акцептор 55
Ализарин 254 сл.
  реакция с Al^{3+} 224
  — — H_3BO_3 402
Алюминаты, разложение 268
Алюминий
  обнаружение 223, 262, 268
  оксихинолят 78
  осаждение 262
  отделение 268
  реакция с NO_3^- 363
Алюмокремневая кислота 452
Алюмосиликаты, анализ 451
о-Аминоанилид бензолсульфоновой кислоты 367
о-Аминоанилид дифеновой кислоты 367
Амины, реакция с BrO_3^- 371
Аммиак
  в водном растворе 27
  действие на катионы I группы 156
  — — — II группы 184
  — — — III группы 217
  — — — IV группы 280
  — — — V группы 323
  реакция с Al^{3+} 223
  — — Cu^{2+} 288
  связывание в уротропин 165
Аммиакаты 71
  катионов III группы 218
  — IV группы 280
  серебра, реакция с Mn^{2+} 230
Аммиачно-аммонийный буферный раствор 50
Аммоний
  ванадат 407
  гидрофосфат, реакция с Bi^{3+} 292
  карбонат 143
    действие на катионы I группы 157
    — — — II группы 184
    — — — III группы 219
    продукты разложения 200 сл.
Аммоний
  карбонат, равновесие в водном растворе 195 сл.
  молибдат
    реакция с As^V 294
    — — Ge^{IV} 300
    — — PO_4^{3-} 396
    — — SiO_3^{2-} 404
  обнаружение 161 сл., 169, 179, 181, 203
  оксалат
    действие на катионы I группы 158
    — — — II группы 186
    реакция с Ca^{2+} 189
  отделение 179
  полисульфид, реакции с катионами IV группы 285
  роданид
    реакция с Co^{2+} 234
    — — Fe^{3+} 231
  соли
    диспропорционирование 163
    разложение и удаление 162 сл., 169, 181
  сульфат
    действие на катионы II группы 187
    реакция с Sr^{2+} 192
  сульфид 144
    действие на катионы III группы 218
    — — — IV группы 284
    — — — V группы 324
    равновесие в растворе 252
    расчет концентрации ионов 248 сл.
    реакция с MoO_4^{2-} 409
    — — Sn^{II} 299
    — — Sn^{IV} 299
    — — VO_3^- 408
    — — W^{VI} 414
  тетрароданомеркуриат
    реакция с Co^{2+} 235
    — — Zn^{2+} 239
  фторид, реакция с Li^+ 169
Амфолиты 124
Амфотерность 60
  использование в анализе 62 сл.
Анализ 13 сл.
  анионов см. Анионы
  дробный 141 сл.
  капельный 113 сл.
  катионов см. Катионы
  качественный 17 сл.
    люминесцентный 110

Анализ
качественный
методы 104 сл., 109
спектральный 110
флуоресцентный 110
экстракционный 456 сл.
количественный 17 сл.
макрометоды 111 сл.
масс-спектрометрический 110
методы
бессероводородные 341
быстрые 17
инструментальные 16
кинетические 125 сл.
растирания порошков 114
сероводородный 333 сл., 337
физико-химические 17
физические 17
экспрессные 17
микрокристаллоскопический 114
микрометоды 17, 111
мокрым путем 108
молекулярный 18
пирохимический 115
подготовка вещества 429 сл.
полумикрохимический 111
раствора 443
рентгеноструктурный 110
систематический 141 сл.
смеси 452. См. также Анионы и Катионы
спектральный 116 сл.
эмиссионный 117
сухим путем 108
твердого вещества 441
ультрамикрометоды 17, 111
фазовый 18
функциональный 18
химический 15
хроматографический 119 сл.
элементный 18
Аналитическая химия 14 сл.
задачи 14
значение 15
предмет 14
развитие 16 сл.
Аналитические признаки 106
Ангидриды, гидролиз 47
Анилин, реакция с ClO_3^- 317
Аниониты 124
Анионы
анализ смесей 342 сл.
AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-} и BO_3^{3-} 414 сл.
Cl^-, Br^-, I^- 373
Cl^-, Br^-, I^- и SCN^- 377
Cl^-. ClO_3^-, ClO_4^- 378
NO_2^-, NO_3^- 378
SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} 415
VO_3^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} 416
с катионами 454
I группы 379 сл.
I—II группы 422 сл.
II группы 417 сл.
влияние на гидролиз солей 56
Анионы
гидратация 55
групповые реактивы 342
классификация 342 сл.
I группы 345 сл.
действие реагентов 373 сл.
общие реакции 345 сл.
характеристика 345
II группы 385 сл.
действие реагентов 414
общие реакции 385 сл.
характеристика 385
Антимонаты 158
Антраниловая кислота, реакция с UO_2^{2+} 241
Антрахинона производные, реакции с Be^{2+} 223
Ариларсоновые кислоты 256
Аррениуса теория электролитической диссоциации 24
Арсеназо 256
реакция с UO_2^{2+} 240
— — Zr^{IV} 240
Арсенат
обнаружение 400, 422 сл.
осаждение 422
отделение 417
реакция с MoO_4^{2-} 409
Арсенит, обнаружение 400, 422 сл.
Ацетат
обнаружение 370, 384, 423, 427
отделение 381, 427
Ацетатный буферный раствор 52
Ацетилацетон 78
реакция с Be^{2+} 223
Ацидокомплексы 71

Бани нагревательные 140
Барий
карбонат
осаждение 203
растворение 208
реакции с SO_4^{2-} 393
обнаружение 193 сл., 203
отделение 203
родизонат, реакция с SO_4^{2-} 393
соли 342
действие на анионы I группы 345
— — — II группы 385
сульфат, адсорбция $KMnO_4$ 393
— совместное осаждение с $PbSO_4$ 195
хлорид, реакция с SO_4^{2-} 393
Бензидин
реакция с $C_2O_4^{2-}$ 406
— — Ge^{IV} 300
— — PO_4^{3-} 397
— — SiO_3^{2-} 404
Бензол-2′-арсоновая-(1′-азот-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота см. Торон
Бензол-2′-арсоновая-(1′-азо-2)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, реакция с Zr^{IV} 240

Бериллий
гидроокись 217
обнаружение 223, 259 сл.
отделение 267
Берлинская лазурь, образование 358, 361
Бертолле правило 24
Бертолле — Михайленко правило 25
Бис-2,7-(4-нитро-2-сульфо-1-азобензол)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота 257
Бихромат
обнаружение 422
в присутствии CrO_4^{2-} 399
отделение 422
Борат, обнаружение 401, 422 сл.
Борная кислота 401
Бромат
обнаружение 371
окислительные свойства 227
Бромид
обнаружение 353, 424
окисление 353
отделение 381
Бромистоводородная кислота 353
Бромная вода
окисление Cr^{III} 227
— I^- 356
Бронзы, анализ 449
Бумага индикаторная, универсальная 135
Буферная емкость 50
Буферное действие 49
Буферные растворы 48 сл.
концентрация H^+ или OH^-, вычисление 44
применение в анализе 49, 52 сл.

Ванадат, обнаружение 406
Ванадиевая кислота, восстановление 408
Ванадий
обнаружение 450
отделение 417
Вещества нерастворимые, идентификация 457
Винная кислота, реакция с K^+ 167
Висмут
гидроокись, осаждение 311 сл.
нитрат и $NaNO_2$ реакция с Rb^+ и Cs^+ 168 сл.
обнаружение 291 сл., 312
соли, реакции с I^- 357
сульфид, осаждение 312
— растворение 312
Висмутат 227
Внутрикомплексные соединения 71, 77 сл.
Вода
влияние на растворенное вещество 47 сл.
ионное произведение 38 сл.
обнаружение следов 447
Водорода ионы, концентрация, вычисление 44
Водородный показатель см. pH
Вольфрам
обнаружение 450
осаждение 417
отделение 417
Вольфрамат, обнаружение 409 сл.
Вольфрамовая кислота 414
Восстановители 84
действие на анионы I группы 347
— — — II группы 387
— — — III группы 222
— — — IV группы 286
— — — V группы 324
обнаружение 433
Вытяжка содовая 207

Галогенангидриды, гидролиз 47
Галогениды, растворимость 151
Гальванический элемент 90
Гексаоксиоловянная кислота, соли 279
Гексаоксисурьмяная кислота 158
Гексахлороловянная кислота, реакция с Rb^+ и Cs^+ 168 сл.
Гексацианоферрат(II), обнаружение 360 сл.
Гексацианоферрат(III), обнаружение 361 сл.
Гели 241
Германиевомолибденовая кислота, реакция с Sb^{III} 297
Германий(IV)
обнаружение 300 сл.
отделение 301
Гетерогенные системы 37
Гидратация 21 сл., 48
Гидриды 47
Гидроксила ионы, концентрация, вычисление 44
Гидроксония ионы 39 сл.
Гидролиз 20, 23, 48, 53 сл.
константа 57 сл.
механизм 54 сл.
подавление 57 сл.
применение в анализе 59 сл.
степень 57 сл.
вычисление 58
усиление 57 сл.
Гидроокиси
амфотерные 59 сл.
катионов III группы
осаждение 251 сл., 264, 269, 335, 338
растворение 269
свойства 216 сл.
катионов IV группы 279
растворимость 151
Гидрофосфаты 395
Гипоиодит, реакция с Mg^{2+} 174
Гипохлорит 227
Гипсовая вода
действие на катионы II группы 187
реакция с Sr^{2+} 192
Гомогенные системы 37
Грисса реактив 366
Грисса — Илосвая реактив 366
Группы
аналитико-активные 254
аналитические 143
связь с периодической системой элементов 153 сл.
атомные 254
ионогенные 124
Гульдберга и *Ваале* закон 28

Двойники ионные 31
Дебая — Хюккеля теория 32
Деварда сплав 296
Действия масс закон 28 сл.
Демаскировка ионов 132
Дентатность 255
Диванадил 408
Дигидрофосфаты 395
Диметилглиоксим 77, 253 сл.
  реакция с Fe^{2+} 233
  — — Ni^{2+} 235
Диметил-*п*-фенилендиамин 370
симм-Динитрофенилкарбазид 291
1,2-Диоксиантрахинон см. Ализарин
α,α-Дипиридил 233
Диспропорционирование 84
Диссоциация см. Электролитическая диссоциация
Дитизон 255
Дифениламин 364
Дифенилкарбазид 256
  реакция с CrO_4^{2-} 399
Дифенилкарбазон 256
  реакция с Hg_2^{2+} 326
Дифенилтиокарбазон 255
Диэтилдитиокарбамат натрия 256
Донор 55
Донорно-акцепторные связи 73

Едкий натр
  действие на катионы I группы 156
  — — — II группы 184
  — — — III группы 216
  — — — IV группы 279
  — — — V группы 323
  и хлорная вода, реакция с Ni^{2+} 236
Едкое кали
  действие на катионы I группы 156
  — — — II группы 184
  — — — III группы 216
  — — — IV группы 279
  — — — V группы 323

Железо
  двухвалентное
    демаскировка 361
    комплексный ион 73
    обнаружение 232, 260
    окисление 222
    отделение 262
    соли, реакция с ClO_3^- 372
    сульфат, реакция с NO_2^- 365
    — — — NO_3^- 364
    сульфид, осаждение 251
  комплексы 76
  обнаружение, следов 446
трехвалентное
  гексацианоферрат, реакции с металлами 439
  обнаружение 231 сл., 261
  отделение 264
  роданид, образование 358 сл.
  — реакция с F^- 405
Железо
  соли, реакция с CH_3COO^- 370
  — — — PO_4^{3-} 396
  — — — SCN^- 359
  хлорид, реакция с $S_2O_3^{2-}$ 391

Закон
  Гульдберга и Ваале 28
  действия масс 28 сл., 34
    границы применимости 30 сл.
  периодический Менделеева 145 сл.
  разбавления 45
Золи 241

Идентификация индивидуальных соединений 210 сл., 429 сл.
Ильинского реактив 235
Индикаторы 134 сл.
  универсальный 135
Иод
  раствор 343, 387
  реакция с сернистой кислотой 387
  — — $S_2O_3^{2-}$ 390
Иодид
  обнаружение 355 сл., 424
  окисление 355
  отделение 381
  реакции NO_2^- 365
Иодистоводородная кислота
  окисление 355
  реакция с Sb^{III} 297
  — — Sb^V 297 сл.
Ион(ы)
  анализ смеси 113. См. также Анионы и Катионы
  влияние среды 21
  комплексные 70
  подвижность 33
  свойства 86 сл.
  сложные 23
  состояние в растворе 23
  центральный 72
Ионизация, потенциал 84, 150
Иониты 124
Ионная атмосфера 32
Ионная связь 87
Ионная сила 34 сл.
  зависимость от концентрации раствора 35
Ионное облако 32
Ионное произведение
  воды 39 сл.
  растворителя 59
Ионно-электронный метод составления уравнений реакций 87
Ионные пары 31

Кадмий, обнаружение 290, 312
Какотелин, реакция с Sn^{II} 299
Калий
  антимонат
    действие на катионы I группы 158
    реакция с Na^+ 171
  бихромат
    действие на катионы II группы 185

Калий
реакция с Ba^{2+} 193
— — Cl^- 351
гексацианоферрат(II)
действие на катионы II группы 187
реакция с Al^{3+} 225
— — Ca^{2+} 190
— — Cu^{2+} 289
— — Fe^{3+} 231
— — Zn^{2+} 238
гексацианоферрат(III)
реакция с Fe^{2+} 232
— — Li^+ 169
иодид
реакция с катионами IV группы 285
— — Hg^{2+} 286
— — Pb^{2+} 327
карбонат
действие на катионы I группы 157
— — — II группы 185
— — — III группы 219
— — — IV группы 280
— — — V группы 324
нитрит, реакция с Co^{2+} 233
обнаружение 165 сл., 181 сл., 203
отделение от Rb^+ и Cs^+ 169
перманганат 227, 343
адсорбция на $BaSO_4$ 393
реакция с Cl^- 350
— — $C_2O_4^{2-}$ 406
— — HI и I^- 356
— — Mn^{2+} 230
— — NO_2^- 366
— — S^{2-} 369
— — SO_3^{2-} 395
роданид, реакция с Cu^{2+} 289
тетрароданомеркуриат
реакция с Co^{2+} 235
— — Zn^{2+} 239
феррипериодат, реакция с Li^+ 170
фторид, реакция с Li^+ 169
хлорат, реакция с Cr^{III} 227
хромат
реакция с Ag^+ 325
— — Ba^{2+} 193
— — Pb^{2+} 327
Кальций
карбонат
осаждение 203
растворение 203
обнаружение 189, 205
отделение 205
Камера(ы)
газовая 161
для хроматографирования 122
Капельная реакция
алюминия 225
ацетата 371
бария 195
бериллия 223
брома 354
бромида 354
ванадата 407
вольфрама 414
германия 300
железа(II) 233
железа(III) 231
кальция 191
кобальта 234
магния 174
марганца(II) 230
меди(II) 289
молибдата 409
никеля 235
оксалата 406
свинца 328
серебра 325
стронция 192
сульфата 393
сульфита 389
сурьмы 297
тиосульфата 390
уранила 240
фосфата 397
фторида 405
цианида 359
Капельный анализ 454
Карбонат(ы)
катионов II группы
осаждение 335, 339 сл.
растворимость 209
катионов IV группы 280
обнаружение 394 сл., 423
в присутствии SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ 395
свойства 394
Катиониты 124
Катионы
анализ смеси 155
с анионами 454 сл.
I группы 183, 207
— — 1 подгруппы 169 сл.
— — 2 подгруппы 175 сл.
I и II групп 203 сл., 269
— — — — в присутствии SO_4^{2-} 207 сл.
I—III групп 268 сл.
— — — — в присутствии PO_4^{3-} 269 сл., 272 сл.
I—IV групп 333 сл.
— — — — ошибки 337
II группы 207
III группы 260 сл.
IV группы 311
— — 1 подгруппы (подгруппы меди) 311 сл.
— — 2 подгруппы (подгруппы мышьяка) 313 сл.
V группы 330 сл.
влияние на гидролиз солей 56
группа серебра 277, 323
группа хлористоводородной кислоты 277
классификация 143 сл.
обнаружение 155 сл.
I группы 155 сл.
групповой реактив 143
действие реактивов 175 сл.

Катионы
I группы
общие реакции 155 сл.
характеристика 155
1 подгруппа, реакции 161 сл.
2 подгруппа, реакции 169 сл.
II группы 184 сл.
групповой реактив 143, 184, 195
действие реактивов 195
общие реакции 184 сл.
осаждение 195 сл.
характеристика 184 сл.
III группы 215 сл.
групповой реактив 143, 215, 248
действие реактивов 241 сл.
общие реакции 216 сл.
осаждение 248 сл.
отделение 261
разделение 259 сл.
характеристика 205
IV группы 277 сл.
групповой реактив 144, 301
действие реактивов 301 сл.
общие реакции 279 сл.
осаждение 301
подгруппа меди 286 сл.
подгруппа мышьяка 277, 293
характеристика 277 сл.
V группы 323 сл.
групповой реактив 144, 323
действие реактивов 328 сл.
общие реактивы 323 сл.
осаждение 334, 337 сл.
характеристика 323
Кислоты
концентрация H^+-ионов, вычисление 44
сила 45
pK_A 45
Коагуляция 241
Кобальт
комплексные ионы 73
обнаружение 233 сл., 253, 262, 268
соли, реакция с SCN^- 360
сульфид 218
осаждение 274
отделение 261
растворение 262
Ковалентная связь 72
Коллектор 130
Колонка адсорбционная 119
Комаровского реактив 219
Комплексоны 81
Комплексообразование, использование в синтезе 80
Комплексообразователь 71, 77
Комплексы 69 сл.
константа нестойкости 75 сл.
мешающее влияние 83
образование 79 сл.
осаждение 80 сл.
равновесия в растворах 74
разложение 79 сл.
строение 72 сл.
Константа(ы)
автопротолиза 59
гидролиза 58
вычисление 58
Константа(ы)
диссоциации 38, 60
истинные 34
кислот и оснований 45
показатели 43
термодинамические 34
нестойкости комплексов 75 сл.
равновесия реакции 29 сл.
сольволиза 59
устойчивости 75
Концентрация
минимальная 126, 129
предельная 126
эффективная (действующая) 33
Координационное число 72 сл.
Коэффициент
активности 33 сл.
распределения (сорбируемости) 121
Кремневая кислота 402
обнаружение 448
Кремнемолибденовая кислота, реакция с Sb^{III} 297
Кремний
обнаружение 450
фторид 404 сл.
Кремнийорганические соединения, реакции с боратами 402
Кристаллогидраты 47
Купферрон
реакция с H_3BO_3 402
— — Sn^{IV} 299
— — Ti^{IV} 226
— — UO_2^{2+} 240

Лак(и)
ализарин-алюминиевый 224
ализариновые 225
Лакмус 134
Лампы инфракрасные 140
Лантана соли, реакция с CH_3COO^- 371
Латуни, анализ 449
Лиганды 72, 225
Литий
в смеси с Mg^{2+} 175
— — — Mg^{2+} и Na^+ 178
обнаружение 169 сл., 175

Магнезиальная смесь 343
реакция с As^V 294
— — Ge^{IV} 300
— — PO_4^{3-} 396
Магнезон I и II 174, 256
реакция с Mg^{2+} 174
Магний
в смеси с Li^+ и Na^+ 178
карбонат, растворение 203
обнаружение 172 сл., 175, 179, 181, 205
отделение 179
Макрометоды 111 сл.
Марганец(II)
обнаружение 227 сл., 262, 264
окисление 228 сл.
отделение 262, 264, 272
реакция с ClO_3^- 371
сульфид, осаждение 251

Маскировка
ионов 81, 132
окрашивания пламени 116
Медно-толуидиновый комплекс, реакция с $C_2O_4^{2-}$ 406
Медь
ацетат, реакция с $C_2O_4^{2-}$ 406
иодид, реакция с Hg^{2+} 287
обнаружение 288 сл., 312
следов 448
соли
реакция с As^{III} 293
— — $Fe(CN)_6^{4-}$ 361
— — I^- 357
— — SCN^- 360
сульфид
осаждение 312
растворение 312
реакция с CN^- 359
Межионное притяжение, влияние разбавления 32 сл.
Межионные силы 31 сл.
Менделеева периодический закон 145 сл.
Меркаптобензимидазол, реакция с Cd^{2+} 291
Меркаптобензтиазол, реакция с Cd^{2+} 291
8-Меркаптохинолин 255
Метаборная кислота 401
Металлы
обнаружение 429, 439
окисление, в присутствии NO_3^- 348
окислительно-восстановительные свойства 86 сл.
растворение 435
Метамышьяковистая кислота 400
Метастаннаты 279
Метиловый красный 134
Метиловый оранжевый 134
Метиловый фиолетовый 134, 257
реакция с Sb^V 297
Метилфлуорон, реакция с Sb^{III} 297
Микрокристаллоскопические реакции
бериллия 223
калия 167
кальция 190
кобальта 234
магния 173
мышьяка(V) 294
натрия 172
уранила 241
цинка 239
Микрометоды 17, 111
Микропримеси, обнаружение 445
Минимум открываемый 126, 129
Михайленко правило 24
Михлера тиокетон 372
Молибдат
обнаружение 408, 450
осаждение 417
Молибден, отделение 417
Молибденовая кислота 408
Молибденовая синь 409
Молибденовые гетерополикислоты, реакция с Sb^{III} 297
Мышьяк
пятивалентный
восстановление 282
обнаружение 293, 317
— с As^{III} 295 сл., 320
трехвалентный
обнаружение 293
— с As^V 295 сл., 320
Мышьяковая кислота 400
производные, реакции с Zr^{IV} 240

Нагревание 430
Натрий
азид, разложение NO_2^- 367
ацетат, действие на катионы III группы 221
в смеси с Li^+ и Mg^{2+} 178
висмутат, окисление Cr^{III} 226
гексанитрокобальтат(III)
действие на катионы I группы 160
реакция с Cs^+ 168
— — K^+ 165
— — Rb^+ 168
гидротартрат
действие на катионы I группы 159
реакция с Cs^+ 168
— — K^+ 166
— — Rb^+ 168
гидрофосфат
действие на катионы I группы 157
— — — II группы 185
— — — III группы 220
— — — IV группы 280
реакция с Mg^{2+} 172
карбонат
действие на катионы I группы 157
— — — II группы 185
— — — III группы 219
— — — IV группы 280
— — — V группы 324
нитрит и $Bi(NO_3)_3$, реакция с Rb^+ и Cs^+ 168
нитрит, $Pb(NO_2)_2$ и $Cu(NO_2)_2$, реакция с K^+ 167
нитропруссид
реакция с S^{2-} 370
— — SO_3^{2-} 389
обнаружение 171, 175, 181, 183, 203
перекись 227
родизонат
реакция с Ba^{2+} 195
— — Ca^{2+} 191
— — Pb^{2+} 328
— — Sr^{2+} 192
соли, реакция с UO_2^{2+} 240
станнат, восстановление Bi^{3+} 292
тетрафенилборат, реакция с K^+ 167
тиосульфат, реакция с катионами IV группы 285
α-Нафтиламин, реакция с $C_2O_4^{2-}$ 406
2-Нафтол-(1-азо-2′)-4′-хлорфенол-6′-сульфонат натрия см. Магнезон
β-Нафтохинолин, реакция с Cd^{2+} 291
Нейтрализация 23, 53

Неметаллы
обнаружение 429, 439 сл.
окисление 349
окислительно-восстановительные свойства 86 сл.
Несслера реактив 137
реакция с NH_4^+ 162
Никель
диметилглиоксимат 77
комплексный ион 73
обнаружение 235, 254, 262, 268
окисление 222
сульфид 218
осаждение 274
отделение 261
растворение 262
Нитрат(ы)
восстановление 363
обнаружение 362 сл., 384, 427
отделение 381, 427
разложение 362
Нитрит(ы)
обнаружение 364 сл., 384, 427
следов 448
отделение 364, 381, 427
тройной 167
удаление 366
Нитритон А 367
Нитритон Б 368
α-Нитрозо-β-нафтол 253 сл.
Нитрон 257
Нитхромазо 254, 257
Носители 123

Оболочка сольватная 48
Окисление — восстановление 20, 83 сл.
направление реакции 90 сл.
применение в анализе 89
составление уравнений 87
теоретические основы 83 сл.
Окислители 83 сл.
действие на анионы I группы 347
— — — II группы 387
— — катионы III группы 222
— — — IV группы 286
— — — V группы 324
обнаружение 433
Окислительно-восстановительная цепь 90
Окрашивание пламени 109, 115, 430
барием 195, 430
бором 401, 430
висмутом 430
индием 430
калием 167, 430
кальцием 192, 430
литием 170, 430
маскировка 116
медью 430
мышьяком 430
натрием 172, 430
оловом 299, 430
рубидием 168
свинцом 430
стронцием 193, 430
сурьмой 430
таллием 430
цезием 169
Оксалат, обнаружение 405, 423
Оксиацетаты катионов III группы 222
Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, гидролиз 47
Оксикарбонаты катионов IV группы 280
о-Оксихинолин (оксин) 78, 255
реакция с Al^{3+} 225
— — Li^+ 169
— — Mg^{2+} 174
— — Ti^{IV} 226
— — UO_2^{2+} 240
— — VO_3^- 408
Олово
двухвалентное
обнаружение 298 сл.
— с Sn^{IV} 299 сл., 317, 320
хлорид, реакция с Hg^{2+} 287
четырехвалентное
обнаружение 299
— с Sn^{II} 299 сл., 317, 320
отделение 300
Оловянохлористоводородная кислота
реакция с Cs^+ 169
— — Rb^+ 168
Ортофосфорная кислота 395
Осадки
аморфные 64
кристаллические 64
растворение комплексообразованием 81
Осаждение 63 сл.
комплексных соединений 80 сл.
с коллектором 130
сопряженное см. Соосаждение
Основания
концентрация OH^-, вычисление 44
сила 45
pK_B 45
Отношение предельное 128

Пептизация 241
Перекись водорода 84 сл.
окислительное действие 227
реакция с Ti^{IV} 225
— — VO_3^- 407
Периодическая система элементов длиннопериодная 146
короткопериодная 145
Периодический закон Д. И. Менделеева 145
Перлы окрашенные, получение 109, 115, 431
Перманганат калия см. Калий перманганат
Перхлораты, обнаружение 372
Печь кольцевая 454
Пипетки капиллярные 141
Пириты, идентификация 457
Плавни 106
Пламени окрашивание см. Окрашивание пламени
Платинохлористоводородная кислота, действие на катионы I группы 160
Показатель концентрации ионов водорода см. pH

Полумикрометоды 111
Посуда химическая 139 сл.
Потенциал
ионизационный 84, 150
ионный 153
окислительно-восстановительный 93 сл.
влияние концентрации 100 сл.
вычисление 102 сл.
зависимость от $[H^+]$ 100 сл.
нормальные 93 сл.
Правило обменного разложения 24 сл.
Призма индиговая 116
Признак аналитический 129
Примеси 111
Природные вещества, идентификация 458 сл.
Пробирка с насадкой 161
Произведение
активностей 67 сл.
растворимости 65 сл.
общее уравнение 66
Промывалки 141
Пурпурин, реакция с H_3BO_3 402
pH 41 сл.
определение 134 сл., 433
понятие 40
регулирование 135 сл.

Равновесие
при погружении металла в раствор его соли 91
химическое 28
Разбавление 45
закон 45
предельное 127
Растворение 433
комплексообразованием 81
Растворимость 151 сл.
электролитов, влияние различных факторов 69
— вычисление 68 сл.
Растворитель(и)
влияние на кислотно-основные свойства растворенного вещества 60
избирательные 137
ионное произведение 59
селективные 137
Растворы
кислотно-основное равновесие 40 сл.
коллоидные 241
концентрация 65
Расщепление гидролитическое 54 сл.
Реагенты 18
нуклеофильные 80
электрофильные 80
Реактивы 18, 136 сл.
анализ 447
аналитические 129
групповые 137, 143
на анионы 342 сл.
на катионы I группы 143
— — II группы 143, 184, 195
— — III группы 143, 215, 248
— — IV группы 144, 301
— — V группы 144, 323

Реактивы
избирательные 137
классификация 136 сл.
колориметрические 129
концентрация 138
органические 253 сл.
селективные 137
специфические 137
Реакции
аналитические 19 сл.
качественные 18
понятие 19
теоретические основы 38 сл.
типы 19 сл.
буферного действия 20
гидролитического расщепления 20
диспропорционирования 84
дробные 141 сл.
замещения 80
ионного обмена 20
капельные см. Капельные реакции
каталитические 20
качественные 17 сл.
кислотно-основные 20, 38 сл.
комбинированные 20
комплексообразования 20, 80
константа равновесия 29 сл.
между газами 106 сл.
между твердыми веществами 106
микрокристаллоскопические см. Микрокристаллоскопические реакции
мокрым путем 108
направление 23
«направляющие» вещества 24 сл.
нейтрализации 23
ненадежные 128
необратимые 22 сл.
нуклеофильные 80
обнаружения 107
обратимые 22 сл.
общие 107, 144
окисления — восстановления см. Окисление — восстановление
окрашивания пламени см. Окрашивание пламени
осаждения см. Осаждение
отделения 107
открытия 152
получения окрашенного перла 109, 115, 431
протонно-акцепторные 20
прямые и обратные 22
равновесие 29 сл.
разделения 107
распознавания 107
растворения 20, 63
ред-окс 83
составление уравнений 87
специфичные 126
сухим путем 108
цветные 258 сл.
частные 107
чувствительность 126 сл.
— повышение 129
— понижение 131 сл.

Реакции
электрофильные 80
электрохимические 20
Ред-окс 83
Родамин Б 257
Роданид, обнаружение 359
Ртуть
двухвалентная
восстановление 287
обнаружение 286 сл., 311
соли, реакция с I^- 357
сульфид, отделение 311
хлорид, реакция с $S_2O_3^{2-}$ 391
одновалентная, обнаружение 326, 330
Рубеановодородная кислота 256
Рубидий
в смеси с Cs^+, отделение от K^+ 169
обнаружение 168 сл.

Салициловая кислота и ее соли, реакция с Be^{2+} 223
Самоокисление — самовосстановление 84
Свинец
гидроокись, осаждение 311
двуокись 227
обнаружение 312, 327 сл., 330
следов 445
отделение 330
следов 312
соли 343
реакция с I^- 357
сульфат, совместное осаждение с $BaSO_4$ 195
Связь химическая 72, 87
Серебро
аммиакат, реакция с Mn^{2+} 230
восстановление 325
комплексы 76
нитрат 342
реакция с As^{III} 293
— — As^V 293
— — Br^- 355
— — Cl^- 352
— — I^- 357
— — SCN^- 359
обнаружение 324 сл., 331
каталитическое 326
осаждение 381
отделение 330
соли
действие на анионы I группы 345
— — — II группы 386
идентификация 457
Серная кислота 393
анализ 445
действие на анионы I группы 345 сл.
— — — II группы 386
— — испытуемое вещество 432
— — катионы II группы 187
— — — V группы 324
реакция с Ca^{2+} 190, 192
— — Pb^{2+} 327
— — Sr^{2+} 192
Сернистая кислота 387
восстановление 388
Сернистая кислота
окисление 387
Сернистые соединения 309
катионов IV группы 281
осаждение 334, 338
отделение 338
растворение 313
Сероводород 144, 301, 368
действие на катионы IV группы 280 сл.
— — — V группы 324
реакция с Cd^{2+} 290
— — MoO_4^{2-} 409
— — VO_3^- 408
— — WO_4^{2-} 414
— — Zn^{2+} 237
Сероводородная кислота 368
Силикат(ы)
анализ 451
обнаружение 402 сл., 419, 423
отделение 419
разложение 452
реакция с MoO_4^{2-} 409
Синтез 13 сл.
Сифон солевой 90
Следы 111, 445
Смесь неорганических веществ, анализ 452
Смолы ионообменные 124
Соли
гидролиз 53, 56, 58 сл.
концентрация H^+ или OH^-, вычисление 44
идентификация 429, 441
растворение 435
Сольватация 21 сл., 48
координационное число 48
Сольваты 21
Сольволиз 48, 58
Соосадители 130
Соосаждение 130
Спектрографы 116 сл.
Спектроскопы 116 сл.
Спектры 117
Специфичность реакций 126
Спирты, реакция с H_3BO_3 401
Сплавление 437
Сплавы
анализ 448 сл.
окисление в присутствии NO_3^- 348
растворение 436
Сродство к электрону 83
Стали, анализ 449
Станнаты 279
Стилометры 117
Стилоскопы 117
Стильбазо 255
Стронций
карбонат
осаждение 203
растворение 203
обнаружение 192 сл., 205
отделение 205
хлорид, реакция с SO_3^{2-} 389

Сульфат(ы)
идентификация 457
обнаружение 393, 419, 424
следов 448
отделение 419
переведение в карбонаты 207 сл.
растворимость 151, 208
реакция с Pb^{2+} 327
Сульфид(ы)
идентификация 457
катионов III группы
осаждение 248 сл., 269, 335, 338
растворение 269
катионов IV группы 280 сл.
осаждение 301, 311, 313, 334
отделение 338
концентрация, зависимость от $[H^+]$ 301
обнаружение 368 сл., 424
отделение 381
растворение 309
растворимость 152
в зависимости от $[H^+]$ 306
Сульфит, обнаружение 387 сл., 392, 423
Сурик 227
Сурьма
пятивалентная
обнаружение 297 сл.
— с Sb^{III} 298, 317
трехвалентная
обнаружение 297 сл.
— с Sb^{V} 298, 317

Тананаева дробный анализ 141 сл.
Теория валентных связей 72
Тетраборная кислота 401
Тетрабромфлуоресцеин (эозин) 355
Тимоловый синий 135
Тиоангидриды 278
гидролиз 47
Тиокислоты 278
Тиосерная кислота 390
Тиосоли 278
катионов IV группы, разложение 316
Тиосульфат
обнаружение 390 сл., 424
в присутствии SO_3^{2-} 392
окисление 390
Титан
обнаружение 225 сл., 450
окисление — восстановление 226
отделение 260
Тория нитрат, реакция с $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 361
Торон 256
реакция с Be^{2+} 223, 240
— — Li^+ 169, 240
— — Th^{IV}, UO_2^{2+} и Zr^{IV} 240
Трубка калильная 430
Турнбулева синь 361

Угольная кислота 394
Уксусная кислота 370
Ультрамикрометоды 17, 111
Уран, обнаружение 240
Уранил, обнаружение 240, 260
Уранилацетат
реакция с Li^+ 169
— — Na^+ 176

Феллингова жидкость 286
о-Фенантролин, реакция с Fe^{2+} 233
Фениларсоновая кислота 256
Феноловый красный 134
Фенолфталеин 134
Ферро-дипиридил иодид, реакция с Cd^{2+} 291
Флуоресцеин
реакция с Br^- 354
— — ClO_4^- 372
Флуоресценция 110
Формиатный буферный раствор 52
Фосфатный буферный раствор 52
Фосфат(ы)
идентификация 458
катионов III группы 221
обнаружение 270, 395 сл., 422 сл.
— следов 448
осаждение 272, 422
отделение 270 сл.
растворение 272
реакция с MoO_4^{2-} 408
— — Zr^{IV} 239 сл.
удаление 270
Фосфорная кислота, анализ 446
Фосфорномолибденовая кислота 397, 409
реакция с Sb^{III} 297
— — Sn^{II} 299
Фторид(ы)
действие на катионы II группы 189
идентификация 458
обнаружение 404 сл.
Фуксинсернистая кислота, реакция с Br^- 354

Хелатные соединения 71
Хинализарин
реакция с Be^{2+} 223
— — BO_3^{2-} 402
Хинальдиновая кислота 291
Хлор, реакция диспропорционирования 351
Хлорангидриды 350
Хлорат, обнаружение 371
Хлорид(ы)
катионов V группы, осаждение 334
обнаружение 350, 424
следов 447
окисление 350
отделение 381
растворимые
реакция с Ag^+ 324
— — Hg_2^{2+} 326
— — Pb^{2+} 327
Хлористоводородная кислота 144
действие на катионы V группы 324, 337 сл.
окисление 350
реакция с Ag^+ 324
— — Hg_2^{2+} 326
— — Pb^{2+} 327
— — S^{2-} 369
Хлорная вода 227, 353
и NaOH, реакция с Ni^{2+} 236

Хлорная вода
окисление Cr^{III} 227
— HBr и Br^- 353
— HI и I^- 356
Хлорная кислота 372
Хром
обнаружение 226 сл., 262
окисление 226
отделение 262
Хромат(ы)
действие на катионы II группы 185
обнаружение 268, 398, 424
отделение 268
разложение 268
Хроматограмма 119
Хроматографический анализ 119 сл.
Хроматография
абсорбционная 120
бумажная 121 сл.
газоадсорбционная 123
газо-жидкостная 123
ионообменная 124
осадочная 123
распределительная 121
тонкослойная 122 сл.
Хромовая смесь 398
Хромотроп 2В, реакция с BO_3^{2-} 402

Царская водка 362
Цезий, обнаружение 168 сл.
Центральный атом 78
Центрифуги 140
Цианид, обнаружение 357
Циано-комплекс 358
Цинк
восстановление As 295
— NO_2^- 366
— NO_3^- 363
обнаружение 237 сл., 262, 268
отделение 268
сульфид, осаждение 252, 274
Цинкат, разложение 268
Цинкуранилацетат, реакция с Li^+ 169
Цирконий
нитрат, реакция с F^- 405
обнаружение 239 сл.
осаждение 267
отделение 260 сл., 267
Цитрамин 135

Чувствительность 126 сл.
аналитических реакций 129
кинетических методов 125
максимальная 129
Чугаева реактив 77, 137, 235
Чугун, анализ 449

Щавелевая кислота 405
Щелочи см. Едкий натр и Едкое кали

ЭДТА 257
Экстрагирование (Экстракция) 131
Электрод водородный нормальный 93
Электродвижущая сила 90
нахождение 94
Электролитическая диссоциация
воды 38
гидроокисей 60
кислот и оснований 45
константы 34, 43 сл.
степень, вычисление 45 сл.
теория 24
Электролитический мостик 90
Электролиты
амфотерные 60
произведение растворимости 65 сл.
сильные 31 сл.
слабые 31 сл.
диссоциация 46
равновесия в растворах 43 сл.
Эозин 355
Этилендиаминтетрауксусная кислота 257
Эффект аналитический 129

АНАТОЛИЙ ПАВЛОВИЧ КРЕШКОВ

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ.
КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.

Редактор *Л. Н. Овсянникова*
Технический редактор *А. С. Кочетова*
Художник *Е. В. Бекетов*
Корректор *Н. А. Ваничкова*

Т-07829. Сдано в наб. 26/IX 1975 г. Подп. к печ. 6/IV 1976 г.
Формат бумаги 70×108$^1/_{16}$. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 41,30+0,35 форзац.
Уч.-изд. л. 38,16. Тираж 42 000 экз. Зак. № 931. Изд. № 716. Цена 1 р. 47 к.

Издательство „Химия" Москва, 107076, ул. Стромынка, 13

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 2
имени Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете
Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕ

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	ГРУППЫ ЭЛЕ I	II	III	IV	V
1	I	(H)				
2	II	Li 3 6.941 ЛИТИЙ	Be 4 9.01218 БЕРИЛЛИЙ	5 B 10.81 БОР	6 C 12.011 УГЛЕРОД	7 N 14.0067 АЗОТ
3	III	Na 11 22,98977 НАТРИЙ	Mg 12 24.305 МАГНИЙ	13 Al 26,98154 АЛЮМИНИЙ	14 Si 28.086 КРЕМНИЙ	15 P 30,97376 ФОСФОР
4	IV	K 19 39.098 КАЛИЙ	Ca 20 40.08 КАЛЬЦИЙ	Sc 21 44,9559 СКАНДИЙ	Ti 22 47,90 ТИТАН	V 23 50,9414 ВАНАДИЙ
	V	29 Cu 63,546 МЕДЬ	30 Zn 65.38 ЦИНК	31 Ga 69.72 ГАЛЛИЙ	32 Ge 72,59 ГЕРМАНИЙ	33 As 74,9216 МЫШЬЯК
5	VI	Rb 37 85,4678 РУБИДИЙ	Sr 38 87,62 СТРОНЦИЙ	Y 39 88,9059 ИТТРИЙ	Zr 40 91,22 ЦИРКОНИЙ	Nb 41 92,9064 НИОБИЙ
	VII	47 Ag 107,868 СЕРЕБРО	48 Cd 112,40 КАДМИЙ	49 In 114,82 ИНДИЙ	50 Sn 118,69 ОЛОВО	51 Sb 121,75 СУРЬМА
6	VIII	Cs 55 132,9054 ЦЕЗИЙ	Ba 56 137,34 БАРИЙ	La★ 57 138,9055 ЛАНТАН	Hf 72 178,49 ГАФНИЙ	Ta 73 180,9479 ТАНТАЛ
	IX	79 Au 196,9665 ЗОЛОТО	80 Hg 200,59 РТУТЬ	81 Tl 204,37 ТАЛЛИЙ	82 Pb 207,2 СВИНЕЦ	83 Bi 208,9804 ВИСМУТ
7	X	Fr 87 [223] ФРАНЦИЙ	Ra 88 226,0254 РАДИЙ	Ac★★ 89 [227] АКТИНИЙ	Ku 104 [261] КУРЧАТОВИЙ	105

★ лантано

Ce 58 140.12 ЦЕРИЙ	Pr 59 140,9077 ПРАЗЕОДИМ	Nd 60 144,24 НЕОДИМ	Pm 61 [145] ПРОМЕТИЙ	Sm 62 150.4 САМАРИЙ	Eu 63 151,96 ЕВРОПИЙ	Gd 64 157,25 ГАДОЛИНИЙ	T 158,925 ТЕРБИ

★★ актино

Th 90 232,0381 ТОРИЙ	Pa 91 231,0359 ПРОТАКТИНИЙ	U 92 238,029 УРАН	Np 93 237,0482 НЕПТУНИЙ	Pu 94 [244] ПЛУТОНИЙ	Am 95 [243] АМЕРИЦИЙ	Cm 96 [247] КЮРИЙ	B [247] БЕРКЛ

МЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

МЕНТОВ

VI	VII	VIII		
	1 **H** 1.0079 ВОДОРОД			2 **He** 4.00260 ГЕЛИЙ
8 **O** 15.9994 КИСЛОРОД	9 **F** 18.99840 ФТОР			10 **Ne** 20.179 НЕОН
16 **S** 32.06 СЕРА	17 **Cl** 35.453 ХЛОР			18 **Ar** 39.948 АРГОН
Cr 24 51.996 ХРОМ	**Mn** 25 54.9380 МАРГАНЕЦ	**Fe** 26 55.847 ЖЕЛЕЗО	**Co** 27 58.9332 КОБАЛЬТ	**Ni** 28 58.70 НИКЕЛЬ
34 **Se** 78.96 СЕЛЕН	35 **Br** 79.904 БРОМ			36 **Kr** 83.80 КРИПТОН
Mo 42 95.94 МОЛИБДЕН	**Tc** 43 98.9062 ТЕХНЕЦИЙ	**Ru** 44 101.07 РУТЕНИЙ	**Rh** 45 102.9055 РОДИЙ	**Pd** 46 106.4 ПАЛЛАДИЙ
52 **Te** 127.60 ТЕЛЛУР	53 **I** 126.9045 ИОД			54 **Xe** 131.30 КСЕНОН
W 74 183.85 ВОЛЬФРАМ	**Re** 75 186.207 РЕНИЙ	**Os** 76 190.2 ОСМИЙ	**Ir** 77 192.22 ИРИДИЙ	**Pt** 78 195.09 ПЛАТИНА
84 **Po** [209] ПОЛОНИЙ	85 **At** [210] АСТАТ			86 **Rn** [222] РАДОН

U 92 — Атомный номер
Атомный вес — 238.029
УРАН

Атомные веса приведены по углеродной шкале (атомный вес изотопа углерода ^{12}C равен 12 точно). В квадратных скобках приведены массовые числа наиболее устойчивых изотопов

ИДЫ

b 65	**Dy** 66 162.50 ДИСПРОЗИЙ	**Ho** 67 164.9304 ГОЛЬМИЙ	**Er** 68 167.26 ЭРБИЙ	**Tm** 69 168.9342 ТУЛИЙ	**Yb** 70 173.04 ИТТЕРБИЙ	**Lu** 71 174.97 ЛЮТЕЦИЙ

ИДЫ

k 97	**Cf** 98 [251] КАЛИФОРНИЙ	**Es** 99 [254] ЭЙНШТЕЙНИЙ	**Fm** 100 [257] ФЕРМИЙ	**Md** 101 [258] МЕНДЕЛЕВИЙ	**(No)** 102 [255] (НОБЕЛИЙ)	**(Lr)** 103 [256] (ЛОУРЕНСИЙ)

1р. 47к.