

**Владимирский государственный университет**

# **ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

## **Качественный анализ**

**Учебное пособие**

**Владимир 2026**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Владимирский государственный университет  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

# ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

## Качественный анализ

Учебное пособие

*Электронное издание*



Владимир 2026

ISBN 978-5-9984-2204-1

© ВлГУ, 2026

УДК 54.06  
ББК 24.12

**Авторы-составители:** Т. А. Трифонова (введение; Качественный анализ. Техника эксперимента в качественном анализе; заключение; библиографический список), И. Д. Феоктистова (§ 1 – 12), Н. В. Чугай (§ 13 – 23)

Рецензенты:

Кандидат химических наук, доцент  
доцент кафедры химии  
Владимирского государственного университета  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых  
*В. А. Кузурман*

Кандидат технических наук  
зам. коммерческого директора ООО «БМТ»  
*А. С. Сенатов*

Издается по решению редакционно-издательского совета ВлГУ

**ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.** Качественный анализ [Электронный ресурс] : учеб. пособие / авт.-сост.: Т. А. Трифонова, И. Д. Феоктистова, Н. В. Чугай ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2026. – 116 с. – ISBN 978-5-9984-2204-1. – Электрон. дан. (1,54 Мб). – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц ; Windows XP/7/8/10 ; Adobe Reader ; дисковод CD-ROM. – Загл. с титул. экрана.

Содержит основные понятия и методы качественного химического анализа, включает подробное описание аналитических групп катионов и анионов, а также специфических реакций для их обнаружения. Призвано сформировать у студентов практические навыки проведения химического анализа.

Предназначено для студентов вузов направлений подготовки 05.03.06, 05.04.06 «Экология и природопользование»; 06.03.01, 06.04.01 «Биология»; 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья».

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Табл. 7. Библиогр.: 9 назв.

ISBN 978-5-9984-2204-1

© ВлГУ, 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ</b> .....	6
<b>Глава I. АНАЛИЗ КАТИОНОВ</b> .....	9
§ 1. Общие реакции катионов I аналитической группы: $\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ .....	9
§ 2. Общие реакции катионов II аналитической группы: $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ .....	10
§ 3. Частные реакции катионов I аналитической группы.....	12
§ 4. Частные реакции катионов II аналитической группы .....	17
§ 5. Анализ смеси катионов I и II аналитических групп .....	19
§ 6. Общие реакции катионов III аналитической группы: $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ .....	27
§ 7. Частные реакции катионов аналитической группы.....	30
§ 8. Анализ смеси катионов III аналитической группы.....	36
§ 9. Анализ смеси катионов I – III аналитических групп .....	43
§ 10. Общие реакции катионов IV аналитической группы .....	46
§ 11. Частные реакции катионов IV аналитической группы.....	53
§ 12. Общие реакции катионов V аналитической группы $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ .....	63
§ 13. Частные реакции катионов V аналитической группы.....	65
§ 14. Анализ смеси катионов IV и V аналитических групп .....	68
§ 15. Анализ смеси катионов всех аналитических групп .....	81
<b>Глава II. АНАЛИЗ АНИОНОВ</b> .....	84
§ 16. Общие реакции анионов I аналитической группы.....	84
§ 17. Частные реакции анионов I аналитической группы .....	86
§ 18. Анализ смеси анионов I аналитической группы .....	93

§ 19. Общие реакции анионов II аналитической группы: SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup> .....	96
§ 20. Частные реакции анионов II аналитической группы.....	98
§ 21. Анализ смеси анионов II аналитической группы.....	105
§ 22. Анализ смеси анионов I и II аналитических групп .....	108
§ 23. Выполнение зачетной задачи на смесь всех катионов и анионов .....	111
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	114
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК</b> .....	115

## **ВВЕДЕНИЕ**

Химический анализ – неотъемлемая часть естественно-научного познания и основа для контроля качества в самых разных отраслях промышленности, экологии и медицины. В рамках аналитической химии качественный анализ служит первоначальной и фундаментальной стадией, задача которой – определить, что присутствует в пробе.

Учебное пособие посвящено основам качественного анализа неорганических соединений. В издании последовательно излагаются теоретические принципы, лежащие в основе разделения и идентификации катионов и анионов. Рассматриваются свойства основных аналитических групп ионов; характерные химические реакции, приводящие к образованию осадков, выделению газов или изменению окраски раствора. Особое внимание уделяется систематическому ходу анализа, который позволяет логично и достоверно установить качественный состав вещества.

Цель издания – сформировать у студентов прочную теоретическую базу и практические навыки, необходимые для самостоятельного выполнения химического анализа, научить критически оценивать полученные результаты, вести точные наблюдения.

## **КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ**

В программу лабораторного практикума по аналитической химии для обучающихся по основным профессиональным программам бакалавриата, магистратуры и специалитета по специальностям 06.04.01 «Биология», 05.04.06 «Экология и природопользование», 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья» входит обнаружение ряда катионов пяти аналитических групп и ряда анионов.

Анализ выполняют полумикрометодом. Для полного анализа полумикрометодом достаточно 1 – 2 мл исходного раствора, содержащего  $\approx 0,01$  г вещества. В каждой реакции расходуются лишь 1 – 5 капель раствора.

Студент получает набор пробирок в небольшом штативе, пипетки для отбора раствора, стеклянные палочки для перемешивания, часовые стекла для газовой камеры, предметное стекло для микрокристаллоскопических реакций и фарфоровую чашку (тигель). Всю посуду требуется тщательно помыть с помощью ерша водопроводной водой, в случае необходимости – с содой, затем ополоснуть небольшими порциями дистиллированной воды из промывалки.

Реактивы, наиболее часто применяемые при анализе, находятся в специальном штативе. Они расположены в порядке, указанном в перечне, реактивы нельзя менять местами, иначе при выполнении опыта их будет трудно найти. Во избежание загрязнения реактивов нельзя прикасаться кончиком пипетки с реактивом к стенке пробирки. Если это случится, необходимо обмыть пипетку дистиллированной водой. Редко применяемые и скоропортящиеся реактивы хранят в отдельном общем штативе.

Для обнаружения тех или иных ионов применяют аналитические реакции, сопровождающиеся каким-либо внешним эффектом: изменением окраски раствора, выпадением или растворением осадка, выделением газов. Большинство аналитических реакций выполняют в небольших пробирках. При этом следует точно соблюдать условия, зависящие от свойств образующихся продуктов: температуру, концентрацию реактива, рН среды. Одно из важнейших условий выполнения реакций – надлежащая среда. В случае необходимости ее создают добавлением к раствору кислоты, основания или буферной смеси. Добавлять их следует по каплям при перемешивании, часто проверяя значение рН

при помощи индикаторной лакмусовой бумаги. В тех случаях, когда требуется создать точно заданное значение рН, рекомендуется пользоваться универсальной индикаторной бумагой. Стеклопалочкой перемешивают раствор и ей же наносят капли раствора на индикаторную бумагу. Цвет образовавшегося влажного пятна сравнивают с прилагаемой к индикатору цветной шкалой.

В систематическом ходе анализа часто прибегают к отделению одних ионов от других с помощью реакций осаждения.

*Осаждение* проводят в конической пробирке. При необходимости пробирку с раствором нагревают на водяной бане, после этого добавляют пипеткой раствор осадителя. Необходимо тщательно перемешивать содержимое пробирки стеклопалочкой. Отцентрифугировав осадок, обязательно проверяют полноту осаждения, для этого к раствору над осадком осторожно по стенке добавляют каплю раствора осадителя. Если раствор остается прозрачным, полнота осаждения достигнута. В противном случае добавляют еще несколько капель реактива и снова после центрифугирования повторяют пробу на полноту осаждения.

*Отделение осадка от раствора.* После центрифугирования прозрачный раствор отбирают пипеткой, стараясь не взмутить осадок. Последние порции раствора лучше отбирать капилляром. Пробирку наклоняют, в прозрачный раствор погружают кончик капилляра, не касаясь осадка. Капилляр не должен касаться стенок пробирки. Под влиянием капиллярных сил жидкость заполняет капилляр. Отверстие капилляра закрывают пальцем, вынимают капилляр из раствора и переносят отобранный раствор в другую пробирку. Операцию повторяют до полного отделения раствора.

В систематическом ходе анализа необходимо следить за цветом получаемых осадков и растворов. По цвету можно сделать предварительные заключения об их возможном составе.

*Промыванием* осадков ни в коем случае не следует пренебрегать. Без промывания нельзя достичь полного разделения ионов, и анализ оказывается неверным. Для промывания к осадку, отделенному от центрифугата, добавляют 1,0 – 1,5 см<sup>3</sup> промывной жидкости. Полученную смесь тщательно перемешивают стеклопалочкой (без этого промывание малоэффективно) и центрифугируют. Если осадок рекомендуется промывать горячей жидкостью, то, добавив к нему порцию промывной жидкости, предварительно пробирку держат на водяной бане около минуты.

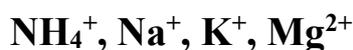
В ходе анализа довольно широко применяют *капельные реакции* на фильтровальной бумаге, сопровождающиеся образованием окрашенного пятна. Концом капилляра пипетки с нужным раствором прикасаются к бумаге и, слегка надавливая, выжидают, пока на бумаге не получится влажное пятно диаметром в несколько миллиметров, после этого также наносят раствор соответствующего реактива. Капли раствора ни в коем случае не должны падать на бумагу, а должны медленно впитываться ею при соприкосновении с кончиком капилляра. Чтобы избежать загрязнения реактивов, прежде чем поместить пипетку обратно в склянку с реактивом, ее концом прикасаются к чистой бумаге.

*Микрорекристаллоскопические реакции* основаны на выпадении кристаллов той формы, которая характерна лишь для данного вещества. Эти реакции проводят на предметном стекле. На стекло помещают каплю исследуемого раствора, рядом – каплю реактива, после этого соединяют обе капли стеклянной палочкой. Прежде всего устанавливают зеркало микроскопа так, чтобы поле зрения было хорошо освещено. Предметное стекло (обязательно сухое снизу) помещают на столик. Глядя на микроскоп сбоку, устанавливают объектив на расстоянии около 0,5 см от предметного стекла, а затем, глядя в окуляр, поднимают тубус вращением кремальеры до того момента, пока не появится отчетливое изображение кристаллов. Ни в коем случае нельзя опускать тубус, глядя в окуляр, так как при этом можно загрязнить объектив. Если на объектив попадет раствор, его следует сейчас же вытереть мягкой сухой тканью.

При выполнении микрорекристаллоскопических реакций следует избегать высыхания капли, иначе закristализуются все вещества, находящиеся в растворе. Кристаллы необходимо рассматривать, когда они окружены жидкостью.

## Глава I. АНАЛИЗ КАТИОНОВ

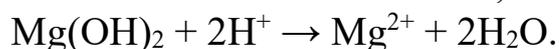
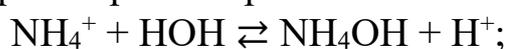
### § 1. Общие реакции катионов I аналитической группы:



*Действие щелочей.* Растворы солей натрия и калия с щелочами не реагируют. Соли аммония разлагаются при действии растворов щелочей с выделением аммиака, особенно при нагревании

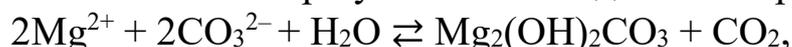


При  $\text{pH} \geq 10,5$  из растворов солей магния выпадает белый осадок гидроокиси магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , растворимый в кислотах и солях аммония, растворы которых имеют кислую среду в результате гидролиза,



*Действие аммиака.* При действии аммиака на растворы солей аммония, калия и натрия видимых изменений не наблюдается. Гидроокись магния осаждается не полностью, а в присутствии солей аммония, понижающих  $\text{pH}$  раствора [1], осадок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  не выпадает, так как не достигается его произведение растворимости.

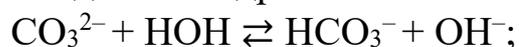
*Действие карбоната аммония.* При действии карбоната аммония на растворы солей калия, натрия и аммония видимых изменений не наблюдается. Соли магния образуют белый осадок оксикарбоната магния



который легко растворяется в кислотах и солях аммония.

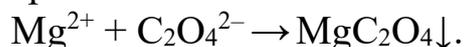
Карбонат аммония в присутствии буферной смеси  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$  является групповым реактивом на катионы II аналитической группы и используется в качественном анализе для отделения последних от катионов I группы. Буферная смесь создает в растворе  $\text{pH} = 9,25$ , в этих условиях не достигается произведение растворимости оксикарбоната магния и ион магния оказывается не в осадке с карбонатами катионов II аналитической группы, а в растворе с I аналитической группой.

*Действие карбонатов натрия и калия.* При действии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  на растворы солей натрия и калия видимых изменений не наблюдается, а соли аммония разлагаются с выделением аммиака, так как растворы карбонатов щелочных металлов имеют щелочную реакцию вследствие гидролиза

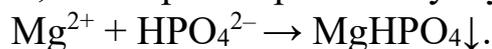


Соли магния образуют белый осадок оксикарбоната магния  $Mg_2(OH)_2CO_3$ . В присутствии солей аммония осадок не образуется.

*Действие оксалата аммония.* При действии  $(NH_4)_2C_2O_4$  на растворы солей аммония, натрия и калия видимых изменений не наблюдается. Оксалат магния выпадает в осадок лишь из концентрированных растворов солей магния



*Действие гидрофосфата натрия.* При действии  $Na_2HPO_4$  на растворы солей аммония, натрия и калия видимых изменений не наблюдается. Ион магния образует при  $pH < 10$  белый осадок гидрофосфата магния, легко растворимый в уксусной и минеральных кислотах,



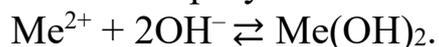
При  $pH \geq 10$  в отсутствие аммиака или аммонийных солей выпадает средний фосфат магния  $Mg_3(PO_4)_2$ , а в их присутствии – осадок магний-аммоний-фосфата



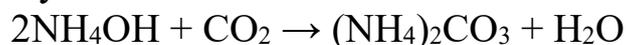
## § 2. Общие реакции катионов II аналитической группы:



*Действие щелочей.* Образующиеся при действии щелочей гидроксиды бария, стронция и кальция – сильные основания, которые довольно хорошо растворяются в воде. Лишь из концентрированных растворов солей образуются белые аморфные осадки гидроокисей

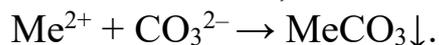


*Действие аммиака.* Не содержащий карбонатов водный раствор аммиака не осаждает гидроксиды бария, стронция и кальция, но при стоянии смеси на воздухе происходит поглощение двуокиси углерода из воздуха



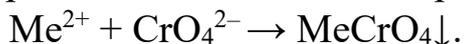
и раствор мутнеет вследствие образования карбонатов  $MeCO_3$ .

*Действие карбонатов натрия, калия и аммония.* При их действии осаждаются белые осадки карбонатов бария, стронция и кальция, растворимые в кислотах,



Карбонат аммония в присутствии буферной смеси  $NH_4OH + NH_4Cl$  ( $pH = 9,25$ ) является групповым реактивом II аналитической группы катионов. В отсутствие буферной смеси, как было указано выше, может осаждаться оксикарбонат магния.

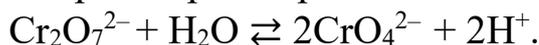
*Действие хромата калия.* При действии  $K_2Cr_2O_4$  выпадают желтые кристаллические осадки хроматов бария и стронция



*Действие бихромата калия.* При взаимодействии с  $K_2Cr_2O_7$  выпадает лишь осадок хромата бария, растворимый в соляной кислоте,



Необходимые для образования  $BaCrCN$  ионы хромата присутствуют в растворе бихромата вследствие равновесия



Реакция бария с бихроматом калия при  $pH = 2 - 5$  (лучше всего в уксуснокислой среде) используется для отделения бария от стронция и кальция. При осаждении хромата бария образуется сильная кислота и осаждение может быть неполным вследствие накопления в растворе ионов водорода. Для связывания ионов водорода добавляют ацетат натрия, образующий слабый электролит – уксусную кислоту,



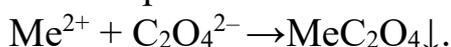
Уксусная кислота с ацетатом натрия образует буферную смесь, поддерживающую в растворе  $pH \approx 4,7$ .

*Действие гидрофосфата натрия.* Действие  $Na_2HPO_4$  при  $pH = 5 - 6$  приводит к выпадению белых аморфных осадков гидрофосфатов  $MeHPO_4$ ; при  $pH \geq 7$  – осадков средних солей  $Me_3(PO_4)^{2-}$



Фосфаты щелочноземельных металлов растворяются в уксусной и минеральных кислотах.

*Действие оксалата аммония.* При действии  $(NH_4)_2C_2O_4$  выпадают белые кристаллические осадки оксалатов

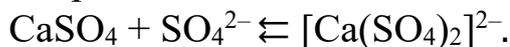


Все оксалаты щелочноземельных металлов растворяются в минеральных кислотах; в уксусной кислоте растворяются только оксалаты бария и стронция, оксалат кальция в уксусной кислоте нерастворим.

*Действие серной кислоты.* При действии разбавленных растворов серной кислоты осадок сульфата бария  $BaSO_4$  выпадает мгновенно; несколько более растворимый сульфат стронция  $SrSO_4$  – постепенно, а сульфат кальция  $CaSO_4$ , значительно растворимый в воде, может выпасть только из концентрированных растворов солей кальция. Сульфаты бария и стронция нерастворимы в кислотах.

*Действие гипсовой воды и сульфата аммония.* При действии

насыщенного раствора  $\text{CaSO}_4$  (гипсовой воды) при нагревании осаждаются сульфаты бария и стронция. Действие насыщенного раствора сульфата аммония аналогично, так как  $\text{CaSO}_4$  растворяется в этих условиях с образованием комплексного иона



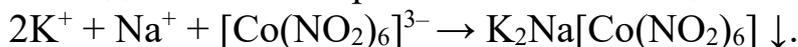
Насыщенный раствор сульфата аммония при нагревании используют в систематическом ходе анализа для отделения бария и стронция от кальция.

### § 3. Частные реакции катионов I аналитической группы

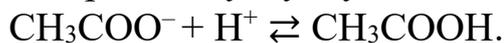
#### РЕАКЦИИ КАТИОНА КАЛИЯ

Ион аммония дает практически все реакции, служащие для обнаружения ионов калия. Обнаружение калия можно проводить лишь в отсутствие солей аммония.

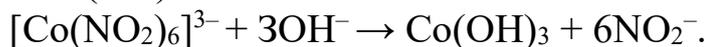
*Реакция с гексанитрокобальтатом натрия.* В пробирку помещают 1 – 2 капли исследуемого раствора, 2 капли раствора  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  и потирают палочкой о стенки пробирки. В присутствии калия выпадает желтый кристаллический осадок



Реакцию следует проводить при  $\text{pH} = 4 - 5$ . К сильноокислым растворам добавляют ацетат натрия, связывающий ионы водорода в слабый электролит – уксусную кислоту,



В щелочной среде реактив разлагается с выпадением бурого осадка  $\text{Co}(\text{OH})_3$



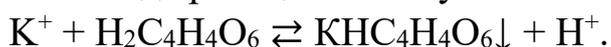
Реакции мешают ионы аммония, дающие такой же осадок.

При реакциях осаждения нередко образуются пересыщенные растворы, сравнительно долго не выделяющие осадка. Если потереть палочкой стенки пробирки, в местах соприкосновения образуются центры кристаллизации и выпадение осадка ускорится.

*Микрокристаллоскопическая реакция с тройным нитритом.* На предметном стекле осторожно выпаривают досуха каплю исследуемого нейтрального или слабокислого раствора и после охлаждения наносят каплю раствора  $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ . В присутствии ионов калия через несколько минут образуются черные кристаллы, имеющие под микроскопом вид кубов,



*Реакция с винной кислотой или гидротартратом натрия.* В пробирку помещают 2 – 3 капли раствора соли калия и столько же капель раствора  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . При этом выпадает белый кристаллический осадок  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , растворимый в сильных кислотах и щелочах. Если осадок сразу не выпадает, следует потереть стенки пробирки стеклянной палочкой. Реакцию проводят на холоду при  $\text{pH} = 4 - 7$ . При использовании в качестве реактива свободной винной кислоты  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  к исследуемому раствору добавляют ацетат натрия, связывающий образующуюся в ходе реакции сильную кислоту,

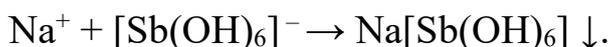


В кислой среде при  $\text{pH} < 4$  осадок не выпадает, при  $\text{pH} > 7$  образуется средняя соль  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , растворимая в воде. Эту реакцию дает и ион аммония.

*Реакция окрашивания пламени.* Нихромовую проволоку опускают в концентрированную соляную кислоту и вносят в пламя горелки. Если пламя окрашивается, проволоку опять смачивают соляной кислотой и прокалывают до исчезновения окраски пламени. Чистую проволоку смачивают исследуемым раствором и вносят в пламя. В присутствии калия пламя окрашивается в фиолетовый цвет. Реакции мешает присутствие солей натрия, дающих интенсивное желтое окрашивание.

## РЕАКЦИИ КАТИОНА НАТРИЯ

*Реакция с антимонатом калия.* При действии  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  или  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$  в присутствии натрия образуется белый кристаллический осадок



Реакцию проводят в строго нейтральной среде при  $\text{pH} = 7$ , трение палочкой о стенки пробирки способствует выпадению осадка. При  $\text{pH} < 7$  сам реактив дает белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты



который можно по внешнему виду отличить от кристаллического осадка  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ . В щелочной среде осадок не выпадает, так как образуется растворимая в воде средняя соль  $\text{Na}_3\text{SbO}_4$ . Реакции мешает ион магния, дающий аналогичный кристаллический осадок  $\text{Mg}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ . В присутствии солей аммония исследуемые растворы имеют  $\text{pH} < 7$  вследствие гидролиза, в этих условиях выпадает метасурьмяная кислота, следовательно, ион аммония также мешает реакции.

*Реакция с уранил-ацетатом или магний-уранил-ацетатом.* При смешивании капли раствора  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  с каплей исследуемого раствора на предметном стекле постепенно образуется желтоватый кристаллический осадок натрий-уранил-ацетата



Под микроскопом кристаллы имеют вид правильных октаэдров или тетраэдров.

С магний-уранил-ацетатом или в присутствии ионов магния в исследуемом растворе выпадают кристаллы тройной соли  $\text{CH}_3\text{COONa} \times (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 3(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , похожие на кристаллы натрий-уранил-ацетата. Реакция специфична для натрия.

*Реакция окрашивания пламени.* Летучие соли натрия окрашивают пламя в ярко-желтый цвет. Реакция очень чувствительна, и ввиду широкой распространенности натрия его легко «переоткрыть». Поэтому о присутствии большого количества натрия можно судить лишь по яркому и исчезающему в течение нескольких секунд желтому окрашиванию пламени.

## РЕАКЦИИ КАТИОНА МАГНИЯ

Магний обнаруживают в растворе, содержащем только катионы первой аналитической группы.

*Реакция с гидрофосфатом натрия.* К 1 капле исследуемого раствора в пробирке добавляют 2 – 3 капли концентрированного раствора хлорида аммония и 1 – 2 капли разбавленного раствора аммиака до щелочной среды ( $\text{pH} \approx 9$ , необходимо проверить!). В этих условиях не должен образовываться осадок. При добавлении к смеси капли раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  выпадает белый кристаллический осадок магний-аммоний-фосфата



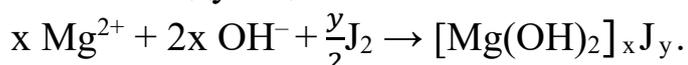
Каплю раствора с осадком переносят из пробирки на предметное стекло и рассматривают под микроскопом. Кристаллы  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  имеют вид дендритов, ножниц или звездочек, а из сильно разбавленных растворов медленно выпадают призмы. При  $\text{pH} > 10$  вместо  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  выпадает малохарактерный осадок  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)^{2-}$ . При обнаружении магния после отделения карбонатов второй группы в растворе, содержащем  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , добавление последних излишне.

*Капельная реакция Тананаева.* На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора фенолфталеина и каплю раствора испытуемого вещества и держат ее в парах аммиака. Пятно окрашивается в красный цвет. Окрашивание индикатора обусловлено щелочной средой и не дает оснований судить о присутствии магния. При подсушивании пятна над пламенем избыток аммиака улетучивается, образовавшаяся ранее гидроксид магния обезвоживается и красное пятно обесцвечивается. Если затем смочить пятно на фильтровальной бумаге дистиллированной водой, то в присутствии магния вновь появится красная окраска, обусловленная образованием гидроксильных ионов вследствие диссоциации гидроксид магния. Для разбавленных растворов реакция неотчетлива. Реакции мешают ионы аммония, в присутствии которых может не выпасть гидроксид магния.

*Реакция с гипоиодитом.* В пробирку помещают 4 – 5 капель раствора иода в иодиде калия и обесцвечивают его добавлением как можно меньшего количества 2 н. раствора NaOH. В образующемся растворе гипоиодита устанавливается подвижное равновесие



Затем добавляют 1 – 2 капли исследуемого нейтрального или слабощелочного раствора, не взбалтывая содержимое пробирки. В присутствии магния появляются хлопья гидроксид магния, окрашенные в красно-бурый цвет вследствие адсорбции элементарного иода. Иод образуется в растворе вследствие смещения равновесия, вызываемого связыванием гидроксильных ионов ионами магния. Реакцию можно представить следующей схемой:



Реакции мешают избыток щелочи и ионы аммония, в присутствии которых  $Mg(OH)_2$  может не выпасть.

## РЕАКЦИИ КАТИОНА АММОНИЯ

1. *Реакция со щелочами.* В пробирку вносят 2 – 3 капли исходного раствора, осторожно добавляют 3 – 5 капель 2 н. NaOH и обнаруживают выделяющийся аммиак:

- а) по запаху;
- б) посинению влажной красной лакмусовой бумажки или покраснению фенолфталеиновой бумажки;

в) почернению фильтровальной бумаги, смоченной растворами  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ . В присутствии аммиака на бумажке образуется черный осадок, состоящий из металлического серебра и двуокиси марганца,  
$$2\text{Ag}^+ + \text{Mn}^{2+} + 4\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow 2\text{Ag}\downarrow + \text{MnO}(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}.$$

При обработке темного пятна каплей раствора бензидина пятно синее;

г) почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .

При выполнении этих реакций нельзя касаться бумажкой стенок пробирки, так как попадание щелочи на бумажку вызывает «переоткрытие» иона аммония. Лучше всего проводить эти реакции в газовой камере, помещая испытуемый раствор на часовое стекло и закрывая его другим сухим стеклом сразу же после добавления щелочи. К середине второго стекла следует прикрепить влажные кусочки бумаги, пропитанные соответствующими реактивами.

2. *Реакция с реактивом Несслера.* Реактив Несслера – смесь комплексной соли  $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$  с  $\text{KOH}$ , образующая с растворами солей аммония характерный красно-бурый осадок.

Реакцию лучше всего проводить в газовой камере. Можно провести ее в растворе, содержащем катионы нескольких аналитических групп. Для этого к 2 – 3 каплям раствора добавляют избыток щелочи для осаждения гидроокисей металлов и к центрифугату добавляют реактив Несслера. Реакция очень чувствительна, в присутствии следов  $\text{NH}_4^+$  раствор окрашивается в желтый цвет.

Рекомендуется провести холостой опыт со щелочью, применяемой для осаждения гидроокисей.

## УДАЛЕНИЕ СОЛЕЙ АММОНИЯ

Соли аммония мешают открытию калия, так как дают аналогичные солям аммония реакции. В присутствии солей аммония гидроокись магния осаждается неполно, что затрудняет обнаружение магния реакцией Тананаева и с гипоиодитом. Поэтому приходится прибегать к удалению солей аммония, которое можно проводить несколькими способами:

а) *термическое разложение.* Соли аммония с анионами летучих кислот разлагаются на полностью газообразные продукты, например:



Если кислота нелетучая, она остается в тигле; разложение может быть неполным



Если кислоты являются окислителями, разложение проходит без улетучивания аммиака



Исследуемый раствор помещают в фарфоровый тигель и осторожно выпаривают под тягой. Тигель с сухим остатком нагревают сначала на сетке, затем на голем пламени до прекращения выделения белого дыма. Тигель охлаждают и проверяют полноту удаления солей аммония. Для этого к 3 – 5 каплям реактива Несслера в пробирку добавляют крупинку сухого остатка. Отсутствие красно-бурого окрашивания раствора указывает на полноту удаления солей аммония. Если они удалены не полностью, операцию прокаливания повторяют. Смачивание сухого остатка соляной кислотой способствует термическому разложению аммонийных солей. После полного удаления последних тигель охлаждают, добавляют 1 мл дистиллированной воды, 3 – 5 капель 2 н. уксусной кислоты (для растворения основных солей магния) и центрифугируют;

б) *связывание аммиака формальдегидом в уротропин*



К нескольким каплям исследуемого раствора добавляют равный объем 40%-ного водного раствора формальдегида и двойной объем 2 н. раствора карбоната натрия до щелочной реакции. Нагревают в течение 4 – 5 минут. Для обнаружения ионов калия раствор следует охладить и подкислить уксусной кислотой до  $\text{pH} = 4 - 5$ . Этот способ может быть использован для открытия  $\text{K}^+$  дробным методом в исходном растворе;

в) *кипячение со щелочами или карбонатами натрия либо калия*



#### § 4. Частные реакции катионов II аналитической группы

##### РЕАКЦИИ КАТИОНА БАРИЯ

*Реакция с бихроматом или хроматом калия.* К капле испытуемого раствора ( $\text{pH} = 3 - 5$ ) добавляют при нагревании каплю раствора

хромата калия. Выпадает желтый кристаллический осадок  $\text{BaCrO}_4$ . При осаждении бихроматом калия следует добавлять ацетат натрия, связывающий ионы водорода, образующиеся в ходе реакции,



*Капельная реакция с родизонатом натрия.* На фильтровальную бумагу наносят каплю исследуемого нейтрального или слабокислого раствора и каплю раствора родизоната натрия  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ .

В присутствии бария появляется красно-бурое пятно осадка родизоната бария  $\text{BaC}_6\text{O}_6$ . В отличие от родизоната стронция, растворяющегося в соляной кислоте, родизонат бария при обработке пятна 0,5 н.  $\text{HCl}$  переходит в розово-красную кислую соль  $\text{Ba}(\text{HC}_6\text{O}_6)_2$ .

*Реакция окрашивания пламени.* Летучие соединения бария окрашивают пламя горелки в желто-зеленый цвет.

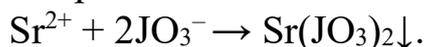
## РЕАКЦИИ КАТИОНА СТРОНЦИЯ

Обнаружению стронция мешает барий, поэтому последний должен быть предварительно отделен.

*Реакция с насыщенным раствором сульфата аммония или гипсовой водой.* При действии этих растворов и обязательном нагревании происходит осаждение сульфата стронция. Кальций остается в растворе при действии сульфата аммония вследствие образования растворимого в воде комплекса  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ .

*Капельная реакция с родизонатом натрия.* На фильтровальную бумагу наносят каплю исследуемого нейтрального или слабокислого раствора и каплю раствора родизоната натрия  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ . В присутствии стронция появляется красно-бурое пятно родизоната стронция  $\text{SrC}_6\text{O}_6$ , обесцвечивающееся при смачивании 0,5 н. раствором соляной кислоты.

*Микроскопическая реакция с иодатом калия.* К капле исследуемого раствора ( $\text{pH} = 3 - 5$ ) добавляют на предметном стекле каплю насыщенного раствора  $\text{KJO}_3$ . Медленно выпадают кристаллы иодата стронция



Под микроскопом кристаллы имеют вид игл и дендритов, часто собирающихся в пучки. Барий и кальций также дают кристаллы, но другой формы (сравните).

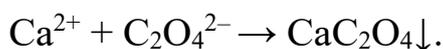
*Реакция окрашивания пламени.* Летучие соединения стронция окрашивают пламя горелки в карминово-красный цвет.

## РЕАКЦИИ КАТИОНА КАЛЬЦИЯ

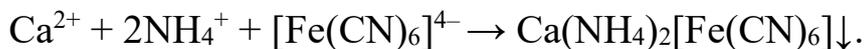
Кальций обнаруживают лишь в отсутствие бария и стронция. Катионы I группы его открытию не мешают.

*Микрокристаллоскопическая реакция с серной кислотой.* На каплю анализируемого раствора на стеклянной пластинке действуют 2 н. раствором серной кислоты и ожидают начала кристаллизации. В присутствии кальция выпадают игольчатые кристаллы гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

*Реакция с оксалатом аммония.* На 1 – 2 капли анализируемого раствора, подкисленного 1 – 2 каплями уксусной кислоты до  $\text{pH} = 5 - 6$ , действуют 2 – 3 каплями оксалата аммония. В присутствии кальция постепенно выпадает белый мелкокристаллический осадок

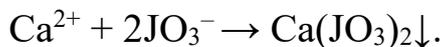


*Реакция с гексацианоферратом (II) калия.* К 1 – 2 каплям исследуемого раствора добавляют 3 – 4 капли буферной смеси ( $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) и 1 – 2 капли насыщенного раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . При кипячении полученной смеси выпадает белый кристаллический осадок, нерастворимый в уксусной кислоте,



*Реакция окрашивания пламени.* Летучие соли кальция окрашивают пламя в кирпично-красный цвет.

*Микрокристаллоскопическая реакция с иодатом калия.* На каплю исследуемого раствора на стеклянной пластинке действуют каплей насыщенного раствора  $\text{KJO}_3$ . В присутствии кальция медленно выпадают кристаллы ромбической формы



### § 5. Анализ смеси катионов I и II аналитических групп

## ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Обязательно лишь открытие иона аммония, так как он вводится с групповым реактивом II аналитической группы; остальные реакции необязательны, но они могут помочь сделать предварительные заключения о составе анализируемого раствора.

*Открытие аммония.* При добавлении к 2 – 3 каплям раствора нескольких капель щелочи и нагревании в присутствии иона аммония выделяется аммиак. При действии реактива Несслера выпадает желто-бурый осадок.

*Открытие бария.* При нагревании раствора с бихроматом калия и ацетатом натрия образуется желтый кристаллический осадок хромата бария.

*Открытие бария и стронция.* При нагревании порции исходного раствора с двойным объемом насыщенного раствора сульфата аммония образуется белый осадок сульфатов бария или стронция.

*Открытие кальция.* К 3 – 4 каплям исходного раствора приливают равный объем 2 н. серной кислоты, нагревают и быстро центрифугируют, если образовался осадок сульфатов. Полноту осаждения бария и стронция проверяют добавлением капли серной кислоты. Если осаждение полное, каплю центрифугата помещают на предметное стекло и дожидаются начала кристаллизации по краям капли. Выпадение характерных игольчатых кристаллов гипса свидетельствует о присутствии кальция.

Если барий и стронций не обнаружены реакцией с сульфатом аммония, можно открыть кальций по выпадению белого осадка оксалата кальция при действии раствора оксалата аммония. Оксалат кальция не растворяется в 2 н. уксусной кислоте.

*Открытие магния.* Если катионы II аналитической группы отсутствуют, магний открывают по выпадению белого осадка гидроокиси при действии щелочи или по образованию характерных кристаллов магний-аммоний-фосфата при действии гидрофосфата натрия в среде аммонийного буферного раствора.

*Открытие натрия.* Натрий можно открыть по образованию характерных кристаллов при действии уранил-ацетата.

*Открытие калия.* Калий обнаруживают по выпадению желтого осадка при действии гексанитрокобальтата натрия. Ионы аммония должны отсутствовать. Метод дробного открытия калия в присутствии аммония описан в § 3, п. б раздела «Удаление солей аммония».

*Окрашивание пламени.* Иногда по окрашиванию пламени в характерный цвет удается установить присутствие ионов  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $K^+$  или  $Na^+$ .

Схема хода анализа смеси катионов I и II аналитических групп приведена в табл. 1.

# СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД АНАЛИЗА

## Схема хода анализа смеси катионов I и II аналитических групп Вариант I

Таблица 1

Операция	Реактив	Осадок	Раствор	Газ
1. Обнаружение ионов аммония (отдельная проба)	NaOH, t°	Mg(OH) <sub>2</sub> частично, Ba(OH) <sub>2</sub> , Sr(OH) <sub>2</sub> , Ca(OH) <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>
2. Осаждение карбонатов катионов II аналитической группы	NH <sub>4</sub> Cl + + NH <sub>4</sub> OH + + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ос. 1: BaCO <sub>3</sub> , SrCO <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub>	Р. 1: NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	–
3. Растворение карбонатов (ос. 1)	2н. CH <sub>3</sub> COOH	–	Р. 2: Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	–
4. Обнаружение бария (р. 2)	а) K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> б) Na <sub>2</sub> C <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	Желтый кристаллический осадок BaCrO <sub>4</sub> Красно-бурое пятно BaC <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	–	–
Отделение бария (р. 2)	CH <sub>3</sub> COONa + + K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ос. 2: BaCrO <sub>4</sub>	Р. 3: Sr <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , (Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> )	–
5. Осаждение карбонатов стронция и кальция (р. 3)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ос. 3: SrCO <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub>	Р.4: не анализируется	–
Растворение карбонатов	2н. CH <sub>3</sub> COOH	–	Р. 5: Sr <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	–
6. Обнаружение стронция (р. 5)	а) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> б) Na <sub>2</sub> C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> в) KJO <sub>3</sub>	Белый кристаллический осадок SrSO <sub>4</sub> Красно-бурое пятно SrC <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Белый кристаллический осадок Sr(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	–	–
Отделение стронция (р. 5)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> насыщенный	Ос. 4: SrSO <sub>4</sub>	Р. 6: [Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	–
7. Обнаружение кальция (р. 6)	а) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> б) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> в) K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] г) KJO <sub>3</sub>	Белый кристаллический осадок CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O Белый кристаллический осадок CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Белый кристаллический осадок K <sub>2</sub> Ca[Fe(CN) <sub>6</sub> ] Белый кристаллический осадок Ca(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	–	–

Операция	Реактив	Осадок	Раствор	Газ
8. Обнаружение магния (р. 1)	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	Белый кристаллический осадок $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	–	–
9. Удаление солей аммония прокаливанием (р. 1)	$\text{HCl}$ , $t^\circ$	Ос. 5: сухой остаток солей $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ и $\text{Mg}^{2+}$	–	–
Растворение сухого остатка (ос. 5)	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{HCl}$	–	Р. 7: $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$	–
10. Обнаружение калия (р. 7)	а) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ б) $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$	Желтый кристаллический осадок $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ Черный кристаллический осадок $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$	–	–
11. Обнаружение натрия (р. 7)	а) $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ б) после отделения $\text{Mg}^{2+}$ + $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	Зеленовато-желтый кристаллический осадок Белый кристаллический осадок $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	–	–

Кроме описания хода анализа приводим схему (табл. 1), показывающую происходящее при различных операциях анализа разделение ионов. Работать только по схеме, не прочитав внимательно соответствующие пункты описания хода анализа, нельзя. Это неизбежно приведет к ошибкам, так как в схеме не указаны условия и техника выполнения отдельных операций.

### ОПИСАНИЕ ХОДА АНАЛИЗА

1. Обнаружение  $\text{NH}_4^+$  действием щелочи или реактива Несслера.
2. Осаждение карбонатов катионов II аналитической группы.

К 10 – 15 каплям исходного раствора добавляют по 3 – 4 капли 2 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (рН должен быть около 9), полученную смесь нагревают. Приливают к ней 8 – 10 капель карбоната аммония, кипятят 1 – 2 минуты на водяной бане и центрифугируют. Не отделяя осадка, проверяют полноту осаждения каплей карбоната аммония. Если выпадает осадок, приливают еще 4 – 5 капель реактива, раствор нагревают,

центрифугируют. Если полнота осаждения достигнута, осадок карбонатов I отделяют, дважды промывают водой и растворяют при нагревании в 2 н. уксусной кислоте, приливая ее медленно, добавляя каждую последующую каплю после окончания выделения пузырьков углекислого газа от действия предыдущей капли. Если раствор получается слегка мутным, его центрифугируют и муть отбрасывают, не анализируя.

3. *Анализ II группы.* В капле полученного раствора 2 открывают барий, добавляя по капле растворов ацетата натрия и бихромата калия. Если барий открыт, то в оставшемся уксуснокислом растворе устанавливают  $\text{pH} = 4 - 5$  добавлением ацетата натрия и добавляют по каплям раствор бихромата калия. Указанием на полное осаждение служит желтый цвет раствора над осадком.

Отделив осадок хромата бария, осаждают стронций и кальций действием карбоната натрия, промывают и растворяют карбонаты, как описано выше.

В отдельных порциях полученного раствора 5 проводят реакции обнаружения стронция. В случае присутствия последнего его отделяют от кальция действием насыщенного раствора сульфата аммония при обязательном 5 – 10-минутном нагревании, центрифугируют и в растворе проводят реакции на кальций.

4. *Анализ I группы.* В капле центрифугата, полученного после отделения карбонатов II группы по п. 2, открывают магний добавлением капли раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Выпадение характерных кристаллов  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  (см. под микроскопом) свидетельствует о присутствии магния. Реакция с гипоиодитом и капельная реакция Тананаева здесь ненадежны, так как раствор содержит большое количество солей аммония, в присутствии которых гидроксид магния может не выпасть.

Оставшийся раствор переносят в фарфоровый тигель, выпаривают и прокаливают до полного прекращения выделения белого дыма. Полноту удаления солей аммония испытывают, помещая крупицу сухого вещества в пробирку с 1 – 2 каплями реактива Несслера. Если достигнута полнота удаления аммонийных солей, содержимое охлажденного тигля растворяют в 6 – 8 каплях дистиллированной воды. Нерастворившийся осадок может содержать основные соли магния, после центрифугирования его отбрасывают, а в растворе обнаруживают калий реакциями с гексанитрокобальтатом и тройным нитритом. Натрий обнаруживают реакцией с уранилацетатом и по окрашиванию

пламени. Реакцию на натрий с антимоном калия проводят лишь в отсутствие магния, отделяя его действием щелочи и устанавливая в растворе  $pH = 7$ .

Схема хода анализа смеси катионов II и I аналитических групп приведена в табл. 2.

Таблица 2

**Схема хода анализа смеси катионов II и I аналитических групп**  
*Вариант II*

Операция	Реактив	Осадок	Раствор	Газ
1. Осаждение карбонатов и обнаружение ионов аммония (первая проба)	$Na_2CO_3, t^\circ$	Ос. 1: $BaCO_3, SrCO_3, CaCO_3, Mg_2(OH)_2CO_3$	Р. 1: $Na^+, K^+$	$NH_3$ характерный запах
2. Обнаружение калия (р. 1)	а) $Na_3[Co \times (NO_2)_6]$ б) $Na_2Pb \times Cu(NO_2)_6$	Желтые кристаллы $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ Черные кристаллы $K_2PbCu(NO_2)_6$	—	—
3. Осаждение карбонатов (вторая проба)	$K_2CO_3, t^\circ$	Ос. 1*: $BaCO_3, SrCO_3, CaCO_3, Mg_2(OH)_2CO_3$	Р. 1*: $Na^+, K^+$	$NH_3$
4. Обнаружение натрия (р. 1*)	а) $UO_2 \cdot (CH_3 \times COO)_2$ б) $K[Sb \cdot (OH)_6]$	Зеленовато-желтые кристаллы $UO_2Na(CH_3COO)_3$ Белый кристаллический осадок $Na[Sb(OH)_6]$	—	—
5. Растворение карбонатов (ос. 1 и 1*)	2 н. $CH_3COOH$	—	Р. 2: $Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}$	$CO_2$
6. Обнаружение бария (р. 2)	а) $K_2Cr_2O_7 + CH_3COONa$ б) $Na_2C_6O_6$	Желтые кристаллы $BaCrO_4$ Красно-бурое пятно $BaC_6O_6$	—	—
Отделение бария (р. 2)	$CH_3COONa + K_2Cr_2O_7$	Ос. 2: $BaCrO_4$	Р. 3: $Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, (Cr_2O_7^{2-})$	—
7. Осаждение карбонатов (р. 3)	$Na_2CO_3$	Ос. 3: $SrCO_3, CaCO_3, Mg_2(OH)_2CO_3$	—	—

## Окончание табл. 2

Операция	Реактив	Осадок	Раствор	Газ
8. Растворение карбонатов (ос. 3)	2 н. CH <sub>3</sub> COOH	–	Р. 4: Sr <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	CO <sub>2</sub>
9. Обнаружение стронция (р. 4)	а) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> насыщ.  б) Na <sub>2</sub> C <sub>4</sub> O <sub>6</sub>  в) KJO <sub>2</sub>	Белый кристаллический осадок SrSO <sub>4</sub> Красно-бурое пятно SrC <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Белые кристаллы Sr(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	–	–
Отделение стронция (р. 4)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> насыщ.	Ос. 4: SrSO <sub>4</sub>	Р. 5: [Ca · (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> + + Mg <sup>2+</sup>	–
10. Обнаружение кальция (р. 5)	а) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  б) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  в) K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]  г) KJO <sub>3</sub>	Белые кристаллы CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O Белый кристаллический осадок CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Белый кристаллический осадок K <sub>2</sub> Ca[Fe(CN) <sub>4</sub> ] Белые кристаллы Ca(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	–	–
Отделение кальция (р. 5)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ос. 5: CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Р. 6: Mg <sup>2+</sup>	–
11. Обнаружение магния	а) NH <sub>4</sub> Cl + + NH <sup>2</sup> OH + + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> б) реакция Тананаева в) J <sub>2</sub> + NaOH	Белые кристаллы MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>  Красное пятно  Красно-бурый осадок [Mg(OH) <sub>2</sub> ] <sub>x</sub> J <sub>y</sub>	–	–

\* – осаждение карбонатов производится в растворе 1, полученном в п. 1 табл. 2.

## ОПИСАНИЕ ХОДА АНАЛИЗА

1. *Осаждение карбонатов II группы и магния. Обнаружение аммония.* Две порции исходного раствора по 5 капель обрабатывают при кипячении до прекращения выделения аммиака; первую порцию – раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , вторую –  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Выделение аммиака указывает на наличие в растворе ионов аммония. В осадке оказываются карбонаты бария, стронция, кальция и магния. Растворы упаривают примерно наполовину и проверяют полноту удаления аммонийных солей действием реактива Несслера.

2. *Обнаружение калия.* В центрифугате первой пробы обнаруживают калий после подкисления уксусной кислотой реакциями с гексанитрокобальтатом натрия и тройным нитритом.

3. *Обнаружение натрия.* В центрифугате второй пробы обнаруживают натрий реакцией с уранилацетатом в уксуснокислой среде и с антимоном калия при  $\text{pH} = 7$ .

4. *Растворение карбонатов.* Оба осадка, полученные осаждением по п. 1, промывают дистиллированной водой и растворяют при нагревании в 2 н. уксусной кислоте. Растворы объединяют.

5. *Обнаружение и отделение бария.* К капле полученного раствора 2 приливают по капле растворов ацетата натрия и бихромата калия. Если выпадает желтый осадок хромата бария, ко всему раствору добавляют 2 капли раствора ацетата натрия, смесь нагревают и добавляют к ней раствор бихромата калия.

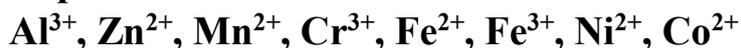
6. *Осаждение карбонатов стронция и кальция.* К раствору 3 после осаждения хромата бария добавляют сухой карбонат натрия, промывают выпавший осадок карбонатов стронция, кальция и магния водой и растворяют их в 2 н. уксусной кислоте.

7. *Обнаружение и отделение стронция.* В отдельных фракциях раствора 4, содержащего стронций, кальций и магний, открывают стронций реакциями с насыщенным сульфатом аммония, капельной реакцией с родизонатом натрия и микрокристаллоскопической реакцией с иодатом. Если стронций обнаружен, к остальной порции раствора 4 добавляют равный объем сульфата аммония и полученную смесь нагревают. В отсутствие стронция эту операцию опускают.

8. *Обнаружение и отделение кальция.* В отдельных пробах раствора 5 после отделения стронция открывают кальций реакциями с оксалатом, гексацианоферратом (II) калия, микрокристаллоскопическими реакциями с серной кислотой и иодатом, капельной реакцией с родизонатом. Если кальций обнаружен, ко всему раствору добавляют 2 – 3 капли оксалата аммония. Осадок оксалата кальция отделяют центрифугированием. Если кальций не обнаружен, это отделение опускают.

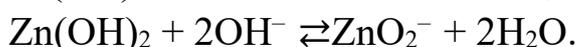
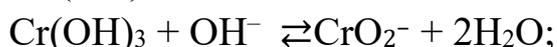
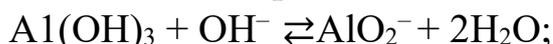
9. *Обнаружение магния.* В растворе 6 после отделения кальция обнаруживают магний реакциями с гидрофосфатом натрия, гипоиодитом и капельной реакцией Тананаева.

## § 6. Общие реакции катионов III аналитической группы:

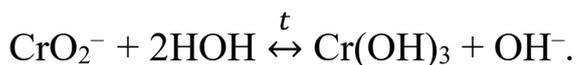


*Действие щелочей.* При взаимодействии щелочей с растворами солей катионов III аналитической группы выпадают аморфные осадки гидроокисей: белые –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ; зеленые –  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ; бурый –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , синий –  $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ , переходящий при нагревании в розовый –  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

Амфотерные гидроокиси алюминия, хрома и цинка растворимы в избытке щелочи с образованием алюмината, хромита и цинката



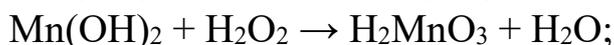
При кипячении хромит гидролизуеться, в отличие от алюмината и цинката



*Действие смеси щелочи и перекиси водорода.* Действие этой смеси – основа первого разделения в систематическом ходе анализа катионов III группы по щелочно-пероксидному методу. В растворе оказываются алюминат, цинкат и хромат, образующиеся при окислении хромита,

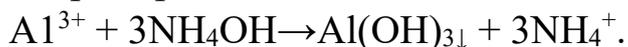


Остальные катионы образуют осадки гидроокисей, причем  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Co}(\text{OH})_2$  окисляются перекисью водорода

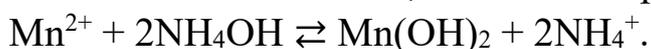


*Действие аммиака.* По отношению к действию аммиака катионы III группы делят на три подгруппы.

Гидроокиси катионов первой подгруппы – железа (III), хрома и алюминия – осаждаются полностью и не растворяются в избытке реактива, например:



Гидроокиси катионов второй подгруппы – железа (II) и марганца – осаждаются неполно, подобно гидроокиси магния, например:



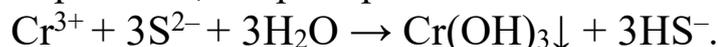
Гидроокиси катионов третьей подгруппы – кобальта, никеля и цинка – растворяются в избытке аммиака с образованием комплексных ионов – аммиакатов, например:



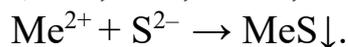
Аммикат никеля – голубой, цинка – бесцветный, кобальта – грязно-желтый.

*Действие сульфида аммония.* Сульфид аммония в присутствии аммонийной буферной смеси (рН = 9,2) является групповым реактивом III аналитической группы катионов, служащим для отделения ее от I и II аналитических групп [1].

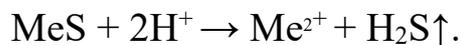
Ионы алюминия и хрома образуют с сульфидом аммония осадки гидроокисей. Сульфиды этих элементов в водной среде не существуют, они немедленно гидролизуются, и в осадок выпадают соответствующие гидроокиси, например:



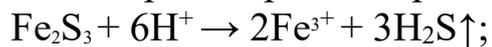
Другие катионы образуют сульфиды: ZnS – белый; MnS – телесного цвета; FeS, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CoS и NiS – черные



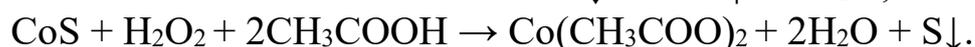
Все свежееосажденные гидроокиси и сульфиды растворяются в разбавленной соляной кислоте с выделением сероводорода



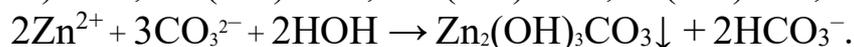
При растворении Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ион железа (III) восстанавливается выделяющимся сероводородом, причем образуется белая муть серы



Сульфиды никеля и кобальта при стоянии переходят из аморфной *α*-формы в кристаллическую *γ*-форму (старение) и после получасового нагревания не растворяются в 1 н. соляной кислоте, на чем основано их отделение от остальных сульфидов, впрочем, весьма неполное. Эти модификации, NiS и CoS, растворяются в азотной кислоте или смеси Комаровского (CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), например:



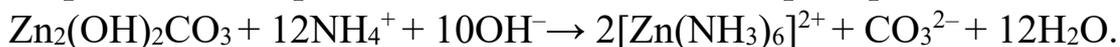
*Действие карбонатов натрия, калия и аммония.* Карбонаты натрия и калия образуют с ионами марганца и железа (II) карбонаты MnCO<sub>3</sub> и FeCO<sub>3</sub>; с ионами железа (III), цинка, никеля и кобальта – оксикарбонат Zn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Fe(OH)CO<sub>3</sub>, например:



Ионы алюминия и хрома образуют в этих условиях осадки гидроксидов, например:

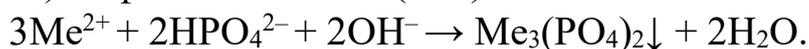


При действии карбоната аммония ионы цинка, никеля и кобальта осаждаются в виде оксикарбонатов неполно и растворяются в большом избытке реактива с образованием аммиакатов, например:



Действие карбоната аммония на остальные ионы аналогично действию карбонатов натрия и калия на другие ионы III аналитической группы.

*Действие гидрофосфата натрия.* Катионы III группы образуют при  $\text{pH} > 7$  осадки фосфатов: белые  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ ; слегка желтоватый  $\text{FePO}_4$ ; зеленеющий на воздухе  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ; зеленые  $\text{CrPO}_4$ ,  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  и фиолетовый  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$



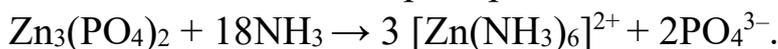
Фосфаты растворяются в минеральных кислотах. Фосфаты алюминия, хрома и железа (III) нерастворимы в уксусной кислоте, остальные фосфаты в ней растворяются, например:



Фосфаты алюминия, хрома и цинка растворяются в щелочах с образованием алюминатов, хромитов и цинкитов, например:



Фосфаты цинка, кобальта и никеля растворяются в аммиаке с образованием аммиакатов, например:



*Действие ацетата натрия.* На холоду осадки не образуются. Ион железа (III) дает чайно-красное окрашивание, обусловленное образованием комплексных ионов  $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]^+$ . При длительном нагревании выпадают основные ацетаты  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ , причем хром не дает осадка в отсутствие ионов алюминия или железа (III)

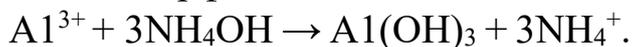


Остальные катионы III аналитической группы не реагируют с ацетатом натрия.

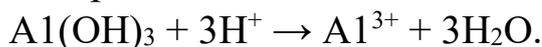
## § 7. Частные реакции катионов аналитической группы

### РЕАКЦИИ КАТИОНА АЛЮМИНИЯ

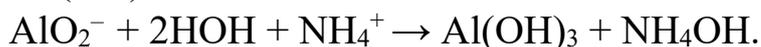
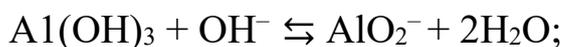
*Реакция с гидроксидом аммония.* К 2 каплям испытуемого раствора добавляют 2 капли 6 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; в присутствии алюминия выпадает белый аморфный осадок



Амфотерная гидроксид алюминия растворяется в кислотах и щелочах с образованием алюмината



При нагревании щелочного раствора с несколькими кристалликами сухого хлорида аммония или с концентрированным раствором гидроксида алюминия



*Реакция с ализарином.* К 1 – 2 каплям испытуемого раствора добавляют 1 каплю раствора ализарина и аммиака до появления фиолетовой окраски. Получающаяся при этом гидроксид алюминия дает с ализарином труднорастворимое соединение ярко-красного цвета, называемое «алюминиевым лаком». Оно нерастворимо в 2 н. уксусной кислоте. В раствор добавляют 2 н. уксусную кислоту по каплям до исчезновения фиолетового окрашивания, присущего ализарину в щелочной среде. В присутствии ионов алюминия раствор окрашивается в красный цвет, или при большой концентрации алюминия выпадает красный осадок. Рекомендуется провести холостой опыт.

Реакцию можно провести и капельным методом. Для этого на фильтровальную бумажку наносят каплю подкисленного исследуемого раствора, каплю раствора ализарина и держат ее в парах аммиака. Пятно окрашивается в фиолетовый цвет (это окраска ализарина в щелочной среде). Бумагу осторожно подсушивают, аммиак улетучивается, и фиолетовая окраска ализарина переходит в желтую. В присутствии алюминия пятно окрашено в розовый цвет «алюминиевым лаком».

Подобные окрашенные лаки дают с ализарином и другие катионы. Дробное открытие алюминия в присутствии этих катионов проводят капельным методом на фильтровальной бумаге с подстилкой из  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_4$ . Бумагу смачивают раствором  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и подсушивают.

Кончиком капилляра с исследуемым подкисленным раствором прикасаются к бумаге и ждут, когда жидкость впитается и образуется пятно диаметром около сантиметра. Мешающие реакции катионы дают труднорастворимые ферроцианиды и осаждаются в центре пятна, а ионы алюминия диффундируют на периферию. Пятно держат в парах аммиака, затем обводят по периферии капилляром с раствором ализарина. Снова обрабатывают пятно парами аммиака и осторожно высушивают до исчезновения фиолетовой окраски. В присутствии алюминия появляется розовое кольцо.

*Реакция с 8-оксихинолином.* В 2 каплях исследуемого раствора создают  $\text{pH} = 5$  добавлением ацетата натрия к кислому раствору или уксусной кислоты – к щелочи. Добавляют 2 капли спиртового раствора оксихинолина. Ионы алюминия образуют в этих условиях беловато-желтый кристаллический осадок оксихинолята алюминия.

### РЕАКЦИИ КАТИОНА ХРОМА [III]

*Окисление до хрома (VI).* В щелочной среде чаще применяют в качестве окислителя перекись водорода при нагревании



окраска раствора при этом переходит из зеленой в желтую.

В кислой среде одна из важнейших реакций – реакция с висмутатом натрия  $\text{NaBiO}_3$  в азотнокислой среде

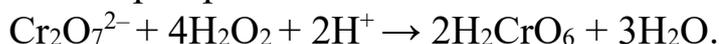


Раствор окрашивается в оранжевый цвет. Ионы хлорида должны отсутствовать, так как висмутат расходуется на их окисление до хлора.

*Реакция хрома (VI) с солями бария или свинца.* К капле испытуемого раствора ( $\text{pH} = 4 - 5$ ), подкисленного, если нужно, уксусной кислотой, добавляют каплю раствора соли бария или свинца. Образование желтого осадка  $\text{BaCrO}_4$  или  $\text{PbCrO}_4$  указывает на присутствие хромат-иона, например:



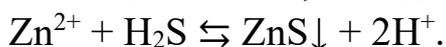
*Реакция образования надхромовой кислоты.* 1 – 2 капли раствора, содержащего ионы хромата или бихромата, подкисляют 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , охлаждают, добавляют к ним 5 – 6 капель амилового спирта или эфира, 2 – 3 капли 3%-ного раствора перекиси водорода и энергично взбалтывают. Раствор окрашивается в интенсивно синий цвет



Полученная надхромовая кислота – перекисное соединение. В водном растворе она неустойчива и быстро разлагается с образованием ионов  $\text{Ca}^+$ . Ее устойчивость повышается в среде органического растворителя, поэтому рекомендуется добавлять последний в раствор.

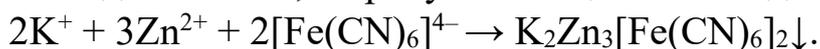
### РЕАКЦИИ КАТИОНА ЦИНКА

*Реакция с сероводородом.* К 2 – 3 каплям испытуемого раствора добавляют 2 – 3 капли формиатной буферной смеси ( $\text{pH} \approx 2$ ), пропускают сероводород и приливают сероводородную воду. В присутствии цинка выпадает белый, иногда зеленоватый осадок  $\text{ZnS}$



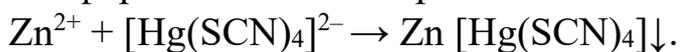
Остальные катионы III аналитической группы с  $\text{pH} = 2$  сероводородом не осаждаются.

*Реакция с гексацианоферратом (II) калия.* К 2 каплям испытуемого раствора добавляют 2 – 3 капли раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , смесь нагревают до кипения, в присутствии цинка выпадает белый осадок



Реакцию проводят при  $\text{pH} \leq 7$ . Алюминий и хром реакции не мешают, остальные катионы III группы должны отсутствовать.

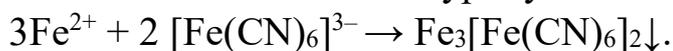
*Микрорекристаллокопическая реакция тетрароданомеркуриатом аммония.* На предметном стекле смешивают каплю испытуемого раствора, подкисленного серной кислотой, и каплю раствора  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ . В присутствии цинка образуются бесцветные кристаллы в форме листьев папоротника



Реакции мешает железо (III), в присутствии которого образуются комплексные ионы, окрашивающие раствор в красный цвет. В присутствии кобальта соосаждаются синие кристаллы  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ .

### РЕАКЦИИ КАТИОНА ЖЕЛЕЗА (II)

*Реакция с гексацианоферратом (III) калия.* К капле исследуемого раствора ( $\text{pH} < 7$ ) добавляют каплю раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . В присутствии  $\text{Fe}^{2+}$  появляется осадок турнбулевой сини

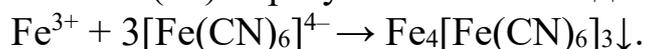


Ряд катионов III аналитической группы взаимодействует с  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , но образующиеся осадки имеют другой цвет.

*Реакция с диметилглиоксимом.* К 1 – 2 каплям исследуемого раствора добавляют аммиак до щелочной реакции и 2 – 3 капли раствора диметилглиоксима. Образуется растворимое комплексное соединение диметилглиоксимата железа (II) розово-красного цвета. Никель дает с диметилглиоксимом осадок ярко-красного цвета, следовательно, мешает этой реакции.

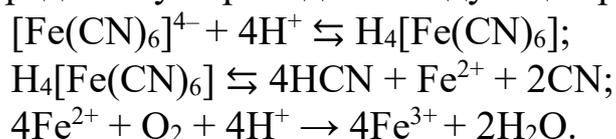
### РЕАКЦИИ КАТИОНА ЖЕЛЕЗА (III)

*Реакция с гексацианоферратом (II) калия.* В пробирку помещают каплю исследуемого раствора и каплю раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ . В присутствии железа (III) образуется синий осадок берлинской лазури



Реакцию проводят в кислой среде. Другие катионы (III) аналитической группы, кроме  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ , также дают осадки, однако цвет осадков другой.

Этой реакцией можно «переоткрыть» железо (III), так как в кислой среде могут проходить следующие реакции:



Ионы железа (III) могут постепенно образовываться из реактива и вызывать медленное образование синего осадка берлинской глазури. Более надежна реакция с роданидом аммония.

*Реакция с роданидом аммония.* В пробирку помещают 1 каплю исследуемого подкисленного раствора и 2 – 3 капли раствора роданида аммония. В присутствии железа появляется кроваво-красное окрашивание, обусловленное образованием комплексов  $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$ , где  $n$  может изменяться от 1 до 6 в зависимости от соотношения концентраций реагирующих веществ.

Окрашивание пропадает при добавлении фторида или фосфорной кислоты вследствие образования более прочных комплексов  $[FeF_6]^{3-}$  или осадка  $FePO_4$ .

### РЕАКЦИИ КАТИОНА МАРГАНЦА

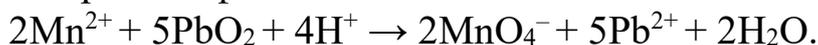
*Реакция с висмутатом натрия.* В пробирку помещают немного твердого  $NaBiO_3$ , 2 – 3 капли 6 н. азотной кислоты и по стенке – 1 каплю исследуемого раствора. В присутствии марганца раствор окрашивается перманганат-ионами в розово-фиолетовый цвет



Этой реакции, как и последующим, мешают восстановители ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и др.). Для всех реакций, сопровождающихся образованием перманганат-ионов, следует брать очень немного раствора, содержащего ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , так как образующиеся ионы перманганата могут взаимодействовать с избытком ионов марганца (II) с выпадением бурого осадка двуокиси марганца



*Реакция с двуокисью свинца.* В пробирку помещают немного двуокиси свинца  $\text{PbO}_2$  или сурика  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  и 1 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Смесь перемешивают и нагревают в течение 2 мин. Затем к ней добавляют 1 – 2 капли исследуемого раствора и нагревают. После охлаждения смесь центрифугируют. Раствор окрашивается перманганат-ионами в розово-фиолетовый цвет

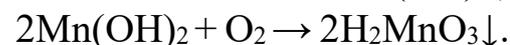


*Реакция с персульфатом аммония.* К капле испытуемого раствора добавляют несколько кристалликов натрия и немного кристаллического  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . В присутствии марганца появляется темно-бурый осадок



В присутствии катализаторов (ионов  $\text{Ag}^+$  или  $\text{Co}^{2+}$ ) образуются  $\text{MnO}_4^-$ -ионы, а не  $\text{H}_2\text{MnO}_3$ .

*Капельная реакция с бензидином.* На фильтровальную бумагу помещают каплю испытуемого раствора и держат ее в парах аммиака. Образующаяся при этом гидроокись марганца окисляется кислородом воздуха до  $\text{H}_2\text{MnO}_3$



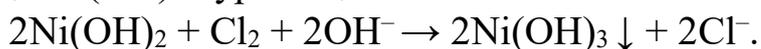
При нанесении на бумажку капли раствора бензидина пятно синее вследствие окисления бензидина и образования «бензидиновой сини». Реакции мешают ионы кобальта.

## РЕАКЦИИ КАТИОНА НИКЕЛЯ (II)

*Реакция Л. А. Чугаева.* В пробирку помещают 2 капли исследуемого раствора, 2 – 3 капли 2 н. раствора аммиака и 2 – 3 капли спиртового раствора диметилглиоксима. В присутствии никеля образуется ярко-красный осадок внутрикомплексной соли – диметилглиоксимата никеля.

Реакция становится более чувствительной, если окислить  $\text{Ni}^{2+}$  до  $\text{Ni}^{3+}$  бромной водой или персульфатом аммония. Ионы железа (II) также вызывают красное окрашивание. Реакцию можно проводить капельным методом.

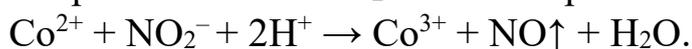
*Реакция с едким натром и хлорной водой.* К 2 – 3 каплям исследуемого раствора приливают 2 н. NaOH до щелочной реакции и 4 – 5 капель свежеприготовленной хлорной или бромной воды. При нагревании выпадающая сначала зеленая гидроокись  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  окисляется до  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  бурого цвета



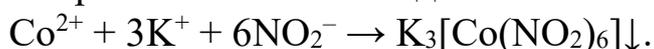
Реакции мешают комплексы железа (II) и (III), кобальта и марганца, также образующие бурые осадки гидроокисей.

### РЕАКЦИИ КАТИОНА КОБАЛЬТА (II)

*Реакция с нитритом калия.* К 2 – 3 каплям испытуемого раствора добавляют 2 – 3 капли 2 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (рН должен быть равен 3 – 4) и несколько кристалликов  $\text{KNO}_2$ . Ионы нитрата окисляют ионы кобальта (II)

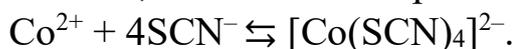


При потирании стенок пробирки стеклянной палочкой выпадает желтый кристаллический осадок



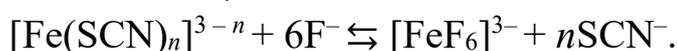
Реакция малочувствительна.

*Реакция с роданидом аммония.* К 2 – 3 каплям исследуемого раствора (рН = 4 – 5) добавляют 2 – 3 капли концентрированного раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$  или сухой соли. В присутствии кобальта (II) появляется синее окрашивание, вызываемое образованием комплексных соединений,

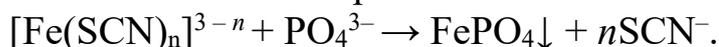


Прочность комплекса повышается в среде органического растворителя, поэтому рекомендуется добавить к смеси 3 – 4 капли ацетона или амилового спирта и энергично взболтать ее. В присутствии ацетона, растворяющегося в воде, весь раствор окрашивается в синий цвет; в присутствии амилового спирта, не смешивающегося с водой, в синий цвет окрашивается слой органического растворителя.

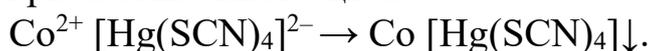
Красный роданидный комплекс железа (III)  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$  маскирует синий цвет  $[\text{Co}(\text{SCN})_6]^{2-}$ , поэтому ионы железа (III) маскируют ионами  $\text{F}^-$  или  $\text{PO}_4^{3-}$



Фторид-ионы образуют с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  более прочные бесцветные комплексы, а фосфат-ионы взаимодействуют с  $\text{Fe}^{3+}$  с образованием осадка  $\text{FePO}_4$  или более прочного комплекса  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]$



*Микрокристаллоскопическая реакция с тетрароданомеркуриатом аммония.* На предметном стекле смешивают каплю исследуемого раствора, подкисленного 2 н. серной или уксусной кислотой до  $\text{pH} = 3 - 5$ , и каплю  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ . В присутствии кобальта образуются кристаллы синего цвета



Из катионов III группы реакции мешает только железо (III), которое маскируют, добавляя фторид или фосфорную кислоту. Цинк образует бесцветные кристаллы.

*Реакция М. А. Ильинского.* В пробирку помещают 2 – 3 капли исследуемого раствора ( $\text{pH} = 3 - 5$ ; если необходимо, подкисляют уксусной кислотой), 2 – 3 капли раствора  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола (реактива Ильинского), полученную смесь нагревают. Образуется красно-бурый осадок внутрикислотной соли кобальта с  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом.

Реакции мешают ионы железа (III) и меди, дающие с реактивом бурые осадки.

## § 8. Анализ смеси катионов III аналитической группы

### I. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Перед началом систематического анализа обязательно следует провести испытания на присутствие ионов железа (II) и (III), так как их валентность изменяется в ходе анализа. Остальные приведенные здесь реакции дробного обнаружения ряда катионов могут помочь сделать предварительные заключения о составе анализируемого раствора и выбрать наиболее подходящий вариант систематического хода анализа.

*Открытие железа (II).* К 2 – 3 каплям исходного раствора приливают 1 каплю 2 н. раствора соляной кислоты и 2 – 3 капли раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . В присутствии железа (II) появляется синий осадок турнбулевой сини.

*Открытие железа (III).* К 2 – 3 каплям раствора приливают 1 каплю 2 н. соляной кислоты и 2 – 3 капли раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . В присутствии железа (III) выпадает синий осадок берлинской лазури.

*Открытие кобальта и железа (III).* К 2 – 3 каплям раствора приливают 3 – 4 капли насыщенного раствора роданида аммония. В присутствии железа (III) появляется кроваво-красное окрашивание. В этом случае добавляют твердый фторид натрия до исчезновения красной окраски и еще 2 – 3 капли концентрированного раствора роданида. Появление голубой или синей окраски указывает на присутствие кобальта. Ионы железа можно также замаскировать фосфорной кислотой. Добавление амилового спирта повышает чувствительность реакции. При встряхивании органический слой окрашивается в синий цвет.

*Открытие никеля.* Никель открывают реакцией с диметилглиоксимом, проведению которой мешают ионы железа (II). В случае их присутствия 2 – 3 капли исходного раствора кипятят с 2 каплями 2 н.  $\text{HNO}_3$  и 2 каплями  $\text{H}_2\text{O}_2$  до полного разложения перекиси водорода (прекращения выделения пузырьков кислорода), при этом ионы железа (II) окисляются. К полученному раствору приливают 2 н. раствор аммиака до щелочной реакции, смесь нагревают и центрифугированием отделяют выпавший осадок гидроокисей. К центрифугату добавляют 2 – 3 капли спиртового раствора диметилглиоксима. В присутствии никеля выпадает ало-красный осадок.

*Открытие хрома.* К 2 – 3 каплям исходного раствора приливают 6 н.  $\text{NaOH}$  до щелочной реакции, 1 – 2 капли 3%-ной перекиси водорода, полученную смесь нагревают до прекращения выделения пузырьков кислорода. При этом ионы хрома (III) окисляются до хромата. Центрифугированием отделяют выпавший осадок. К охлажденному центрифугату приливают 6 н. раствор серной кислоты до кислой реакции, смесь снова охлаждают и добавляют к ней 3 – 4 капли амилового спирта, затем 2 – 3 капли раствора перекиси водорода и встряхивают. В присутствии хрома появляется синее окрашивание надхромовой кислоты.

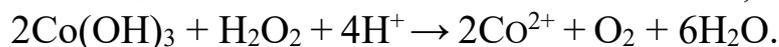
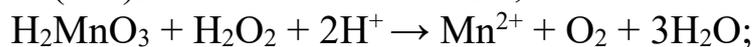
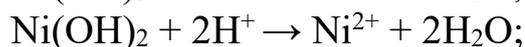
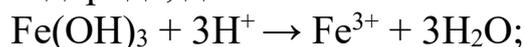
*Открытие марганца.* В пробирке смешивают немного твердого висмутата натрия и 6 н. азотной кислоты. По стенке приливают каплю испытуемого раствора. Появление розово-фиолетового окрашивания указывает на присутствие марганца.

## II. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### *Вариант I. Щелочно-пероксидный*

1. *Действие раствора едкого натра с перекисью водорода.* К 20 – 25 каплям раствора, содержащего катионы III аналитической группы, добавляют 6 н. раствор едкого натра до щелочной реакции, затем еще 5 – 6 капель избытка, 4 – 5 капель 3%-ного раствора перекиси водорода; полученную смесь кипятят до прекращения выделения пузырьков кислорода. При этом в растворе оказываются алюминий в виде алюмината, цинк в виде цинката и хром в виде хромата (раствор 1). В осадке 1 могут находиться гидроокиси железа (III), марганца (IV), никеля (II) и кобальта (III).

2. *Растворение осадка 1 и открытие кобальта.* Осадок гидроокисей промывают дистиллированной водой и растворяют при нагревании в 2 н. азотной кислоте с добавлением 2 – 3 капель раствора перекиси водорода, добившись полного разложения последней.



В отдельной порции полученного раствора 2 открывают кобальт реакциями с твердым нитритом калия, роданидом аммония или тетрароданомеркуриатом аммония, маскируя ион железа (III), если он присутствует, ионами фторида.

3. *Отделение марганца и железа от никеля и кобальта. Обнаружение никеля.* На раствор 2 действуют избытком 6 н. раствора аммиака и 2 – 3 каплями перекиси водорода. Ионы железа и марганца образуют осадки гидроокисей (осадок 2), а никель и кобальт остаются в растворе в виде аммиакатов  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

К капле аммиачного раствора 3 добавляют каплю раствора диметилглиоксима; в присутствии никеля выпадает ало-красный осадок. В отсутствие кобальта можно провести реакцию с хлорной водой.

4. *Растворение осадка 2 и обнаружение марганца.* Осадок 2 растворяют при нагревании в нескольких каплях 2 н. азотной кислоты, к которой добавляют 1 – 2 капли перекиси водорода. В полученном растворе 4 открывают ион марганца реакцией с висмутатом натрия и в отсутствие кобальта в исходном растворе – реакцией с бензидином.

5. *Обнаружение хромата.* 2 капли щелочного раствора 1 подкисляют 2 н. раствором серной кислоты, охлаждают, добавляют 3 – 4

капли амилового спирта, 2 – 3 капли раствора перекиси водорода, полученную смесь взбалтывают. Появление быстро исчезающего синего окрашивания указывает на присутствие хромата. Кроме того, можно проделать реакцию с хлоридом бария, предварительно подкислив раствор уксусной кислотой до  $\text{pH} = 4 - 5$ .

6. *Обнаружение алюминия и цинка.* Окраска хромата мешает проведению реакции на алюминий с ализарином, поэтому, открыв хромат, часть щелочного раствора подкисляют уксусной кислотой до  $\text{pH} = 4 - 5$ , осаждают хромат бария раствором хлорида бария, проверяют полноту осаждения и в центрифугате проводят реакции на алюминий с аммиаком и ализарином.

Цинк можно открыть как после отделения хромата, так и в присутствии хромата в растворе 1, подкислив его порцию уксусной кислотой, реакциями с сероводородом при  $\text{pH} = 2$ , тетрароданомеркуриатом аммония и гексацианоферратом (II) калия. После отделения хромата бария реакцию с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  проводить не следует, так как ионы бария могут дать осадок с реактивом.

Схема щелочно-пероксидного варианта анализа смеси катионов III аналитической группы представлена в табл. 3.

Таблица 3

**Схема щелочно-пероксидного варианта анализа смеси катионов III аналитической группы**

Операция	Реактив	Осадок	Раствор
1. Осаждение гидроокисей, нерастворимых в NaOH	6 н. NaOH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ос. 1: Fe(OH) <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> , Ni(OH) <sub>3</sub> , Co(OH) <sub>3</sub> ,	Р. 1: AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ZnO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
2. Растворение гидроокисей (ос. 1) Обнаружение кобальта (р. 2)	2 н. HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> а) KNO <sub>2</sub> тв. б) NH <sub>4</sub> SCN насыщ. в) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Hg(SCN) <sub>4</sub> ]	Желтый кристаллический осадок K[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] Синий кристаллический осадок Co[Hg(SCN) <sub>4</sub> ]	Р. 2: Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>  Синяя окраска [Co(SCN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>

Операция	Реактив	Осадок	Раствор
3. Отделение железа и марганца (р. 2) Обнаружение никеля (р. 3)	6 н. $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ Диметилглиоксим	Ос. 2: $\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{H}_2\text{MnO}_3$ Красный осадок	Р. 3: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+},$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
4. Растворение осадка 2 Обнаружение марганца (р. 4)	2 н. $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ а) $\text{NaBiO}_3$ б) бензидин	Синее пятно	Р. 4: $\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  Розовая окраска $\text{MnO}_4^-$
5. Обнаружение хромата (р. 1) Отделение хромата (р. 1)	а) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  б) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{BaCl}_2$	Желтый кристаллический осадок $\text{BaCrO}_4$ Ос. 3: $\text{BaCrO}_4$	Синяя окраска $\text{H}_2\text{CrO}_6$  Р. 5: $\text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$
6. Обнаружение алюминия (р. 5)  Обнаружение цинка (р. 5)	а) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ б) ализарин а) $\text{H}_2\text{S}, \text{pH} = 2$  б) $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	Белый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ Красный осадок Белый осадок $\text{ZnS}$  Белый кристаллический осадок $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	—

### Вариант II. Аммиачный

1. *Обнаружение кобальта и марганца.* Эти элементы при разделении III группы на подгруппы действием раствора аммиака могут оказаться и в растворе, и в осадке, поэтому их открывают до разделения. Присутствие марганца обнаруживают по появлению розово-фиолетовой окраски перманганата при действии висмутата натрия в азотнокислой среде, а присутствие кобальта – по появлению синей окраски роданидного комплекса кобальта при действии насыщенного раствора роданида аммония. Железо маскируют фосфорной кислотой.

2. *Окисление железа (II).* Если в предварительных испытаниях было обнаружено присутствие иона железа (II), следует его окислить, так как при осаждении аммиаком гидроксид железа (II) осаждается

неполно. Для этого к 20 – 25 каплям исходного раствора добавляют 4 – 5 капель 2 н. раствора азотной кислоты, 2 – 3 капли раствора перекиси водорода, полученную смесь кипятят в течении 5 минут.

3. *Осаждение гидроокисей, не растворимых в аммиаке.* К азотнокислому раствору добавляют 8 – 10 капель концентрированного раствора хлорида аммония, полученную смесь нагревают и добавляют к ней концентрированный раствор аммиака по каплям до щелочной реакции, после чего добавляют еще 5 – 6 капель его избытка. В осадке 1 оказываются гидроокиси железа (III), хрома и алюминия, а также часть марганца и кобальта; в растворе 1 – аммиакаты цинка, никеля, кобальта и частично ионы марганца. Осадок 1 после отделения от раствора промывают водой, к которой добавляют 3 – 4 капли раствора хлорида аммония.

4. *Отделение алюминия и хрома.* Осадок 1 обрабатывают при нагревании 5 – 6 каплями 6 н. раствора едкого натра и 5 – 6 каплями перекиси водорода. Нагревание продолжают до разложения перекиси. Осадок после отделения можно отбросить, так как в нем содержатся гидроокиси железа, марганца и кобальта – элементов, обнаруженных ранее. В растворе 2 оказываются алюминий и хромат.

Схема аммиачного варианта анализа смеси катионов III аналитической группы представлена в табл. 4.

Таблица 4

**Схема аммиачного варианта анализа смеси катионов  
III аналитической группы**

Операция	Реактив	Осадок	Раствор
1. Обнаружение кобальта и марганца	$\text{NH}_4\text{SCN}$ конц.  $\text{NaBiO}_3 + 6\text{н. HNO}_3$	–	Синий раствор $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ Розовый раствор $\text{MnO}_4^-$
2. Окисление железа (II)	$2\text{н. HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	–	$\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+},$ $\text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+},$ $\text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+},$ $\text{Ni}^{2+}$

Операция	Реактив	Осадок	Раствор
3. Осаждение гидроокисей	$\text{HN}_4\text{Cl} + 6 \text{ н. NH}_4\text{OH}$	Ос. 1: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , $\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{H}_2\text{MnO}_3$ не анализируется	Р. 1: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ частично $\text{Mn}^{2+}$
4. Отделение алюминия и хрома (ос. 1)	6 н. $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	Ос. 2: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{Co}(\text{OH})_3$ , $\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ частично, $\text{CO}(\text{OH})_2$ частично	Р. 2: $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{AlO}_2^-$
5. Обнаружение натрия (р. 1*)	а) $\text{UO}_2 \cdot (\text{CH}_3 \times \times \text{COO})_2$ б) $\text{K}[\text{Sb} \cdot (\text{OH})_6]$	Зеленовато-желтые кристаллы $\text{UO}_2\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ Белый кристаллический осадок $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	—
6. Обнаружение хрома (VI) (р. 2)	а) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ б) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{BaCl}_2$	Желтый кристаллический осадок $\text{BaCrO}_4$	—
Обнаружение и отделение алюминия (р. 1)	а) $\text{NH}_4\text{Cl}$ тв. б) ализарин (ос. 3)	Ос. 3: $\text{Al}(\text{OH})_3$ Красный осадок	Р. 3: $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{Al}_2^-$
7. Осаждение никеля (р. 1)	Диметилглиоксим	Красный осадок	—
Обнаружение цинка	а) $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{pH} = 2$ б) $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	Белый кристаллический осадок $\text{ZnS}$ Белый кристаллический осадок $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	—

\* – осаждение карбонатов производится в растворе 1, полученном в п. 1 табл. 2.

5. *Обнаружение хромата и алюминия.* Хром открывают в растворе 2 реакцией с солью бария, а также по образованию надхромовой кислоты. Гидроокись алюминия осаждают из щелочного раствора действием твердого хлорида аммония. В случае присутствия хромата осадок гидроокиси алюминия промывают водой и в растворе открывают алюминий реакцией с ализарином.

6. *Обнаружение никеля и цинка.* В аммиачном растворе 1 открывают никель реакцией с диметилглиоксимом. Для обнаружения цинка раствор 1 подкисляют серной кислотой до слабокислой реакции, к 10 – 12 каплям полученного раствора добавляют 5 – 6 капель формиатного буферного раствора, полученную смесь нагревают и в течение 2 – 3 минут пропускают сероводород. О присутствии цинка судят по появлению белого (иногда зеленоватого) осадка сульфида цинка, растворимого в соляной кислоте. Можно обнаружить цинк в сернокислом растворе микрокристаллоскопической реакцией с тетрароданомеркуриатом аммония, выпарив предварительно каплю раствора досуха на предметном стекле. Реакции с  $K_4[Fe(CN)_6]$  мешают другие катионы, содержащиеся в растворе 1.

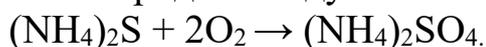
## § 9. Анализ смеси катионов I – III аналитических групп

### I. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

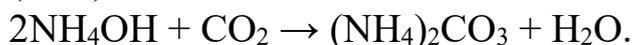
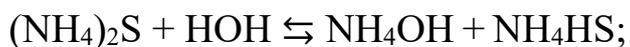
Обязательны испытания на присутствие иона аммония, который вводится с групповыми реактивами, и ионов железа (II) и (III), валентность которых меняется в ходе анализа. Кроме того, можно провести все реакции дробного обнаружения ионов, описанные в п. 5 и 8, за исключением реакции на магний с гидрофосфатом натрия, так как даже в отсутствие катионов II аналитической группы реакции мешают катионы III аналитической группы.

### II. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД АНАЛИЗА

1. *Отделение катионов III аналитической группы.* Катионы III аналитической группы осаждаются в виде сульфидов или гидроокисей при действии раствора сульфида аммония в присутствии аммонийной буферной смеси. Раствор сульфида аммония должен быть свежеприготовленным, так как при длительном хранении он может частично окисляться кислородом воздуха



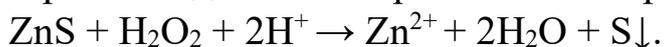
Кроме того, раствор сульфида аммония, имеющий щелочную реакцию вследствие гидролиза, может поглощать из воздуха двуокись углерода



Образующиеся анионы сульфата и карбоната осаждают катионы II группы. Чтобы избежать потери II группы вследствие ее соосаждения с катионами III аналитической группы, следует каждый раз проверять чистоту реактива. Для этого к 3 – 4 каплям раствора сульфида аммония добавляют 1 – 2 капли раствора хлорида бария. Если добавление последнего не вызовет помутнения, раствор сульфида аммония можно употреблять для осаждения.

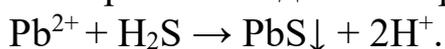
К 20 – 25 каплям исходного раствора добавляют 6 – 7 капель 2 н. раствора хлорида аммония. Нейтрализуют раствор 2 н. раствором аммиака до появления не исчезающей при перемешивании мути или до слабощелочной ( $\text{pH} \approx 9$ ) реакции по универсальному индикатору. Раствор нагревают, приливают к нему 20 капель раствора сульфида аммония, смесь нагревают и центрифугируют, после чего проверяют полноту осаждения. Если осадок сульфидов, склонных к образованию коллоидных растворов, не отделяется центрифугированием, рекомендуется добавить еще 3 – 4 капли концентрированного раствора хлорида аммония и прокипятить раствор. Если полнота осаждения не достигнута, добавляют еще 5 – 6 капель раствора сульфида аммония, раствор нагревают и снова измеряют полноту осаждения. После того как полнота осаждения достигнута, пробирку оставляют стоять на водяной бане 5 минут.

Отделенный осадок промывают разбавленным раствором сульфида аммония, к которому добавляют по капле 2 н. раствора аммиака и 2 н. раствора хлористого аммония: этим предотвращается пептизация (процесс перехода осадка в коллоидное состояние) сульфидов, склонных к образованию коллоидных растворов. Осадок растворяют в 25 – 30 каплях 2 н. азотной кислоты и 1 – 2 каплях перекиси водорода при нагревании до полного разложения перекиси, например:



Выделившуюся серу удаляют центрифугированием. Анализ полученного раствора проводят по щелочно-пероксидному или аммиачному варианту анализа катионов III аналитической группы (см. § 8).

2. *Обнаружение катионов I и II аналитических групп.* Полученный после отделения сульфидов и гидроокисей катионов III аналитической группы раствор, содержащий катионы I и II аналитических групп, немедленно после отделения подкисляют 2 н. раствором уксусной кислоты (проба на лакмус) и кипятят до полного удаления сероводорода, чтобы избежать в дальнейшем окисления сульфида в сульфат, осаждающий барий и стронций. Полноту удаления сероводорода испытывают, помещая в пары бумажку, смоченную ацетатом свинца; в присутствии сероводорода она чернеет вследствие образования сульфида свинца



Анализ этого раствора на катионы I и II аналитических групп проводится, как описано в п. 5, только добавление хлорида аммония при осаждении карбоната II группы можно опустить, так как раствор содержит много солей аммония.

В случае если при добавлении раствора карбоната аммония не выпадает осадок, можно попробовать добавить кристаллический карбонат аммония.

Если осадок карбонатов при действии карбона аммония не выпадает (это может случиться, если раствор сульфида аммония содержит карбонат или сульфат и катионы II группы осаждаются вместе с III группой), целесообразно проверить присутствие катионов II группы действием 2 н. раствора серной кислоты на исходный раствор.

К 15 – 20 каплям исходного раствора добавляют 2 н. раствор серной кислоты до полноты осаждения. Полученные сульфаты бария, стронция и (частично) кальция переводят в карбонаты. Для этого к промытому водой осадку сульфатов добавляют 2 – 3 мл насыщенного раствора карбоната натрия, полученную смесь нагревают 5 минут, время от времени перемешивая. Раствор центрифугируют, сливают и отбрасывают, добавляя новую порцию раствора карбоната натрия, и нагревают. Необходимо сменить раствор карбоната натрия, не менее четырех-пяти раз.

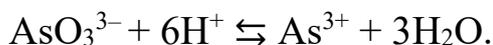
Осадок обязательно промывают водой, растворяют в 2 н. растворе уксусной кислоты (не растворившуюся муть отбрасывают) и в растворе открывают барий и стронций.

Каплю сернокислого раствора, полученную после обработки исходного раствора серной кислотой, помещают на предметное стекло, ожидают начала кристаллизации и открывают барий по образованию характерных игольчатых кристаллов гипса.

## § 10. Общие реакции катионов IV аналитической группы

В IV аналитическую группу входят катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , а также мышьяк, сурьма и олово  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{V}}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}(\text{IV})$ . Элементы второй подгруппы, особенно в состоянии высшей валентности, проявляют ряд свойств, присущих неметаллам.

Особенно ярко неметаллические свойства проявляются у мышьяка. Мышьяк находится в щелочных и слабокислых растворах в виде солей мышьяковистой ( $\text{H}_2\text{AsO}_3$ ) или мышьяковой ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) кислот, например арсенита  $\text{AsO}_3^{3-}$  и арсената  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Лишь в сильных кислотах появляется значительное количество ионов  $\text{As}^{3+}$  и  $\text{As}^{5+}$ , например:



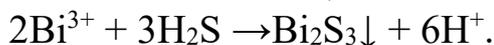
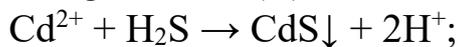
Сурьма находится в сильносолянокислых растворах в основном в виде комплексных ионов  $[\text{SbCl}_6]^-$  и  $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ , а в щелочных растворах преобладают ионы антимонита  $\text{SbO}_3^{3-}$  и антимоната  $\text{SbO}_4^{3-}$ , например:



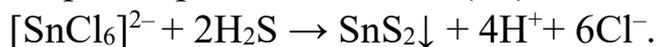
Олово в солянокислых растворах находится в основном в виде ионов  $\text{Sn}^{2+}$  и  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ ; в щелочных растворах преобладают ионы станнита  $\text{SnO}_2^{2-}$  и станната  $\text{SnO}_3^{2-}$ .

*Действие сероводорода.* Сероводород в солянокислой среде ( $\text{pH} = 0,5$ ) является групповым реактивом на катионы IV аналитической группы. Он служит для их отделения от катионов I – III аналитических групп.

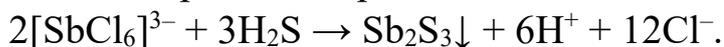
При действии группового реактива ионы меди образуют черный осадок  $\text{CuS}$ , кадмия – желтый  $\text{CdS}$ , висмута – бурый  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , ртути (II) – черный  $\text{HgS}$ , олова (II) – темно-бурый  $\text{SnS}$ , например:



Из растворов солей олова (IV) выпадает желтый осадок  $\text{SnS}_2$



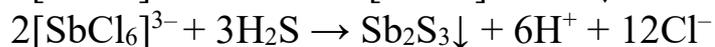
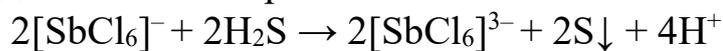
При действии группового реактива на растворы солей сурьмы (III) выпадает оранжево-красный осадок  $\text{Sb}_2\text{S}_3$



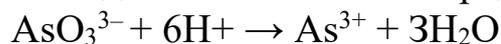
Из растворов солей сурьмы (V) выпадает оранжево-красный осадок  $\text{Sb}_2\text{S}_5$



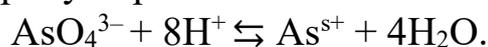
но одновременно в большей или меньшей степени даже на холоду происходит восстановление сурьмы (V) сероводородом и наряду с  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  выпадают  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и сера



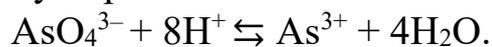
При действии группового реактива на раствор солей мышьяка (III) выпадает желтый осадок  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Для осаждения сульфидов мышьяка необходима сильноокислая среда, чтобы сместить равновесие



в сторону образования ионов  $\text{As}^{3+}$ , осаждаемых сероводородом,



Растворы солей мышьяка (V) на холоду долго не образуют осадка, постепенно жидкость начинает мутнеть, и в конце концов выпадает желтый осадок  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Для того чтобы выпал  $\text{As}_2\text{S}_5$ , необходимо создать очень сильноокислую среду и тем самым сместить равновесие в сторону образования ионов  $\text{As}^{5+}$



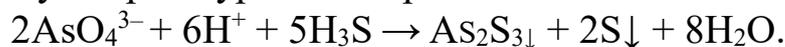
При  $\text{pH} = 0,5$  концентрация ионов  $\text{As}^{5+}$  очень мала, произведение растворимости  $\text{As}_2\text{S}_5$  не достигается и осадок не выпадает. Сероводород способен восстанавливать ион  $\text{AsO}_4^{3-}$



Ион  $\text{AsO}_3^{3-}$  в отличие от  $\text{AsO}_4^{3-}$  при  $\text{pH} = 0,5$  дает достаточное количество катионов  $\text{As}^{3+}$ , значит, по мере восстановления  $\text{AsO}_4^{3-}$  должна проходить реакция

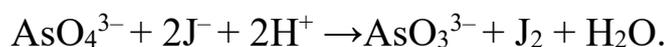


Суммарное уравнение реакции имеет вид

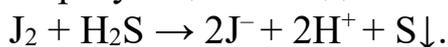


Восстановление  $\text{AsO}_4^{3-}$  сероводородом на холоду проходит очень медленно. Для его ускорения осаждение ведут при нагревании приблизительно до  $70^\circ\text{C}$ . Кроме того, катализатором восстановления может служить иодид-ион, поэтому рекомендуется при осаждении сульфидов добавлять в пробирку каплю раствора  $\text{NH}_4\text{I}$  или раствора иода, который мгновенно восстанавливается сероводородом до иодида.

При действии ионов  $\text{I}^-$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$  последние быстро восстанавливаются



Образующийся иод восстанавливается сероводородом



Следовательно, ионы  $I^-$  полностью регенерируются и при реакции расходуются. Но в их присутствии реакция сильно ускоряется, так как она протекает по стадиям, указанным выше, идущим гораздо скорее прямого взаимодействия между  $AsO_4^{3-}$  и  $H_2S$ .

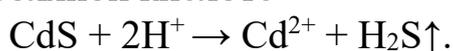
$As_2S_5$  можно осадить в сильноокислой среде (до 10 н.  $HCl$ ) на холоду быстрым током сероводорода.

Осаждение нельзя проводить из азотнокислого раствора, так как образующиеся сульфиды растворяются в азотной кислоте.

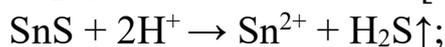
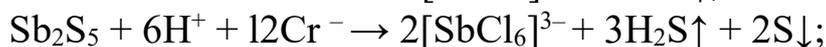
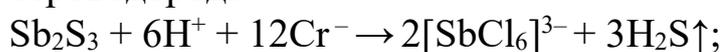
В щелочной среде осаждаются сульфиды подгруппы меди. Подгруппа мышьяка, образующая тиосоли (см. ниже), остается в растворе.

*Свойства сульфидов и сернистых соединений I аналитической группы:*

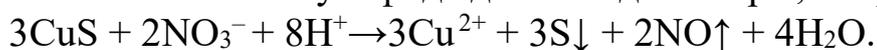
а) действие кислот. В разбавленной соляной кислоте не растворяются все сульфиды, за исключением сульфида кадмия. Он растворим в 1 М соляной кислоте



В концентрированной соляной кислоте растворяются сульфиды сурьмы и олова, причем растворение  $Sb_2S_5$  проходит с восстановлением сероводорода



В разбавленной азотной кислоте растворяются сульфиды катионов IV аналитической группы, кроме  $HgS$ . Растворение происходит за счет окисления ионов сульфида до свободной серы, например:



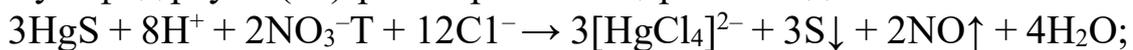
В концентрированной азотной кислоте ион сульфида окисляется до сульфата; кроме того, окисляются мышьяк (III), сурьма (III) и олово (II)



При растворении сульфидов сурьмы и олова в концентрированной азотной кислоте образуются малорастворимые метасурьмяная и метаоловянная кислоты



Сульфид ртути (II) растворяется в царской водке



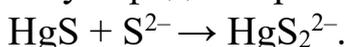
б) действие сульфида аммония или натрия. Сульфиды катионов IV аналитической группы делятся на две подгруппы: подгруппу меди  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$  и подгруппу мышьяка  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$  и  $\text{Sn}$ . Сульфиды I подгруппы не растворяются в сульфиде аммония, полисульфиде аммония и щелочах, в отличие от сульфидов II подгруппы. Сульфиды подгруппы мышьяка растворяются в перечисленных реактивах вследствие явно выраженного кислотного характера. В отличие от сульфидов их часто называют тиоангидритами соответствующих кислот. Растворяясь в щелочах и сульфидах, они образуют так называемые тиосоли, т. е. соли тиокислот. Кислотный характер ярче выражен у сульфидов мышьяка и сурьмы, особенно в высших степенях окисления. У сульфидов олова кислотный характер выражен слабее и проявляется лишь у сульфида высшей валентности  $\text{SnS}_2$ .  $\text{SnS}$  тиосолей при действии щелочей и сульфидов не образует.

Растворение в сульфиде аммония или натрия идет по уравнениям



Аналогично образуются тиоантимонит  $\text{SbS}_3^{3-}$ , тиоантимонат  $\text{SbS}_4^{3-}$  и тиостаннат  $\text{SbS}_3^{2-}$ .

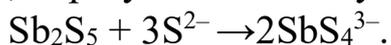
В сульфиде натрия также растворяется сульфид ртути



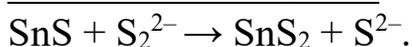
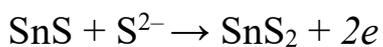
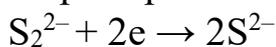
Однако в сульфиде аммония и полисульфиде растворения не происходит;

в) действие полисульфида аммония. Полисульфид аммония — аналог перекисей  $\text{NH}_4 - \text{S} - \text{S} - \text{NH}_4$ . Цепи, образованные атомами серы, могут содержать до 9 атомов. Все сульфиды подгруппы мышьяка растворяются в полисульфиде аммония.

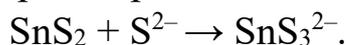
Сульфиды высшей валентности растворяются так же, как и сульфиды, образуя соответствующие тиосоли, например:



Сульфиды низшей валентности сначала окисляются полисульфидом, например:



Образовавшиеся сульфиды высшей валентности подвергаются затем растворению



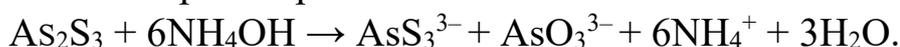
Следовательно, при действии полисульфида аммония всегда образуются тиосоли, соответствующие высшей валентности, независимо от того, из каких сульфидов исходили – высшей или низшей валентности;

г) действие щелочей. Все сульфиды подгруппы мышьяка, кроме  $\text{SnS}$ , растворяются в щелочах с образованием смеси солей тиокислот и кислородсодержащих кислот



Аналогично при растворении  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  получается смесь анионов  $\text{SbS}_2^{3-}$  и  $\text{SbO}_3^{3-}$ ; при растворении  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  –  $\text{SbS}_4^{3-}$  и  $\text{SbO}_3\text{S}^{3-}$ ; при растворении  $\text{SnS}_2$  –  $\text{SnS}_3^{2-}$  и  $\text{SnO}_3^{2-}$ ;

д) действие  $\text{NH}_4\text{OH}$  и карбоната аммония. При действии растворов аммиака на сульфид образуется, как при действии щелочи, смесь анионов тио- и кислородсодержащих кислот. Вследствие того что концентрация гидроксильных ионов в растворах аммиака ниже, чем в щелочах, растворению подвергаются лишь сульфиды мышьяка, обладающие наиболее ярко выраженными кислотными свойствами, например:



Аналогично проходит растворение сульфидов мышьяка в карбонате аммония, растворы которого имеют щелочную реакцию вследствие гидролиза,



е) действие окислителей. Все сульфиды IV аналитической группы растворяются за счет окисления  $\text{S}^{2-}$  в сильных окислителях (царской водке, перекиси водорода в щелочной среде и др.), например:



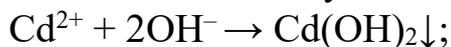
ж) разрушение тиосолей. При подкислении растворов тиосолей получают неустойчивые тиокислоты, которые сразу же разлагаются с образованием соответствующих сульфидов, например:



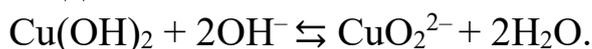
Аналогично проходит разрушение кислотой смеси солей тиокислот и кислородсодержащих кислот, например:



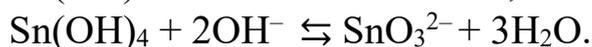
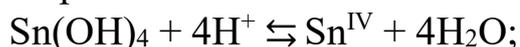
*Действие щелочей.* При действии щелочей на растворы солей IV аналитической группы образуются осадки гидроокисей:  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  – белый,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  – белый,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – сине-зеленый,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , сразу же распадающаяся на желтую окись ртути  $\text{HgO}$  и воду,



Гидроокись меди растворяется в избытке щелочи с образованием купритов. При нагревании гидроокись превращается в темно-бурую окись меди  $\text{CuO}$



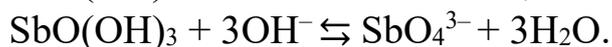
Арсенаты и арсениты со щелочами не реагируют. Соединения олова дают белые осадки  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , обладающие амфотерными свойствами и растворяющиеся как в кислотах, так и в щелочах с образованием соответственно станнитов  $\text{SnO}_2^{2-}$  и станнатов  $\text{SnO}_3^{2-}$ , например:



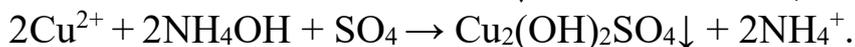
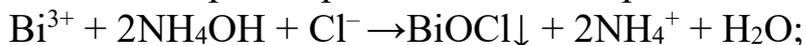
При стоянии или нагревании  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  ( $\alpha$ -оловянная кислота) теряет воду и превращается в  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  ( $\beta$ -оловянную или метаоловянную кислоту), не растворяющуюся в кислотах и щелочах,



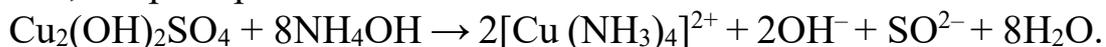
Соединения сурьмы образуют при действии щелочи белые амфотерные осадки  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  и  $\text{SbO}(\text{OH})_3$ , растворяющиеся в избытке щелочи с образованием антимоцитов  $\text{SbO}_3^{3-}$  и антимоцитов  $\text{SbO}_4^{3-}$ , например:



*Действие гидроокиси аммония.* Соли висмута образуют осадки основных солей, растворяющиеся в минеральных кислотах, например:



Соли кадмия образуют гидроокись кадмия. В избытке раствора аммиака растворяются соединения меди и кадмия с образованием аммиакатов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  интенсивно-синего цвета и  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  – бесцветного, например:



Соли мышьяка, олова и сурьмы взаимодействуют с гидроокисью аммония так же, как со щелочами, но выпадающие гидроокиси в избытке реактива не растворяются.

*Действие карбонатов натрия и калия.* Катионы подгруппы меди образуют осадки основных карбонатов:  $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  – белый,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  – зеленый,  $\text{Bi}(\text{OH})\text{CO}_3$  – белый,  $\text{Hg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  – красно-бурый, например:



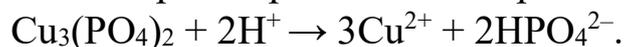
Все они растворяются в азотной кислоте, а оксикарбонаты меди и кадмия – в аммиаке.

Соли мышьяка с карбонатами не реагируют, соли сурьмы и олова образуют осадки гидроокисей.

*Действие гидрофосфата натрия.* Катионы подгруппы меди образуют осадки фосфатов:  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  – голубой,  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$  – белый,  $\text{BiPO}_4$  – белый,  $\text{HgHPO}_4$  – белый, например:



Все они растворяются в минеральных кислотах, например:

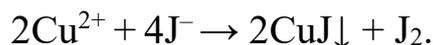


В уксусной кислоте и аммиаке растворяются фосфаты кадмия. Фосфат висмута не растворяется даже в разбавленной азотной кислоте.

Из катионов подгруппы мышьяка с гидрофосфатом реагирует только  $\text{Sn}^{2+}$ , образующий белый осадок  $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ , растворяющийся в минеральных кислотах и щелочах,

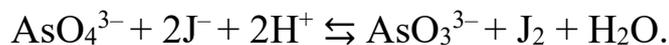


*Действие иодида калия.* Катионы подгруппы меди, за исключением кадмия, дают с иодидом осадки:  $\text{BiI}_3$  – бурый,  $\text{HgJ}_2$  – красный; катионы  $\text{Cu}^{2+}$  восстанавливаются

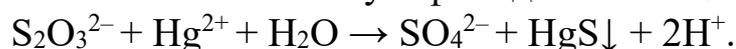


В избытке реактива иодиды ртути и висмута растворяются с образованием комплексов:  $[\text{HgJ}_4]^{2-}$  – бесцветного,  $[\text{BiJ}_4]^-$  – желтого.

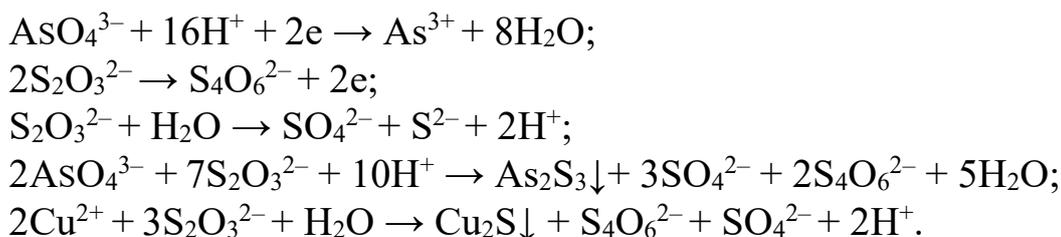
В подгруппе мышьяка иодид восстанавливает  $\text{As}^{\text{V}}$  и  $\text{Sb}^{\text{V}}$  в кислой среде до  $\text{As}^{\text{III}}$  и  $\text{Sb}^{\text{III}}$



*Действие тиосульфата натрия.* Тиосульфат натрия в кислой среде при нагревании образует осадки сульфидов всех катионов, кроме кадмия. Сульфиды образуются за счет реакции самоокисления-самовосстановления иона тиосульфата до  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , например:



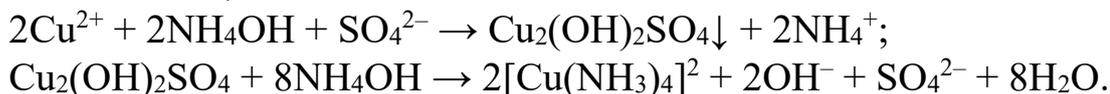
При осаждении тиосульфатом ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$  и  $\text{Sb}^{\text{V}}$  восстанавливаются, например:



## § 11. Частные реакции катионов IV аналитической группы

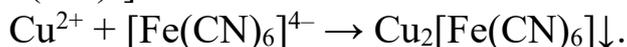
### РЕАКЦИИ КАТИОНА МЕДИ

*Реакция с гидроокисью аммония.* При действии на раствор соли меди 2 н. раствора аммиака выпадает осадок основной соли меди, растворяющийся в избытке реактива с образованием комплексных ионов ярко-синего цвета,



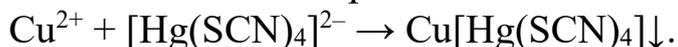
Катионы IV аналитической группы реакции не мешают.

*Реакция с гексацианоферратом (II) калия.* К 2 – 3 каплям испытуемого раствора добавляют 1 – 2 капли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в слабокислой среде. В присутствии меди образуется красно-бурый осадок  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



Реакции мешают ионы, окисляющие реактив до  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и вызывающие образование синего осадка «берлинской лазури».

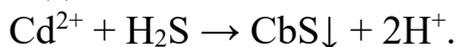
*Микрокристаллоскопическая реакция с тетрароданомеркуриатом аммония.* К капле слабокислого испытуемого раствора добавляют на предметном стекле каплю  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ . В присутствии меди появляется желто-зеленый осадок  $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ , кристаллы кори под микроскопом имеют вид розеток



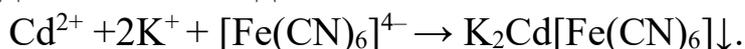
### РЕАКЦИИ КАТИОНА КАДМИЯ

*Реакция с сероводородом.* Сульфид кадмия – наиболее растворимый сульфид IV аналитической группы катионов, поэтому проведению реакции с сероводородом мешают все катионы этой группы. Для дробного открытия кадмия в присутствии других катионов IV группы в раствор пропускают сероводород до полного осаждения,

осадок промывают раствором хлорида аммония, насыщенным сероводородом, и обрабатывают при нагревании 1 н. раствором соляной кислоты. Сульфид кадмия растворяется. Солянокислый раствор отделяют от осадка, разбавляют за 3 – 4 раза водой и пропускают сероводород. В присутствии кадмия раствор желтеет вследствие образования сульфида кадмия

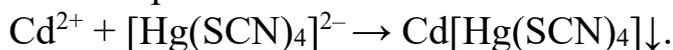


*Реакция с гексацианоферратом (II) калия.* К капле исследуемого кислого раствора добавляют каплю  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . В присутствии кадмия выпадает белый осадок



Аналогичный осадок дает ион цинка, поэтому в пробирку нужно пропустить сероводород. В отличие от гексацианоферрата цинка осадок гексацианоферрата кадмия желтеет, превращаясь в сульфид.

*Микрокристаллоскопическая реакция с тетрароданомеркуриатом аммония.* Каплю солянокислого раствора смешивают на предметном стекле с каплей раствора  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ . На присутствие кадмия указывает образование бесцветных кристаллов в виде призм с заостренными гранями



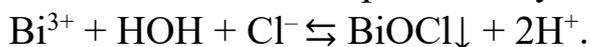
Реакции мешают ионы меди, цинка и кобальта.

*Реакция с кадионом.* На фильтровальную бумагу помещают каплю анализируемого раствора, каплю раствора кадиона (*n*-нитрофенилдиазоамино-*n*-азобензола) и 2 – 3 капли буферного раствора (рН = 10,8). В присутствии кадмия пятно окрашивается в розовый цвет. В отсутствие кадмия оно фиолетовое. Розовый цвет обусловлен адсорбцией молекул красителя на осадке гидроокиси кадмия. Реакции мешают некоторые катионы тяжелых металлов, например меди, ртути и др. Для дробного открытия кадмия в присутствии других катионов IV и V групп 3 – 4 капли раствора подкисляют 2 каплями 2 н. раствора соляной кислоты, добавляют 6 – 8 капель раствора тиосульфата натрия и кипятят несколько минут. Все катионы, кроме кадмия, образуют осадки сульфидов. Отцентрифугировав осадок, в центрифугате определяют кадмий.

*Реакция с ферро-дипиридил-иодидом.* Каплю слабокислого, нейтрального или аммиачного раствора помещают на фильтровальную бумагу и добавляют к ней каплю реактива (смеси  $\alpha$ -,  $\alpha'$ -дипиридила, сульфата железа (II) и иодида калия). В присутствии кадмия образуется фиолетовое пятно. Реакция специфична и очень чувствительна.

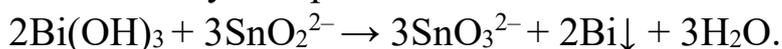
## РЕАКЦИИ КАТИОНА ВИСМУТА

*Гидролиз.* При разбавлении раствора, содержащего ионы висмута, 2 – 3-кратным объемом дистиллированной воды выпадает белый осадок основной соли хлорида висмута



Если в испытуемом растворе отсутствуют ионы хлорида, рекомендуется добавить к нему перед разбавлением 1 – 2 капли раствора хлорида аммония. Осадок растворяется при подкислении раствора. Аналогичную реакцию дает сурьма (III), однако  $\text{BiOCl}$  в отличие от  $\text{SbOCl}$  растворяется в присутствии тартратов и винной кислоты.

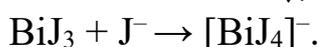
*Реакция со станнитом натрия.* К 2 – 3 каплям раствора добавляют раствор аммиака до появления осадка и 2 – 3 капли станнита натрия. Станнит готовят добавлением к раствору соли олова (II) избытка едкого натрия до растворения выпадающего вначале осадка гидроокиси. Станнит восстанавливает ионы висмута до металла, и осадок гидроокиси висмута чернеет



Аналогичный эффект дают ионы ртути и серебра.

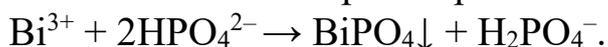
*Реакция с тиомочевинной.* К капле раствора добавляют каплю раствора тиомочевинной. В присутствии висмута появляется желтая окраска, обусловленная образованием комплекса  $[\text{Bi}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_9]^{3+}$ .

*Реакция с иодидом калия и оксихинолином.* К капле испытуемого раствора ( $\text{pH} < 7$ ) добавляют по каплям раствор иодида калия. Образуется черный осадок  $\text{BiI}_3$ , растворяющийся в избытке реактива с образованием комплексных ионов  $[\text{BI}_4]$  оранжевого цвета,



Оранжевая (желтая) окраска раствора не должна исчезать при добавлении хлорида олова (II) ( $\text{SnCl}_2$  восстанавливает иод, который также окрашивает раствор). При добавлении к этому раствору спиртового раствора оксихинолина выпадает оранжево-красный осадок состава  $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON} \cdot \text{HBI}_4$ . Реакции мешают ионы серебра, свинца и ртути, осаждающие ионы иодида, а также окислители, выделяющие иод из иодида, в частности ионы меди и железа (III). Мешающее действие окислителей устраняют, добавляя сначала каплю крахмала, затем раствор тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски.

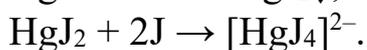
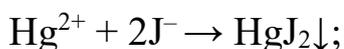
*Действие гидрофосфата натрия или аммония.* Ион висмута осаждается из слабокислых растворов



Образующийся белый осадок практически нерастворим в разбавленной азотной кислоте, что отличает его от остальных фосфатов катионов IV аналитической группы.

## РЕАКЦИИ КАТИОНА РТУТИ (II)

*Реакция с иодидом калия.* К 2 – 3 каплям раствора (pH < 7) добавляют 1 – 2 капли раствора иодида калия. Выпадающий в начале красный осадок  $\text{HgJ}_2$  растворяется в избытке реактива с образованием бесцветных комплексных ионов

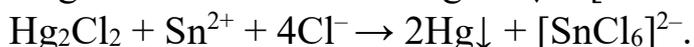
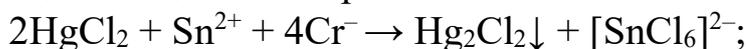


При малых концентрациях ртути осадок может не выпадать. Реакции мешают ионы, осаждающие иодид-ион,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и другое, а также окислители, например  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , окисляющие иодид калия.

Если к полученному раствору  $[\text{HgJ}_4]^{2-}$  добавить каплю раствора аммиака и несколько капель щелочи, то выпадает красно-бурый осадок иодида мекураммония.

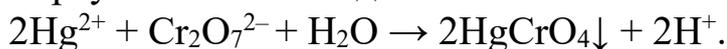
Реакцию Несслера используют для обнаружения как иона аммония, так и иона ртути.

*Реакция с хлоридом олова (II).* К 1 – 2 каплям исследуемого раствора (pH < 7) приливают 1 – 2 капли раствора хлорида олова (II). В присутствии ртути выпадает белый осадок хлорида закисной ртути, сереющий вследствие образования металлической ртути,



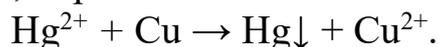
Реакции мешают окислители, окисляющие ионы олова (II), а также катионы, дающие осадки малорастворимых хлоридов.

*Реакция с хроматом калия.* В кислой среде хром образует с ионами ртути желтый осадок



*Реакция восстановления медью.* На медную пластинку (монету) помещают каплю исследуемого раствора. Через несколько минут каплю смывают водой и пятно протирают фильтровальной бумагой. В присутствии ртути появляется серебристый налет металлической

ртути, образовавшей амальгаму меди,



Реакции мешают ионы серебра.

*Реакции с дифенилкарбозитом.* К капле исследуемого раствора добавляют каплю раствора дифенилкарбозита и крупинку соды. Синий или фиолетовый осадок указывает на присутствие ртути. Реакции мешают катионы тяжелых металлов.

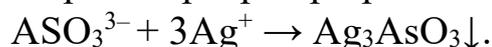
*Микрокристаллоскопическая реакция.* К 1 капле исследуемого раствора ( $\text{pH} < 7$ ) добавляют в пробирке 1 каплю раствора азотнокислого кобальта и 2 – 3 капли раствора роданида аммония. Каплю смеси помещают на предметное стекло и наблюдают под микроскопом образование синих кристаллов



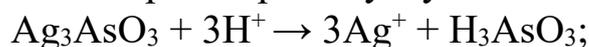
Реакции мешают катионы, дающие осадки тетрароданомеркуриатом, особенно медь.

### РЕАКЦИИ МЫШЬЯКА (III)

*Реакция с нитратом серебра.* При действии на исследуемый раствор нитрата серебра при  $\text{pH} < 7$  образуется осадок

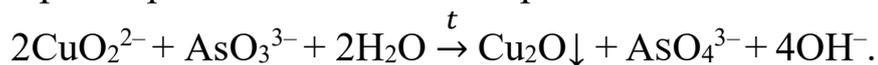


Осадок растворим в уксусной и азотной кислотах и аммиаке



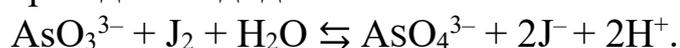
*Реакции с солями меди (II).* К 2 – 3 каплям исследуемого раствора добавляют избыток 6 н. раствора едкого натрия (если будет нерастворимый осадок, его необходимо отцентрифугировать) и 2 – 3 капли раствора куприта, приготовленного добавлением к раствору соли меди избытка едкого натра до появления ярко-синего окрашивания.

При нагревании выделяется красный осадок закиси меди

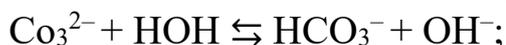


Реакции мешают ионы, восстанавливающие катионы меди (II). Sb (III) реакции не мешает, а Sn (II) мешает.

*Реакция с иодом.* Растворы, содержащие арсенит, обесцвечивают раствор иода в иодиде калия



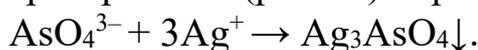
К 2 – 3 каплям раствора добавляют несколько крупинок твердого бикарбоната натрия и 1 каплю иода. Бикарбонат натрия связывает образующиеся при реакции ионы водорода. Нельзя брать вместо бикарбоната карбонат натрия, так как его растворы имеют вследствие гидролиза щелочную среду, и иод обесцвечивается, подвергаясь реакции самоокисления-самовосстановления,



Реакции мешает олово (II) и другие восстановители.

### РЕАКЦИИ МЫШЬЯКА (V)

*Реакция с нитратом серебра.* При действии нитрата серебра на растворы арсената ( $\text{pH} < 7$ ) образуется шоколадно-бурый осадок



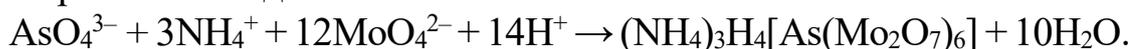
Осадок растворим в азотной кислоте и аммиаке. Реакции мешают анионы, образующие с ионами серебра осадки.

*Реакция с магниальной смесью.* К 2 – 3 каплям нагретой магниальной смеси ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) добавляют 2 капли исследуемого раствора. В присутствии арсената медленно выпадают кристаллы  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$



Для ускорения их образования рекомендуется потереть палочкой стенки пробирки. Каплю раствора с осадком помещают на предметное стекло. Под микроскопом кристаллы  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$  имеют форму, очень похожую на форму  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . В отличие от  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  осадок  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$  окрашивается в коричневый цвет при действии нитрата серебра. Реакцию проводят при  $\text{pH} = 10$ . Осадок растворим в минеральных кислотах, нерастворим в аммиаке.

*Реакция с молибдатом аммония.* К 2 – 3 каплям раствора добавляют 10 капель молибденовой жидкости (смеси молибдата аммония с азотной кислотой и нитратом аммония). При кипячении образуется осадок арсеномолибдата аммония



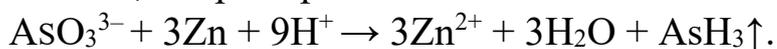
Добавление твердого  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  повышает чувствительность к реакции. Осадок нерастворим в азотной кислоте, но растворим в щелочах и аммиаке. Ион фосфата образует подобный осадок, в отличие от арсената, уже на холоду. Реакции мешают восстановители.

*Микрокристаллоскопическая реакция с ионами кальция.* К 1 – 2 каплям аммиачного раствора арсената добавляют 1 – 2 капли раствора соли кальция или кристаллик ацетата кальция. Пробирку накрывают для защиты от углекислого газа. Примерно через 5 минут выпавший в начале аморфный осадок превращается в кристаллический  $\text{CaNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Каплю раствора с осадком помещают на предметное стекло и рассматривают под микроскопом.

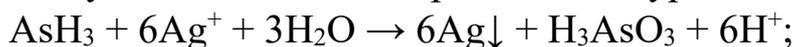
### РЕАКЦИИ, ОБЩИЕ ДЛЯ $\text{As}^{\text{III}}$ и $\text{As}^{\text{V}}$

*Реакция Гутцайта (восстановление до мышьяковистого водорода) (Внимание! Мышьяковистый водород очень ядовит, реакцию проводить обязательно под вытяжкой!):*

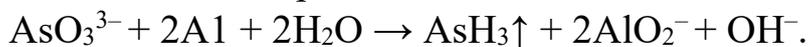
а) в кислой среде: в пробирку помещают несколько капель серной кислоты (1:4) и кусочек цинка, верхнюю часть пробирки закрывают ватным тампоном, смоченным ацетатом свинца (для улавливания сероводорода). Пробирку накрывают фильтровальной бумажкой, смоченной раствором нитрата серебра. Если бумажка через несколько минут не почернела, значит, реактивы чистые. Тогда в пробирку вносят 2 – 3 капли исследуемого раствора, соединения мышьяка при этом восстанавливаются, например:



На бумаге появляется черное пятно сурьмянистого водорода



б) щелочной среде: в пробирку помещают несколько капель 6 н. раствора едкого натра и кусочек алюминия, в остальном поступают так же, как при проведении реакции в кислой среде. В щелочной среде до мышьяковистого водорода восстанавливается только арсенит



Арсенат сначала восстанавливают до арсенита действием иодида калия в кислой среде, после чего иод удаляют выпариванием раствора досуха. Сурьма в щелочной среде не восстанавливается и реакции не мешает.

### РЕАКЦИИ СУРЬМЫ (III)

*Реакция с гетерополикислотами – фосфорномолибденовой  $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  или кремнемолибденовой  $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ .*

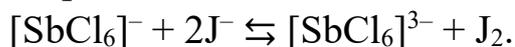
В пробирку помещают 5 капель исследуемого раствора и 5 капель одного из реактивов. При нагреве сурьма (III) восстанавливает молибден (VI), входящий в состав гетерополикислот, с образованием соединения низшей валентности (молибденовая синь). Реакции мешают сильные восстановители, в том числе олово (II) и железо (II).

*Реакция с иодидом калия и тиомочевинной.* К 1 капле солянокислого раствора добавляют 2 – 3 капли раствора тиомочевины  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  и каплю иодида калия. В присутствии сурьмы раствор окрашивается в желтый или оранжевый цвет вследствие образования комплекса  $[\text{SbJ}_3\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$ .

Реакции мешают ионы, окисляющие иодид до иода ( $\text{As}^{\text{V}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{V}}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), а также  $\text{Bi}^{3+}$ , дающий желтые комплексы как с иодидом, так и с тиомочевинной.

### РЕАКЦИИ СУРЬМЫ (V)

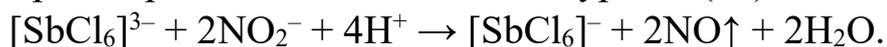
*Реакция с иодидом калия.* В отличие от сурьмы (III) сурьма (V) в кислой среде окисляет иодид до иода:



Реакции мешают другие окислители, в частности мышьяк (V).

*Реакция с метиловым фиолетовым.* К 1 капле исследуемого раствора добавляют 3 – 5 капель концентрированной соляной кислоты, 1 каплю 0,06%-ного раствора метилового фиолетового, полученную смесь взбалтывают. В присутствии сурьмы (V) появляется фиолетовая суспензия кристаллов соли, образованной органическим катионом  $[\text{SbCl}_6]^-$ . Необходимо проведение холостого опыта. В отсутствие сурьмы раствор имеет в проходящем свете желто-зеленую окраску, а в её присутствии – фиолетовую.

Если в растворе имеются соединения сурьмы (III), то при добавлении метилового фиолетового добавляют к солянокислому раствору каплю раствора  $\text{KNO}_2$  для окисления сурьмы (III)



Через 2 – 3 минуты разрушают избыток нитрита каплей насыщенного раствора мочевины, затем раствор разбавляют до 3 мл водой и проводят реакцию, как описано выше.

Реакция специфична для сурьмы.

## РЕАКЦИИ, ОБЩИЕ ДЛЯ Sb<sup>III</sup> и Sb<sup>V</sup>

*Гидролиз.* При сильном разбавлении растворов солей сурьмы водой и нагревании выпадают белые осадки основных солей сурьмы, растворяющиеся в соляной кислоте,



Ион висмута (III) дает аналогичную реакцию, образуя осадок BiOCl; в отличие от последнего SbOCl растворяется в соляной кислоте.

*Реакция восстановления железом.* Исследуемый раствор подкисляют, если нужно, соляной кислотой и добавляют к нему железную стружку (проволоку). При нагревании в присутствии соединений сурьмы выделяются черные хлопья элементарной сурьмы



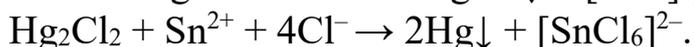
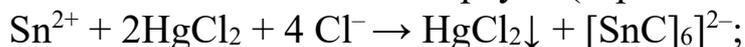
Реакции мешает висмут (III), образующий черный осадок металлического висмута.

Чтобы доказать присутствие сурьмы в осадке, его тщательно промывают водой 2 – 3 раза и растворяют в смеси из 2 капель 2 н. соляной кислоты и 2 капель 3%-ного раствора перекиси водорода. Раствор нагревают до полного разложения перекиси водорода и пропускают в него сероводород. Появление оранжевого осадка Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> указывает на присутствие сурьмы.

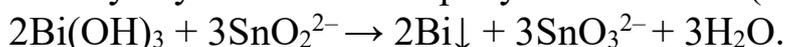
*Реакция Гутцайта* (восстановление до сурьмянокислого водорода) (см. реакции мышьяка выше).

## РЕАКЦИИ ИОНОВ ОЛОВА (II)

*Реакция с солями ртути (II).* К капле соляного раствора добавляют каплю раствора сулемы HgCl<sub>2</sub> (яд) или Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. В присутствии олова (II) появляется белый осадок каломели Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, иногда восстанавливающийся до металлической ртути (сереющий),



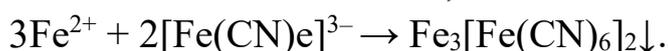
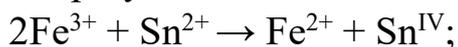
*Реакция с солями висмута.* К 2 – 3 каплям раствора добавляют избыток 6 н. раствора едкого натра. Смесь центрифугируют и к центрифугату добавляют, не перемешивая, только каплю раствора нитрата висмута. Черные вкрапления металлического висмута в осадке гидроксида висмута указывают на присутствие олова (II)



*Восстановление фосфомолибдата аммония.* Кусочек фильтровальной бумаги смачивают раствором фосфорномолибденовой кислоты  $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  и держат в парах аммиака. На бумаге образуется осадок фосфомолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ . Высушив бумагу, на нее помещают каплю исследуемого раствора. В присутствии олова (II) появляется синее окрашивание (молибденовая синь).

В то время как сурьма (III) восстанавливает свободную фосфорномолибденовую кислоту или ее растворимые соли, ион олова (II), являющийся более сильным восстановителем, способен восстанавливать и труднорастворимую аммонийную соль этой кислоты. Следовательно, сурьма (III) проведению этой реакции не мешает.

*Восстановление железа (III).* К капле раствора соли железа (III) добавляют сначала по капле растворов соляной кислоты и  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , затем каплю испытуемого раствора ( $\text{pH} < 7$ ). В присутствии олова (II) тотчас же образуется темно-синий осадок турнбулевой сини



Реакции мешают соединения сурьмы (III).

## РЕАКЦИИ ИОНОВ ОЛОВА (IV)

*Микрокристаллоскопическая реакция.* На предметное стекло помещают 2 капли 2 н. раствора аммиака и, если будет помутнение от аммиака, каплю 2 н. раствора соляной кислоты. Осторожно нагревают стекло до образования каемки по краям капли. Через 1 – 2 минуты в присутствии  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  образуются кристаллы  $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ , имеющие под микроскопом вид бесцветных октаэдров. Реакция специфична для олова (IV). Олово (II) в солянокислой среде окисляется до олова (IV) действием перекиси водорода, в этих условиях реакцию можно применять для дробного открытия олова.

*Восстановление металлами.* Железная стружка (проволока) восстанавливает соединения олова (IV) до олова (II), после чего можно проверить присутствие олова (II) соответствующими реакциями.

Восстановление магнием, алюминием и цинком может привести к образованию серого осадка металлического олова, растворяющегося в соляной кислоте в отличие от металлических мышьяка и сурьмы.

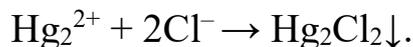
## РЕАКЦИЯ, ОБЩАЯ ДЛЯ Sn (II) И Sn (IV)

*Окрашивание пламени. (Реакция выполняется под вытяжкой!)*  
В фарфоровую чашку наливают несколько капель концентрированной соляной кислоты и добавляют кусочек металлического цинка. Полученную смесь перемешивают пробиркой, наполовину наполненной водой. Смоченное дно пробирки быстро вносят в пламя горелки, при этом не должно наблюдаться синего окрашивания пламени.

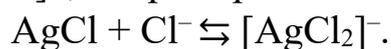
К раствору в фарфоровой чашке добавляют несколько капель исследуемого раствора. При внесении в пламя горелки доньшка пробирки, смоченной этим раствором, появляется быстро исчезающее васильково-синее окрашивание пламени.

## § 12. Общие реакции катионов V аналитической группы $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$

*Действие соляной кислоты.* Соляная кислота – групповой реактив V аналитической группы. При действии ее разбавленных растворов выделяются белые осадки хлоридов  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{PbCl}_2$ , например:



Разбавленные кислоты не действуют на  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{AgCl}$ . В большом избытке концентрированной соляной кислоты растворяются хлориды серебра и свинца с образованием комплексных ионов  $[\text{AgCl}_2]^-$  и  $[\text{PbCl}_3]^-$ , например:

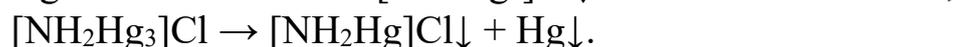


При разбавлении водой эти комплексы разлагаются и снова выпадают хлориды.

Хлорид свинца растворяется в горячей воде. Хлорид серебра растворяется в аммиаке и карбонате аммония с образованием аммиакатов



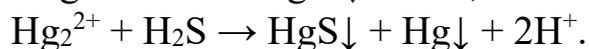
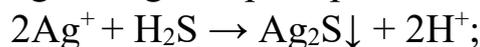
При действии раствора аммиака на  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  образуется черный осадок



Почернение белого осадка  $[\text{NH}_2\text{Hg}_2]\text{Cl}$  связано с образованием мелкодробленой металлической ртути.

*Действие сероводорода, сульфида аммония и тиосульфата натрия.* При действии  $\text{H}_2\text{S}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  как в кислом, так и в нейтральном

и щелочном растворах образуются черные осадки сульфидов  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{HgS} + \text{Hg}$ , например:



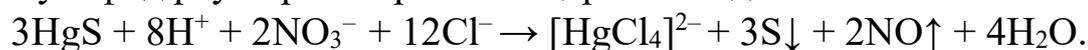
Сульфиды серебра и свинца растворяются в азотной кислоте с выделением осадка элементарной серы, например:



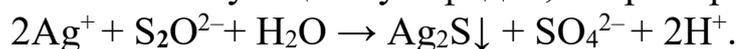
Сульфид свинца при растворении в азотной кислоте всегда отчасти превращается в нерастворимый  $\text{PbSO}_4$ . С увеличением концентрации азотной кислоты количество образовавшегося  $\text{PbSO}_4$  возрастает



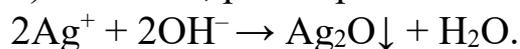
Сульфид ртути растворяется в царской водке



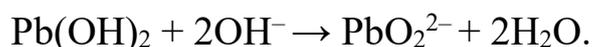
При нагревании с тиосульфатом в кислой среде образуются осадки соответствующих сульфидов, например:



*Действие едкого натра.* При действии щелочей катионы V аналитической группы образуют осадки:  $\text{Ag}_2\text{O}$  – бурый,  $\text{Hg}_2\text{O}$  – черный,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  – белый, растворяющиеся в кислоте, например:



В избытке щелочи гидроокись свинца растворяется с образованием плюмбита



*Действие гидроокиси аммония.* Ионы серебра образуют бурый осадок  $\text{Ag}_2\text{O}$ , растворимый в избытке реактива с образованием аммиаката,  $\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$ .

Ионы закисной ртути образуют черный осадок металлической ртути и амидосоединение ртути.

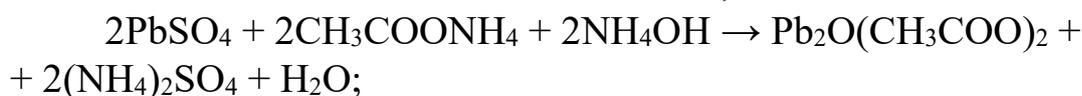
Ионы свинца образуют осадок  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , нерастворимый в избытке реактива.

*Действие карбонатов калия и натрия.* При действии растворов карбонатов катионы V группы образуют осадки:  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  – желтый,  $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  – белый и  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  – желтый, быстро чернеющий

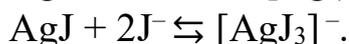


*Действие серной кислоты.* При действии разбавленного раствора серной кислоты выпадают осадки:  $\text{PbSO}_4$  – белый и  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  – белый.

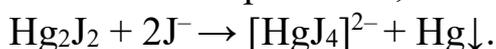
Сульфат свинца растворяется в щелочах, ацетате аммония и концентрированных серной и соляной кислотах



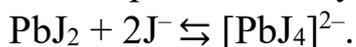
*Действие иодида калия.* При действии раствора КJ ионы серебра образуют желтый осадок AgJ, растворяющийся в тиосульфате и концентрированном растворе КJ с образованием комплексов



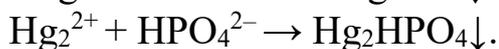
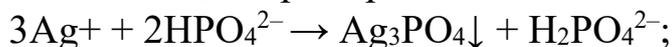
Ионы закисной ртути образуют зеленый осадок Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, растворяющийся в избытке реактива,



Ионы свинца образуют золотисто-желтый осадок PbJ<sub>2</sub>, растворяющийся в горячей воде, уксусной кислоте и избытке реактива,



*Действие гидрофосфата натрия.* При действии гидрофосфата в слабокислой среде образуются осадки: Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – желтый, Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и HgHPO<sub>4</sub> – белые, например:



Все они растворяются в азотной кислоте, фосфат серебра – в аммиаке, а фосфат свинца – в щелочах.

## § 13. Частные реакции катионов V аналитической группы

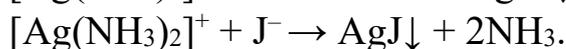
### РЕАКЦИИ КАТИОНА СЕРЕБРА

*Реакция с соляной кислотой.* При действии соляной кислоты или растворимых хлоридов при pH < 7 образуется белый творожистый осадок AgCl, нерастворимый в азотной кислоте, но растворимый в аммиаке с образованием аммиаката



Полученный аммиакат можно разрушить, добавляя азотную кислоту, тогда вновь выпадает хлорид серебра. Его можно разрушить и

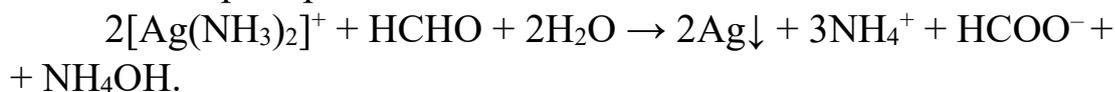
действием иодида калия с образованием осадка иодида серебра, и действием сероводорода с образованием черного осадка сульфида серебра



Открытию мешают ионы свинца, закисной ртути и закисной меди, образующие с хлоридом малорастворимые осадки, а также ионы висмутила  $\text{BiO}^+$  и стибила  $\text{SbO}^+$ , выпадающие в солянокислой среде в виде белых осадков  $\text{BiOCl}$  и  $\text{SbOCl}$ .

*Реакция с хроматом калия.* В нейтральной среде при действии хромата калия выпадает красно-бурый  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , растворяющийся в азотной кислоте и аммиаке. Реакции мешают восстановители, а также ионы, образующие с хроматом осадки:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и др.

*Реакция «серебряного зеркала».* В пробирку, вымытую хромовой смесью и дистиллированной водой, помещают несколько капель исследуемого раствора, столько же 2 н. раствора аммиака и разбавленного раствора формальдегида. После погружения пробирки в теплую воду на стенках пробирки оседает блестящий налет металлического серебра



Реакции мешают окисной и закисной ионы, а также окислители.

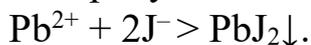
## РЕАКЦИИ КАТИОНА СВИНЦА

*Реакция с хроматом калия.* В пробирку помещают каплю исследуемого слабокислого раствора и каплю раствора хромата или бихромата калия. В присутствии свинца выпадает желтый осадок  $\text{PbCrO}_4$ , растворимый в щелочах и минеральных кислотах,



В уксусной кислоте хромат свинца не растворяется, поэтому реакцию следует проводить в уксуснокислой среде. Реакции мешают ионы, восстанавливающие хромат, и катионы, образующие с хроматом осадки  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$  и др.

*Реакция с иодидом калия.* К 2 – 3 каплям исследуемого уксуснокислого раствора приливают на холоду 3 – 5 капель раствора иодида калия. В присутствии свинца образуется желтый осадок



К смеси добавляют несколько капель воды, после чего смесь нагревают и охлаждают, при этом растворившийся в горячей воде осадок выпадает снова. Кристаллы иодида свинца имеют под микроскопом вид золотистых шестиугольных пластинок.

*Реакция с серной кислотой или сульфатом аммония.* К 2 каплям раствора в пробирке добавляют 2 капли 2 н. раствора серной кислоты или сульфата аммония. Ионы свинца образуют белый осадок  $\text{PbSO}_4$ , способный растворяться в концентрированной серной кислоте, едких щелочах и ацетате аммония. Реакцию проводят при  $\text{pH} < 7$  в отсутствие катионов, дающих осадок с сульфатом:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

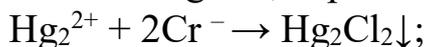
*Микрорископическая реакция.* Каплю исследуемого раствора осторожно выпаривают на предметном стекле с каплей раствора соли меди (лучше ацетата). После охлаждения добавляют каплю концентрированного раствора ацетата аммония и каплю нитрита калия. В присутствии свинца выпадают кристаллы  $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ , имеющие под микроскопом вид черных кубов,



Реакции мешают окислители, а также ионы хлорида и сульфата, в присутствии которых образуется белый осадок соответствующих солей свинца. Реакцию следует проводить при  $\text{pH} < 7$ , так как в щелочном растворе образуются осадки гидроокисей.

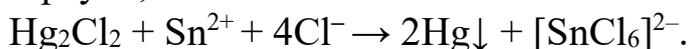
## РЕАКЦИИ КАТИОНА ЗАКИСНОЙ РТУТИ

*Реакция с хлоридами.* Соли закисной ртути образуют при  $\text{pH} < 7$  белый осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , чернеющий при действии аммиака,



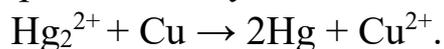
Реакции мешают другие катионы, образующие с хлоридом осадки, но почернение осадка при действии аммиака специфично для закисной ртути.

*Реакция с хлоридом олова.* При действии на 1 каплю исследуемого раствора 2 – 3 капель раствора хлорида олова (II) образуется белый осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , сереющий вследствие восстановления до металлической ртути,



*Реакция восстановления медью.* Если поместить каплю раствора, содержащего ионы закисной ртути, на медную монету, образуется

пятно амальгамы меди, становящееся блестящим при протирании его фильтровальной бумагой,



Обе эти реакции аналогичны соответствующим реакциям окисной ртути.

## § 14. Анализ смеси катионов IV и V аналитических групп

Анализируемое вещество может быть в виде прозрачного раствора или раствора с осадком. Осадок может содержать хлориды свинца, серебра и закисной ртути, а также основные соли сурьмы и висмута.

### I. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Предварительные испытания проводятся с раствором, отделенным от осадка.

*Открытие ртути (II).* К нескольким каплям раствора добавляют 2 – 3 капли раствора хлорида олова (II). Появление белого, постепенно сереющего осадка указывает на наличие ртути (II).

*Открытие меди.* К 3 – 4 каплям исходного раствора добавляют избыток раствора аммиака. В присутствии меди раствор окрашивается в синий цвет вследствие образования аммиаката меди.

*Открытие кадмия.* К 3 – 4 каплям раствора добавляют 2 капли 2 н. HCl, 6 – 8 капель раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученную смесь кипятят в течение нескольких минут. Отцентрифугировав выпавший осадок сульфидов, помещают на фильтровальную бумагу 1 каплю центрифугата, 1 каплю раствора кадмона и 1 – 2 капли буферного раствора (pH = 10,8). В присутствии кадмия пятно окрашивается в розовый цвет, в отсутствие кадмия – в фиолетовый.

*Открытие мышьяка.* К 5 – 6 каплям исходного раствора добавляют 10 – 15 капель молибденовой жидкости и полученную смесь нагревают на водяной бане 5 – 6 минут. Появление желтого осадка указывает на присутствие мышьяка.

*Открытие олова* реакцией окрашивания пламени (см. реакцию, общую для олова (II) и олова (IV), в § 11).

*Открытие висмута.* К 2 каплям исследуемого раствора добавляют 2 капли раствора иодида калия и 1 каплю раствора крахмала. Если появляется темно-синее окрашивание вследствие выделения иода, добавляют тиосульфат натрия до его исчезновения и еще 2 – 3 капли раствора иодида калия, затем – 2 капли спиртового раствора оксихинолина. В присутствии висмута появляется оранжево-красный осадок.

## II. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД АНАЛИЗА

В пособии приводятся два варианта анализа катионов IV и V аналитических групп. Различие между ними состоит в том, что в варианте I разделение аналитической группы на подгруппы проводится с помощью раствора полисульфида аммония, а в варианте II – с помощью щелочного раствора натрия ( $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$ ).

### *Вариант I*

1. *Осаждение хлоридов V аналитической группы.* В пробирку помещают 2 капли концентрированной соляной кислоты и добавляют по каплям при перемешивании 25 капель исследуемого раствора со взмученным в нем осадком (если он есть). Через 1 – 2 минуты отделяют осадок 1 центрифугированием, проверяют полноту осаждения, промывают осадок холодной водой, подкисленной каплей 2 н. раствора соляной кислоты. В осадке могут находиться хлориды серебра, закисной ртути и свинца, а также частично основные соли сурьмы и висмута. Осадок исследуют по п. 2. Раствор 1, содержащий катионы IV аналитической группы, исследуют по п. 5.

2. *Обнаружение и отделение свинца.* Осадок обрабатывают 10 каплями дистиллированной воды, при этом хлорид свинца частично растворяется (раствор 2). Если при охлаждении раствора 2 выпадают игольчатые кристаллы, это свидетельствует о присутствии свинца. Для проверки с раствором 2 проводят реакции на свинец с хроматом калия, иодидом калия и серной кислотой.

Если свинец обнаружен, его отделяют, обрабатывая осадок 2 – 3 мл дистиллированной воды. Обработку водой повторяют 2 – 3 раза. Оставшийся осадок 2 исследуют далее по п. 3.

3. *Обнаружение серебра и закисной ртути.* К осадку 2 добавляют 8 – 10 капель концентрированного аммиака при перемешивании. Хлорид серебра растворяется (раствор 3), а хлорид ртути чернеет.

В растворе 3 открывают серебро, подкисляя одну часть раствора 2 н. азотной кислотой; выпадение  $\text{AgCl}$  указывает на присутствие серебра. В растворе 3 можно обнаружить серебро также реакцией с иодидом калия и реакцией «серебряного зеркала».

Мгновенное почернение осадка 2 при действии аммиака указывает на присутствие ртути (выпадают  $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$  и  $\text{Hg}$  – осадок 3). Однако в присутствии больших количеств ртути ионы серебра могут восстановиться до металла, поэтому, не открыв серебро в растворе, но получив черный осадок 3 при действии аммиака, следует проверить наличие серебра в этом осадке.

4. *Дополнительное обнаружение серебра.* Осадок 3, если он черный, обрабатывают при нагревании 10 каплями 30%-ного раствора ацетата аммония для растворения амидосоединения ртути  $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ . Оставшийся осадок 4 промывают водой и нагревают несколько минут с 5 – 6 каплями 6 н. раствора соляной кислоты для растворения основных солей сурьмы и висмута. Полученный раствор присоединяют к раствору 1, содержащему катионы IV аналитической группы. В оставшемся осадке 5 открывают серебро.

Для этого осадок 5 обрабатывают при нагревании смесью 3 капли концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19) и 1 капли концентрированной азотной кислоты (плотность 1,2). Нагревание продолжают до разрушения царской водки (прекращения выделения  $\text{NOCl}$ ). Если после обработки царской водкой остается нерастворенный белый осадок (это может быть  $\text{AgCl}$ ), его промывают два раза водой, растворяют в концентрированном растворе аммиака и открывают серебро реакциями с азотной кислотой и иодидом калия.

5. *Регулирование кислотности раствора.* В растворе 1 создают значение  $\text{pH} = 0,5$ . Это делают одним из двух способов:

а) к раствору добавляют каплю индикатора метилового фиолетового. При  $\text{pH} = 0,5$  он окрашивается в зеленый цвет, в более кислом растворе – в желтый, менее кислом – в фиолетовый. Если раствор окрашивается в желтый цвет, его нейтрализуют сначала концентрированным, а потом разбавленным раствором аммиака, добавляя последний по каплям, до появления зеленого окрашивания;

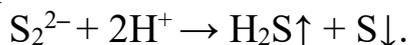
б) к раствору 1 добавляют концентрированный раствор аммиака при перемешивании до появления исчезающей мути, последнюю растворяют добавлением 2 н. раствора соляной кислоты и затем приливают 2 н. соляную кислоту в объеме, равном  $1/5$  общего объема раствора.

6. *Осаждение сульфидов IV аналитической группы.* Раствор с  $\text{pH} = 0,5$  нагревают, добавляют к нему 2 капли раствора иодида аммония или спиртового раствора иода для ускорения осаждения мышьяка (V). Не обращая внимания на осадок иодидов, пропускают сероводород до полного осаждения (проверку на полноту осаждения проводят в охлажденном растворе).

После достижения полноты осаждения содержимое разбавляют примерно равным объемом воды и пропускают сероводород. При этом может выпадать сульфид кадмия.

Осадок 7, содержащий сульфиды IV группы, промывают раствором нитрата аммония, насыщенным сероводородом. Раствор 7 при анализе смеси IV и V анализируемых групп не исследуют, а при анализе смеси пяти аналитических групп подготавливают к анализу III – I групп.

7. *Отделение сульфидов подгруппы мышьяка полисульфидом аммония.* Осадок 7 обрабатывают раствором полисульфида аммония при нагревании, причем полисульфид стремятся не брать в избытке, так как в дальнейшем при разрушении тиосолей действием кислоты полисульфид разлагается с выпадением серы



При обработке полисульфидом аммония образуются катионы мышьяка (V), сурьмы (V) и олова (IV), а сульфиды подгруппы меди остаются в осадке 8.

2 – 3 капли раствора 8 обрабатывают 2 н. раствором уксусной кислоты до кислой реакции. При этом в осадок выпадают сульфиды и сера. Если осадок белый (сера), то подгруппа мышьяка отсутствует; если окрашенный, то осадок 7 обрабатывают раствором полисульфида до полного отделения подгруппы мышьяка, т. е. до тех пор, пока в отдельной пробе центрифугата не будет получаться осадок, состоящий только из серы. Смесь первых двух-трех центрифугатов – раствор 8 – служит для открытия элементов подгруппы мышьяка.

8. *Разложение тиосолей.* Раствор 8 обрабатывают 6 н. раствором уксусной кислоты до кислой реакции ( $\text{pH} = 1,5 - 2,0$ ). Пробирку с выпавшим осадком нагревают несколько минут на водяной бане и проверяют полноту осаждения сульфидов, добавляя каплю уксусной кислоты. Выпавший осадок 9 сульфидов мышьяка (V), сурьмы (V), олова (IV) и серы отделяют центрифугированием, раствор отбрасывают, не анализируя. Осадок промывают водой.

9. *Растворение сульфидов сурьмы и олова.* Осадок 9 растворяют при нагревании в 6 н. соляной кислоте. Полученный раствор 10 содержит соединения сурьмы (V), сурьмы (III) и олова (IV). В осадке 10 остаются сульфид мышьяка и сера.

10. *Обнаружение сурьмы и олова.* В части солянокислого раствора 10 открывают сурьму реакцией с иодидом калия и тиомочевинной и реакцией восстановления до сурьмянистого водорода. К оставшейся части раствора добавляют железную стружку, полученную смесь нагревают. При этом олово (IV) восстанавливается до олова (II), а сурьма – до металла, выделяясь в виде черных хлопьев. Через 5 минут, пока стружка еще не растворилась, в растворе открывают олово (II) реакциями с солями ртути (II), солями висмута (III) и фосфомолибдатом аммония.

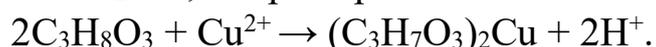
Черные хлопья сурьмы промывают несколько раз водой, отмывая от олова (II), пока испытание промывной жидкости сероводородом не перестанет давать бурого окрашивания за счет сульфида олова, и растворяют в смеси из 2 капель 2 н. раствора соляной кислоты и 2 капель 3%-ного раствора перекиси водорода. Растворение ведут при нагревании до полного разложения перекиси. В полученный раствор пропускают сероводород. Появление оранжевого осадка указывает на присутствие сурьмы. Эта проверка необходима, так как иногда соединения висмута попадают в раствор тиосолей и при восстановлении железом получают хлопья металлического висмута, тогда сурьма «переоткрывается».

11. *Обнаружение мышьяка.* Осадок 10 промывают разбавленным раствором соляной кислоты и растворяют при нагревании в 2 – 3 каплях концентрированной азотной кислоты; нерастворившийся осадок состоит из серы. Полученный раствор разбавляют несколькими каплями воды и открывают в нем мышьяк (V) реакциями с молибденовой жидкостью и магниезальной смесью, а также реакцией восстановления до мышьяковистого водорода в щелочной среде с алюминием.

12. *Отделение сульфида ртути.* Осадок 8, содержащий сульфиды меди, кадмия, висмута, ртути и частично свинца, промывают 5%-ным раствором нитрата аммония, насыщенным сероводородом. Промытый осадок растворяют при нагревании в течение 5 – 7 минут в 2 н. растворе азотной кислоты. При этом растворяются все сульфиды, кроме сульфида ртути (II). Смесь центрифугируют и отделяют раствор 13 от осадка.

13. *Обнаружение ртути.* К осадку 13 сульфида ртути приливают 2 – 3 капли концентрированной соляной кислоты, полученный раствор нагревают. Азотная кислота – составная часть царской водки, необходимой для растворения, – останется в пробирке в небольшом количестве после предыдущего разделения. Раствор нагревают для разрушения избытка царской водки, разбавляют 4 – 5 каплями воды и проводят реакции на ртуть (II) с хлоридом олова, иодидом калия, медной монетой.

14. *Обнаружение кадмия.* Ионы кадмия можно отделить от ионов меди, висмута и свинца глицериново-щелочным методом. К азотнокислomu раствору 13 добавляют 5 – 6 капель раствора глицерина (1:1), затем по каплям 6 н. раствор едкого натра до щелочной реакции и еще 8 – 10 капель избытка. Ион кадмия осаждается в виде гидроокиси (осадок 15), а ионы меди, висмута и свинца остаются в растворе 15, образуя комплексные соединения с глицерином  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ , например:



Смесь нагревают, осадок после центрифугирования промывают два раза 2 н. раствором едкого натра с глицерином и один раз – водой, растворяют в 2 н. растворе соляной кислоты и проводят реакции на кадмий с сероводородом, гексацианоферратом (II) калия, тетрароданомеркуриатом аммония и катионом.

15. *Обнаружение меди.* Синий цвет раствора 15 говорит о присутствии меди. Можно подкислить каплю раствора уксусной кислотой и провести реакции с гексацианоферратом (II) калия и тетрароданомеркуриатом аммония.

Схема варианта I анализа смеси катионов IV и V аналитических групп представлена в табл. 5.

Таблица 5

**Схема варианта I анализа смеси катионов IV и V аналитических групп**

Операция	Реактив	Осадок	Раствор	Газ
1. Осаждение хлоридов V аналитической группы	HCl конц.	Ос. 1: AgCl, PbCl <sub>2</sub> , Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , основные соли Sb и Bi	Р. 1: катионы IV аналитической группы	–

Операция	Реактив	Осадок	Раствор	Газ
2. Отделение свинца (ос. 1) Обнаружение свинца (р. 2)	H <sub>2</sub> O, t°  а) K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>  б) KJ  в) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ос. 2: AgCl, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , основные соли Желтый осадок PbCrO <sub>4</sub> Желтый кристаллический осадок PbJ <sub>2</sub> Белый кристаллический осадок PbSO <sub>4</sub>	Р. 2: Pb <sup>2+</sup>	–
3. Отделение серебра (ос. 2)  Обнаружение серебра (р. 3)  Обнаружение ртути (ос. 3)	NH <sub>4</sub> OH  а) HNO <sub>3</sub>  б) KJ  в) CH <sub>2</sub> O	Ос. 3: [HgNH <sub>2</sub> ]Cl + Hg(Ag), основные соли  Белый осадок AgCl Желтый осадок AgJ Осадок Ag По черному цвету осадка 3	Р. 3: [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	–
4. Растворение амидосоединения ртути (ос. 3) Растворение основных солей (ос. 4)	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> конц.  б н. HCl	Ос. 4: Hg(Ag), основные соли  Ос. 5: Hg(Ag)	Р. 4: Hg <sup>2+</sup>  Р. 5: Sb <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup>	–
5. Дополнительное обнаружение серебра (ос. 5)	HCl + HNO <sub>3</sub>	Ос. 6: AgCl	Р. 6: Hg <sup>2+</sup>	–
6. Осаждение сульфидов IV аналитической группы (р. 1)	pH = 0,5 NH <sub>4</sub> J, H <sub>2</sub> S	Ос. 7: As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , SnS, SnS <sub>2</sub> , CuS, CdS, HgS, Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , (PbS, S)	Р. 7: не анализируется	–
7. Отделение сульфидов подгруппы мышьяка (ос. 7)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Ос. 8: CuS, CdS, HgS, Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (PbS, S)	Р. 8: AsS <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SbS <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SnS <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	–

Операция	Реактив	Осадок	Раствор	Газ
8. Разложение тиосолей (р. 8)	CH <sub>3</sub> COOH	Ос. 9: As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , SnS <sub>2</sub> (S)	Р. 9: не анализируется	–
9. Отделение сурьмы и олова (ос. 9) Обнаружение сурьмы (р. 10)	6 н. HCl а) KJ + тио-мочевина б) HCl + Zn	Ос. 10: As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (S)	Р. 10: [SbCl <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> , [SbCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , [SbCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>  Желтый раствор	SbH <sub>3</sub>
10. Отделение сурьмы (р. 10) Обнаружение олова (р. 11)	Fe а) HgCl <sub>2</sub>  б) NaOH + Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> в) (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H <sub>4</sub> [P(Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )] <sub>4</sub>	Ос. 11: Sb Черный осадок Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> +Hg Черный осадок Bi  Синий осадок	Р. 11: Sn <sup>2+</sup>	–
11. Растворение сульфида мышьяка (ос. 10) Обнаружение мышьяка (р. 12)	HNO <sub>3</sub> конц. а) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub>  б) MgCl <sub>2</sub> + NH <sub>4</sub> OH + NH <sub>4</sub> Cl	Ос. 12: S не анализируется Желтый осадок (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H <sub>4</sub> [As(Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>6</sub> ] Белый кристаллический осадок MgNH <sub>4</sub> AsO <sub>4</sub>	Р. 12: H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	–
12. Отделение сульфида ртути (ос. 8)	2 н. HNO <sub>3</sub>	Ос. 13: HgS(S)	Р. 13: Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> (Pb <sup>2+</sup> )	–
13. Растворение HgS (ос. 13) Обнаружение ртути (р. 14)	HCl + HNO <sub>3</sub> а) SnCl <sub>2</sub>  б) KJ + NH <sub>4</sub> OH + KOH в) Cu	Ос. 14: S не анализируется Черный осадок Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + Hg Оранжевый осадок [Hg <sub>2</sub> ONH <sub>2</sub> ]J Амальгама Cu	Р. 14: Hg <sup>2+</sup>	–
14. Отделение кадмия (р. 13) Растворение Cd(OH) <sub>2</sub> (ос. 15) Обнаружение кадмия (р. 16)	Глицерин + NaOH 2 н. HCl а) H <sub>2</sub> S  б) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Hg(SCN) <sub>4</sub> ] в) кадион	Ос. 15: Cd(OH) <sub>2</sub>  Желтый осадок CdS Белый осадок Cd[Hg(SCN) <sub>4</sub> ] Розовый осадок	Р. 15: комплексные соединения Cu <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> и Pb <sup>2+</sup> с глицерином Р. 16: Cd <sup>2+</sup>	–

Операция	Реактив	Осадок	Раствор	Газ
15. Обнаружение меди (р. 15)	а) $K_4[Fe(CN)_6]$ б) $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$	Красно-бурый осадок $Cu_2[Fe(CN)_6]$ Желто-зеленый осадок $Cu[Hg(SCN)_4]$	–	–
16. Обнаружение свинца (р. 15)	а) $K_2CrO_4$ б) $H_2SO_4$	Желтый осадок $PbCrO_4$ Белый осадок $PbSO_4$	–	–
17. Обнаружение висмута (р. 15)	а) $KJ^+$ оксихинолин б) $Na_2SnO_2$ в) тиомочевина	Оранжевый $C_9H_7ON \cdot HBiI_4$ Черный осадок $Bi$	Желтый раствор $[Bi(SCN_2H_4)_9]^{3+}$	–

16. *Обнаружение свинца.* Если свинец не был обнаружен в осадке хлоридов V аналитической группы, целесообразно в растворе 15 провести реакции на свинец с хроматом калия и серной кислотой.

17. *Обнаружение висмута.* В растворе 15 открывают также висмут. Наиболее характерная реакция на ион висмута – реакция с иодидом калия и оксихинолином. Нужно учитывать, что в случае присутствия меди выделяется свободный иод. Сначала его восстанавливают тиосульфатом, а затем уже проводят реакцию на висмут. Можно проводить также реакции со станнитом и тиомочевинной.

### Вариант II

1. *Осаждение хлоридов катионов V аналитической группы* и обнаружение свинца, серебра и закисной ртути проводят, как в варианте I (п. 1 – 4).

2. *Окисление олова (II).* Сульфид олова (II) не растворяется в сульфиде натрия, поэтому перед осаждением сульфидов к раствору 1, содержащему катионы IV аналитической группы, добавляют 3 – 4 капли 3%-ного раствора перекиси водорода, полученную смесь нагревают до полного ее разложения (до прекращения выделения пузырьков кислорода)



Одновременно окислению подвергаются мышьяк (III) и сурьма (III).

3. *Регулирование кислотности раствора и осаждение сульфидов IV аналитической группы* проводят как в варианте I (п. 5 – 6).

4. *Отделение подгруппы мышьяка.* Промытый осадок сульфидов 7 обрабатывают при слабом нагревании (не выше 50 °С, иначе растворится слишком много сульфида меди) 15 каплями щелочного раствора сульфида натрия. При этом сульфиды катионов подгруппы мышьяка и сульфид ртути (II) растворяются с образованием соответствующих тиосолей, а сульфиды катионов подгруппы меди остаются в осадке 8. Если при подкислении уксусной кислотой небольшой части раствора тиосолей выпадает окрашенный осадок, обработку осадка 7 сульфидом натрия продолжают до тех пор, пока при подкислении отдельной пробы центрифугата не станет выпадать белый осадок серы. Для анализа тиосолей смешивают первые три центрифугата (раствор 8). Осадок 8, содержащий сульфиды катионов подгруппы меди, анализируют, как аналогичный осадок 8 в варианте I (глицериново-щелочным методом по п. 14 – 17) или предложенным в варианте II аммиачным методом по п. 11 – 14.

5. *Разрушение тиосолей.* Раствор 8, который может содержать  $AsS_3^{3-}$ ,  $SbS_4^{3-}$ ,  $SnS_3^{2-}$  и  $HgS_2^{2-}$ , подкисляют концентрированной уксусной кислотой при постоянном перемешивании. При этом тиосоли разрушаются и сульфиды выпадают в осадок 9. Пробирку с осадком нагревают на водяной бане и проверяют полноту осаждения. Добившись полного разрушения тиосолей, осадок после отделения раствора промывают водой, содержащей хлорид аммония. Центрифугат не анализируют.

Схема проведения анализа по варианту II смеси катионов IV и V аналитических групп приведена в табл. 6.

Таблица 6

**Схема варианта II анализа смеси катионов IV и V аналитических групп**

Операция	Реактив	Осадок	Раствор
1. Осаждение хлоридов V аналитической группы Обнаружение $Pb_2^+$ , $Ag^+$ и $Hg_2^{2+}$ (см. вариант I, п. 2 – 4)	HCl конц.	Ос. 1: AgCl, PbCl <sub>2</sub> , Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , основные соли Sb и Bi	Р. 1: катионы IV аналитической группы

Продолжение табл. 6

Операция	Реактив	Осадок	Раствор
2. Окисление олова (II) (р. 1)	$H_2O_2$	—	Р. 1*: $Cu^{2+}$ , $Cd^{3+}$ , $Bi^{3+}$ , $(Pb^{2+})$ , $Hg^{2+}$ , $As^V$ , $Sb^V$ , $Sn^{IV}$
3. Осаждение сульфидов IV аналитической группы (р. 1*)	pH = 0,5 $NH_4J + H_2S$	Ос. 7: $CuS$ , $CdS$ , $Bi_2S_3$ , $(PbS)$ , $HgS$ , $As_2S_3$ , $Sb_2S_3$ , $Sb_5S_5$ , $SnS_2$ (S)	Р. 7: не анализируется
4. Отделение подгруппы мышьяка (ос. 7)	$Na_2S + NaOH$	Ос. 8: $CuS$ , $CdS$ , $Bi_2S_3$ ( $PbS$ , S)	Р. 8: $AsS_3^{3-}$ , $SbS_3^{3-}$ , $SbS_4^{3-}$ , $SnS_3^{2-}$ , $HgS_2^{2-}$
5. Разрушение тиосолей (р. 8)	$CH_3COOH$	Ос. 9: $As_2S_3$ , $Sb_2S_3$ , $Sb_2S_5$ , $SnS_2$ , $HgS(S)$	Р. 9: не анализируется
6. Отделение олова и сурьмы (ос. 9)	бн. $HCl$	Ос.10: $As_2S_3$ , $HgS(s)$	Р. 10: $[SbCl_6]^{3-}$ , $[SbCl_6]^-$ , $[SnCl_6]^{3-}$
7. Отделение мышьяка (ос. 10)	$(NH_4)_2CO_3$	Ос. 11: $HgS$ (S)	Р. 11: $AsS_3^{3-}$ , $AsO_3^{3-}$
8. Растворение $HgS$  Обнаружение ртути (р. 12)	$HCl + HNO_3$  а) $KJ + NH_4OH_4 + NaOH$  б) $SnCl_2$  в) $Cu$	Ос. 12: S не анализируется Оранжевый осадок $[HgONH_2]J$ Черный осадок $Hg_2Cl_2 + Hg$ Амальгама $Cu$	Р. 12: $[HgCl_4]^{2-}$
9. Обнаружение мышьяка (р. 11)	2н. $CH_3COOH$ конц. $HNO_3$ а) $(NH_4MoO_4)$  б) $MgCl_2 + NH_4OH + NH_4Cl$	Ос. 13: $As_2S_3$  Желтый осадок $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$ Белый осадок $MgNH_4AsO_4$	Р. 13: не анализируется Р. 14: $H_3AsO_4$
10. Обнаружение сурьмы (р. 10) Отделение сурьмы  Обнаружение олова (р. 14)	$KJ +$ тиомочевина $Fe$ а) $HgCl_2$  б) $NaOH + Bi(NO_3)_3$	Ос.14: $Sb$  Черный осадок $Hg_2Cl_2 + Hg$ Черный осадок $Bi$	Желтый раствор Р. 14: $Sn^{2+}$

Операция	Реактив	Осадок	Раствор
11. Растворение сульфидов подгруппы меди (ос. 8) Отделение висмута и свинца (р. 15)	2 н. HNO <sub>3</sub>  NH <sub>4</sub> OH	Ос. 15: S не анализируется  Ос.16: Bi(OH) <sub>3</sub> , Pb(OH) <sub>2</sub>	Р. 15: Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , (Pb <sup>2+</sup> )  Р. 16: [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> , [Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>
12. Растворение гидроокисей (ос. 16) Обнаружение висмута (р. 17)  Обнаружение свинца (р. 17)	2 н. HNO <sub>3</sub>  а) SnO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> б) KJ + + оксихинолин  а) K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + + CH <sub>3</sub> COONa б) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Черный осадок Bi Оранжевый осадок C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ON × × HBiJ <sub>4</sub> Желтый осадок PbCrO <sub>4</sub> Белый осадок PbSO <sub>4</sub>	Р. 17: Bi <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup>
13. Обнаружение меди (р. 16)	а) K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]  б) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Hg(SCN) <sub>4</sub> ]	Красно-бурый осадок Cu <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] Синие кристаллы Cu[Hg(SCN) <sub>4</sub> ]	—
14. Отделение меди (р. 16) Ос. 13 As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	6 н. HCL + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ос. 17: Cu <sub>2</sub> S + S	Р. 18: Cd <sup>2+</sup>
15. Обнаружение кадмия (р. 18)	а) K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]  б) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Hg(SCN) <sub>4</sub> ]  в) катион	Белый осадок K <sub>2</sub> Cd[Fe(CN) <sub>6</sub> ] Белый осадок Cd[Hg(SCN) <sub>4</sub> ] Розовый осадок	—

\* – см. п. 2 табл. 6 (растворы).

6. *Отделение олова и сурьмы.* Промытый осадок 9 растворяют в 15 каплях 6 н. соляной кислоты. Сульфиды олова и сурьмы растворяются (раствор 10), As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и HgS остаются в осадке 10.

7. *Отделение мышьяка от ртути.* Осадок 10 промывают водой, содержащей нитрат калия, и обрабатывают при перемешивании и слабom нагревании 12%-ным раствором карбоната аммония. Сульфид мышьяка растворяется (раствор 11), а сульфид ртути с серой остаются в осадке 11.

8. *Обнаружение ртути.* Осадок 11 промывают водой, содержащей хлорид аммония, и растворяют в смеси капли азотной и капли соляной концентрированных кислот. Смесь нагревают до разрушения царской водки, немного разбавляют водой и проводят реакции с иодидом калия и медной монетой.

9. *Обнаружение мышьяка.* Раствор 11 осторожно подкисляют 2 н. уксусной кислотой. Выпадение желтого осадка  $As_2S_3$  указывает на присутствие мышьяка. Осадок отделяют от раствора и обрабатывают при нагревании 1 – 2 каплями концентрированной азотной кислоты. К полученному раствору добавляют 4 – 5 капель молибденовой жидкости. В присутствии мышьяка при нагревании выпадает желтый осадок арсеномолибдата аммония. Можно открыть мышьяк и реакцией с магниезиальной смесью.

10. *Обнаружение сурьмы и олова* в растворе 8 проводится так же, как в I варианте (п. 10).

11. *Осаждение гидроокисей висмута и свинца.* Осадок 8 обрабатывают при нагревании 4 – 5 каплями 2 н. раствора азотной кислоты. К полученному раствору 15, содержащему катионы  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  и  $Pb^{2+}$  (частично), добавляют избыток раствора аммиака. Образуется осадок 16 гидроокисей висмута и свинца. В растворе 16 остаются аммиакаты меди и кадмия.

12. *Обнаружение висмута и свинца.* Осадок 11 промывают водой и растворяют в 2 н. растворе азотной кислоты. В полученном растворе 17 открывают  $Bi^{3+}$  реакциями со станнитом натрия, иодидом калия и оксихинолином. В этом же растворе проводят реакции обнаружения свинца с хроматом и серной кислотой.

13. *Обнаружение меди.* О присутствии ионов  $Cu^{2+}$  судят по синей окраске раствора 16. Для проверки в небольшой части раствора, подкисленной уксусной кислотой, проводят реакции с гексацианоферратом (II) калия и тетрароданомеркуриатом аммония.

14. *Обнаружение кадмия.* В отсутствие иона меди раствор 16 подкисляют соляной кислотой и открывают ион кадмия реакциями с гексацианоферратом (II) калия, кадмоном и тетрароданомеркуриатом аммония. Для отделения меди, мешающей открытию кадмия, раствор 16 подкисляют 6 н. раствором соляной кислоты и выпаривают почти до суха. К остатку добавляют 5 – 10 капель раствора тиосульфата натрия и кипятят в течение 5 – 6 минут. При этом выпадает черный осадок 17, состоящий из  $Cu_2S$  и серы. Ионы кадмия остаются в растворе 17, где их и обнаруживают соответствующими реакциями.

## § 15. Анализ смеси катионов всех аналитических групп

Анализируемое вещество может быть выдано в виде прозрачного раствора или раствора с осадком.

1. *Предварительные испытания.* Обязательны испытания на ион аммония и ионы железа (II) и (III). Кроме того, можно обнаружить дробным методом, как описано при анализе соответствующих групп, следующие катионы: мышьяк, ртуть (II), висмут, олово, хром, марганец, кобальт, барий и стронций с серной кислотой, кальций в сернокислом растворе (центрифугате).

2. *Осаждение хлоридов катионов V аналитической группы.* В пробирку помещают 2 капли концентрированной соляной кислоты и добавляют по каплям при перемешивании 25 капель исследуемого раствора со взмученным в нем осадком (если он есть). Осадок, содержащий хлориды катионов V аналитической группы, а также частично основные соли сурьмы и висмута, анализируют, как описано в § 14 (вариант I, п. 1 – 5).

3. *Осаждение сульфидов катионов IV аналитической группы.* В растворе 1 создают  $\text{pH} = 0,5$  по метиловому фиолетовому или добавлением к нейтрализованному раствору 2 н. раствора соляной кислоты в объеме, равном  $1/5$  общего объема раствора. В нагретый раствор пропускают сероводород. Осадок сульфидов IV группы анализируют по одному из выбранных вариантов (§ 14), используя для разделения на подгруппы полисульфид аммония или щелочной раствор сульфида натрия.

4. *Подготовка раствора для обнаружения катионов I – III аналитических групп.* Если в центрифугате, полученном после осаждения сульфидов IV аналитической группы сероводородом, не проводят немедленного осаждения сульфидов III аналитической группы, центрифугат следует освободить от избытка сероводорода выпариванием в тигле до объема примерно 20 капель. Выпавшую серу отделяют центрифугированием. Если осаждение сульфидов III аналитической группы проводят сразу же после отделения сульфидов IV группы, то операцию по освобождению от сероводорода опускают.

5. *Осаждение сульфидов и гидроокисей катионов III аналитической группы.* Если к 1 – 2 каплям раствора 2 добавить 1 – 2 капли раствора аммиака, то в присутствии катионов III аналитической группы образуется осадок сульфидов и гидроокисей. Тогда ко всему раствору 2

добавляют раствор аммиака до щелочной реакции и раствор сульфида аммония, избегая большого избытка последнего, так как возможно образование золя сульфида никеля. Добавление хлорида аммония необязательно, поскольку соли аммония образуются при нейтрализации солянокислого раствора 2 аммиаком. Осадок 3 растворяют в 2 н. растворе азотной кислоты с добавлением 2 – 3 капель раствора перекиси водорода и анализируют по щелочно-пероксидному или аммиачному варианту, как описано в § 8.

6. *Осаждение карбонатов катионов II аналитической группы.* Раствор 3, содержащий катионы II и I аналитических групп, немедленно после отделения сульфидов и гидроокисей III группы подкисляют 2 н. раствором уксусной кислоты и кипятят до полного удаления сероводорода. К полученному раствору добавляют раствор аммиака до щелочной реакции (добавление хлорида аммония излишне) и при нагревании – карбонат аммония до полного осаждения. Осадок 4 карбонатов катионов II аналитической группы промывают водой и обрабатывают 2 н. раствором уксусной кислоты. Раствор анализируют по выбранному варианту, как описано в § 5.

7. *Анализ катионов I аналитической группы в растворе 4* проводят, как описано в варианте I анализа смеси катионов I и II аналитических групп (§ 5).

В табл. 7 приводится общая схема разделения смеси катионов пяти аналитических групп.

Таблица 7

**Общая схема разделения смеси катионов пяти аналитических групп**

Операция	Реактив	Катионы V – I аналитических групп	
Осаждение хлоридов V аналитической группы	HCl	Ос. 1: AgCl, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub> , частично BiOCl, SbOCl (анализ см. в § 14)	Р. 1: катионы IV – I групп (частично Pb <sup>2+</sup> )

Операция	Реактив	Катионы V – I аналитических групп			
Осаждение сульфидов IV аналитической группы	$H_2S$ (pH = 0,5)		Ос. 2: суль- фиды IV группы, частично $PbS + S$ (анализ см. в § 14)	Р. 2: катионы III – I групп	
Осаждение сульфидов и гидроокисей катионов III группы	$NH_4OH +$ $+(NH_4)_2S$			Ос. 3: суль- фиды и гидро- окиси катионов III гр. (анализ см. в § 8)	Р. 3: катионы II – I групп
Осаждение карбонатов катионов II аналитической группы	$NH_4OH +$ $+(NH_4)_2CO_3$			Ос. 4: карбо- наты ка- тионов II аналити- ческой группы (анализ см. в § 5)	Р. 4: ка- тионы I аналити- ческой группы (анализ см. в § 5)

## Глава II. АНАЛИЗ АНИОНОВ

Анионы, обнаружение которых входит в программу лабораторного практикума, делят на две аналитические группы [1].

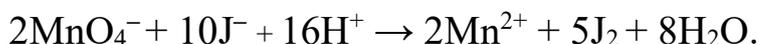
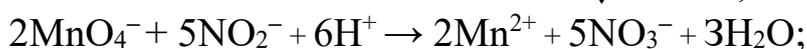
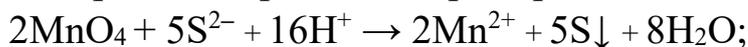
К I группе относятся анионы, бариевые соли которых растворимы в воде:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ .

Ко II группе относятся анионы, бариевые соли которых малорастворимы в воде:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ .

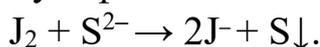
### § 16. Общие реакции анионов I аналитической группы

*Действие хлорида бария.* Анионы I группы при действии  $\text{BaCl}_2$  в нейтральной или слабокислой среде не образуют осадков.

*Действие перманганата калия.*  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде реагирует с нитритом, сульфидом, иодидом, бромидом и при высокой кислотности раствора – с хлоридом, например:

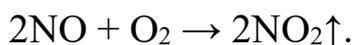


*Действие иода.* Раствор иода в кислой среде обесцвечивается лишь сульфид-ионами

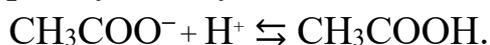


*Действие дифениламина.* Дифениламин в сернокислой среде окисляется нитрит- и нитрат-ионами с появлением темно-синей окраски.

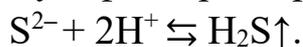
*Действие разбавленной соляной или серной кислоты.* Разбавленная кислота не вызывает видимых изменений в растворах, содержащих ионы хлорида, бромиды, иодида и нитрата. Нитриты при взаимодействии с разбавленной кислотой выделяют бурый газ – двуокись азота



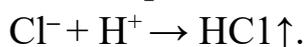
Ацетаты выделяют уксусную кислоту, обнаруживаемую по характерному запаху,



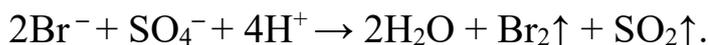
Сульфиды реагируют с образованием сероводорода



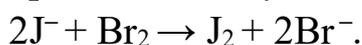
*Действие концентрированной серной кислоты.* При действии концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на растворы хлоридов выделяется бесцветный газ – хлористый водород



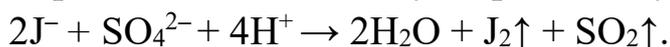
Он образует «дым» в присутствии аммиака и, кроме того, может быть обнаружен по покраснению влажной синей лакмусовой бумажки. Из растворов бромидов выделяется бром, серная кислота восстанавливается до  $\text{SO}_2$



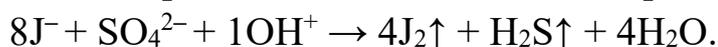
Бром можно обнаружить по бурому цвету паров и посинению влажной бумажки, пропитанной растворами иодида калия и крахмала (иодокрахмальной бумажки),



Иодиды окисляются с выделением фиолетовых паров свободного иода, окрашивающего влажную крахмальную бумажку в синий цвет,



При высоких концентрациях иодида реакция с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сопровождается выделением сероводорода

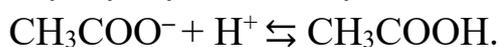


Нитриты взаимодействуют с концентрированной серной кислотой так же, как с разбавленной – с выделением бурых паров двуокиси азота.

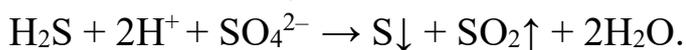
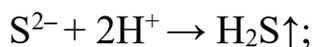
При действии концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на растворы нитратов постепенно образуется двуокись азота



Растворы ацетатов при действии концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выделяют уксусную кислоту, обладающую характерным запахом,



Сульфиды разлагаются с образованием  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  и элементарной серы

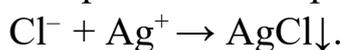


*Действие нитрата серебра.* При действии нитрата серебра в нейтральной среде образуются осадки:  $\text{AgCl}$  – белый,  $\text{AgBr}$  – желтоватый,  $\text{AgI}$  – желтый,  $\text{Ag}_2\text{S}$  – черный, нерастворимые в азотной кислоте.

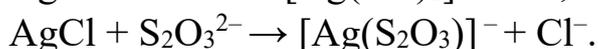
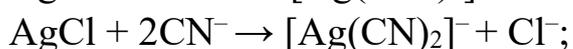
## § 17. Частные реакции анионов I аналитической группы

### РЕАКЦИИ ХЛОРИД-ИОНА

*Реакция с нитратом серебра.* К 2 – 3 каплям исследуемого азотнокислого раствора добавляют 2 – 3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . В присутствии хлорид-ионов образуется белый творожистый осадок



Реакции мешают  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{S}^{2-}$ . Осадок  $\text{AgCl}$  нерастворим в минеральных кислотах, но растворим в аммиаке, цианиде калия и тиосульфате натрия



В отличие от бромида серебра, похожего на  $\text{AgCl}$  внешне, последний растворяется в концентрированном растворе карбоната аммония. Гидролизуясь, карбонат аммония создает небольшую концентрацию гидроксида аммония, достаточную для растворения хлорида серебра. Для растворения нельзя пользоваться групповым реактивом II аналитической группы катионов, так как он содержит в довольно большой концентрации гидроокись аммония, растворяющую наряду с хлоридом и бромид серебра.

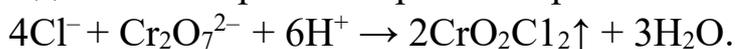
Часть раствора, полученного при обработке  $\text{AgCl}$  карбонатом аммония, подкисляют 2 н. азотной кислотой, аммиачный комплекс серебра разрушается и вновь появляется осадок хлорида серебра



К другой части раствора добавляют несколько капель раствора бромида калия. Концентрация ионов серебра вследствие диссоциации комплексного иона оказывается достаточно высокой, чтобы было превышено произведение растворимости бромида серебра, поэтому при добавлении бромида калия выпадает желтоватый осадок



*Реакция с бихроматом калия.* В пробирку помещают 2 – 3 капли исследуемого раствора, несколько кристаллов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и 3 – 4 капли концентрированной серной кислоты. При нагревании образуется летучее соединение – хрома-хлористый хромил

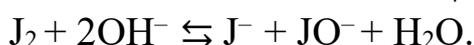
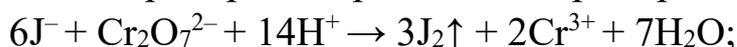


В пары помещают, не касаясь пробирки, фильтровальную бумажку, смоченную 2 н. раствором NaOH. Хлористый хромил поглощается раствором щелочи и подвергается гидролизу



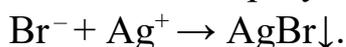
На бумажке образуется желтое пятно, синее при добавлении бензидина.

Ионы иодида и бромида реагируют с бихроматом, выделяются иод или бром, но в щелочной среде они обесцвечиваются вследствие реакции диспропорционирования, например:



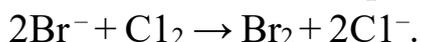
## РЕАКЦИИ БРОМИД-ИОНА

*Реакция с нитратом серебра.* К 2 – 3 каплям исследуемого азотнокислого раствора добавляют 2 – 3 капли раствора AgNO<sub>3</sub>. В присутствии ионов Br<sup>-</sup> образуется светло-желтый осадок

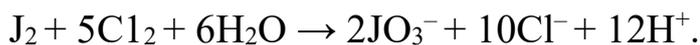


Бромид серебра, в отличие от хлорида серебра, нерастворим в карбонате аммония, но подобно ему растворяется в концентрированных растворах NH<sub>3</sub>, KCN и Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

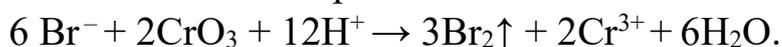
*Реакция с хлорной водой.* 2 – 3 капли исследуемого раствора (pH < 7) помещают в пробирку, добавляют к ним 0,5 мл бензола, 3 – 4 капли хлорной воды и энергично встряхивают. В присутствии ионов Br<sup>-</sup> слой бензола окрашивается в желтый цвет



Реакции мешают ионы иодида, окисляющиеся до иода, который окрашивает бензольный слой в розово-фиолетовый цвет. В этом случае добавление хлорной воды продолжают до обесцвечивания иода, окисляющегося до ионов иодата JO<sub>3</sub><sup>-</sup>,



*Реакция с фуксинсернистой кислотой.* 2 – 3 капли анализируемого раствора помещают на часовое стекло и добавляют 5 капель 25%-ного водного раствора хромового ангидрида. При этом уже на холоду происходит окисление бромидов

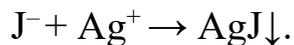


На внутреннюю поверхность другого часового стекла прикрепляют фильтровальную бумажку, смоченную фуксинсернистой кислотой (т. е. раствором фуксина, обесцвеченным гидросульфитом натрия  $\text{NaHSO}_3$  в присутствии соляной кислоты). Первое стекло накрывают вторым. Постепенное появление сине-фиолетового окрашивания вследствие взаимодействия паров брома с фуксинсернистой кислотой свидетельствует о присутствии бромида.

При комнатной температуре иодид и хлорид реакции не мешают, но уже при небольшом нагревании в присутствии хлорида образуется хлористый хромил  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , также окрашивающий фуксинсернистую кислоту. В отсутствие хлорида можно нагревать реакционную смесь, что значительно ускоряет реакцию. Без нагревания окончательный вывод можно сделать лишь через 10 – 15 минут.

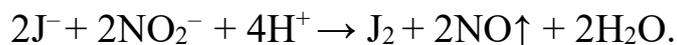
## РЕАКЦИИ ИОДИД-ИОНА

*Реакция с нитратом серебра.* К 23 каплям исследуемого азотно-кислого раствора добавляют 2 – 3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . В присутствии  $\text{J}^-$ -ионов образуется желтый осадок.



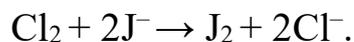
Иодид серебра в отличие от хлорида и бромида не растворяется в аммиаке.

*Реакция с нитритом калия.* К 1 – 2 каплям раствора добавляют столько же раствора нитрита калия, подкисляют 2 н. серной кислотой и добавляют 1 – 2 капли раствора крахмала. Реакция иодида с нитритом протекает только в кислой среде



Выделение иода обнаруживают по посинению крахмала или по окрашиванию предварительно добавленного бензола в фиолетовый цвет. Хлорид- и бромид-ионы нитритом не окисляются.

*Реакция с хлорной водой.* К 2 – 3 каплям исследуемого раствора добавляют 0,5 мл бензола и 2 – 3 капли хлорной воды, полученную смесь энергично встряхивают. Хлор окисляет иодид до иода, окрашивающего бензольный слой в розово-фиолетовый цвет,



## РЕАКЦИИ НИТРИТ-ИОНА

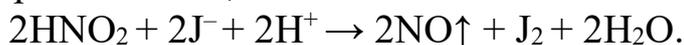
*Реакция с реактивом Грисса – Илосвая.* Реактив Грисса – Илосвая представляет собой смесь растворов сульфаниловой кислоты и  $\alpha$ -нафтиламина. Реакция с нитритом основана на образовании в кислой среде диазосоединений из азотистой кислоты и ароматического амина. Получаемые диазосоединения при сочетании с другим ароматическим амином образуют азосоединения, отличающиеся интенсивной окраской.

2 – 3 капли испытуемого раствора подкисляют 1 – 2 каплями уксусной кислоты (проба на лакмус), затем добавляют по 2 капли растворов сульфаниловой кислоты и  $\alpha$ -нафтиламина. В присутствии нитрит-иона появляется красное или красно-бурое окрашивание (иногда лишь через некоторое время).

Реакция очень чувствительна и дает возможность обнаруживать даже окислы азота из воздуха лаборатории. Поэтому следует оценивать интенсивность окраски. Так, если раствор окрашивается лишь в слабо-розовый цвет, имеются следы нитрит-иона.

Нитрат реакции не мешает.

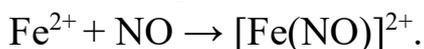
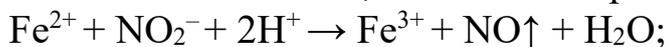
*Реакция с иодидом калия.* На фильтровальную бумагу, пропитанную крахмальным раствором, наносят последовательно по капле 2 н. уксусной кислоты, исследуемого раствора и раствора иодида калия. В присутствии нитрита появляется синее окрашивание, вызванное элементарным иодом,



Реакции мешают ионы, окисляющие иодид, и восстановители:  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ . Нитрат реакции не мешает.

*Реакция с бензидином.* К 2 каплям испытуемого раствора добавляют 2 н. уксусную кислоту до кислой реакции и 1 каплю бензидина. В присутствии нитрит-иона смесь окрашивается в бурый цвет. Эта реакция очень чувствительна, ей не мешает ни один из анионов I и II аналитических групп. Бурое окрашивание бензидина может быть вызвано присутствием других окислителей.

*Реакция «бурого кольца».* К 2 – 3 каплям исследуемого раствора в пробирке добавляют кристаллик сульфата железа (II) и осторожно по стенке – разбавленный раствор уксусной кислоты. В присутствии нитрит-иона появляется бурое окрашивание, вызванное образованием комплексного соединения, в состав которого входит окись азота,

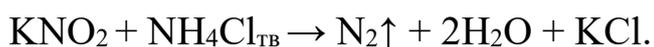


Образующееся комплексное соединение быстро разлагается, особенно при нагревании, поэтому реакцию лучше проводить на холоду. Реакции мешают иодид, бромид, тиосульфат и сульфит. Нитрат тоже дает эту реакцию, однако только в среде концентрированной серной кислоты.

### УДАЛЕНИЕ НИТРИТ-ИОНА

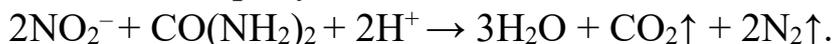
Если нитрит-ион обнаружен, его необходимо удалить, так как в его присутствии практически невозможно обнаружить присутствие нитрат-иона. Удалить его можно различными способами.

*Нагревание с хлоридом аммония.* К нескольким каплям раствора в фарфоровом тигле добавляют твердый хлорид аммония, полученную смесь осторожно выпаривают досуха, не нагревая сухого остатка, иначе произойдет разложение нитрата. При выпаривании с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  нитрит восстанавливается



Смесь растворяют в воде и проводят реакцию с бензидином или реактивом Грисса – Илосвая. В случае неполного удаления нитрита раствор повторно обрабатывают хлоридом аммония и выпаривают. Когда будет достигнута полнота удаления нитрита, в растворе открывают нитрат.

*Реакция с мочевиной.* В 4 каплях раствора растворяют около 0,1 г мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , полученный раствор по каплям добавляют к 2 – 4 каплям 2 н. серной кислоты. Мочевина действует на нитрит в кислой среде подобно хлориду аммония



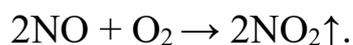
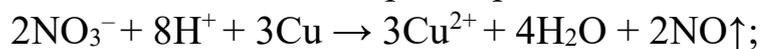
Смесь нагревают несколько минут на водяной бане и испытывают полноту удаления нитрита реакцией с бензидином.

### РЕАКЦИИ НИТРАТ-ИОНА

*Реакция «бурого кольца».* К 2 – 3 каплям раствора добавляют кристаллик сульфата железа (II) и осторожно по стенке приливают несколько капель концентрированной серной кислоты. Когда кислота стечет в раствор, наклонив пробирку, наблюдают бурое окрашивание на границе исследуемого раствора и серной кислоты, особенно хорошо заметное на белом фоне.

Реакции мешают  $\text{NO}_2^-$ , дающий эту реакцию (см. п. «Удаление нитрит-иона»), а также иодид, бромид-, тиосульфат- и сульфит-ионы.

*Реакция с медью и серной кислотой.* К 2 – 3 каплям раствора добавляют несколько капель концентрированной серной кислоты и кусочек металлической меди. При нагревании выделяется бурый газ  $\text{NO}_2$



Нитрит-ион также дает эту реакцию.

*Восстановление до нитрита.* Несколько капель раствора подкисляют 2 н. уксусной кислотой и добавляют металлический цинк



Образовавшийся нитрит открывают характерными для него реакциями.

*Реакция восстановления до аммиака.* К 3 – 4 каплям исследуемого раствора в пробирке добавляют цинковый или алюминиевый порошок и большой избыток едкого натра. В присутствии нитрат-ионов образуется аммиак

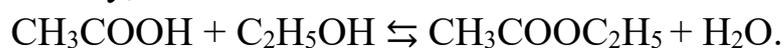


Выделяющийся аммиак обнаруживают по посинению красной лакмусовой бумажки и по запаху.

## РЕАКЦИИ АЦЕТАТ-ИОНА

*Реакция с серной кислотой.* При приливании к раствору, содержащему ацетат концентрированной серной кислоты, выделяется свободная уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , которая может быть обнаружена при нагревании по характерному запаху.

*Образование этилацетата.* К нескольким каплям раствора или крупинкам твердой соли приливают по 3 – 4 капли концентрированной серной кислоты и этилового спирта. Смесь нагревают 1 – 2 минуты на водяной бане. Уксусная кислота при действии этилового спирта в присутствии серной кислоты образует этилацетат, узнаваемый по приятному запаху,



Рекомендуется параллельно провести холостой опыт.

*Реакция с солями железа (III).* К исследуемому нейтральному раствору добавляют немного соли железа (III). В присутствии ацетата

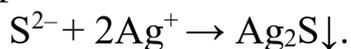
появляется чайно-красное окрашивание вследствие образования  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ . При кипячении из такого раствора выпадает осадок основной соли



Раствор должен быть нейтральным, иначе в щелочной среде выпадает осадок гидроокиси железа. Реакции мешают анионы, осаждающие ион железа (III): карбонат, сульфит, фосфат, сульфид, а также иодид, окисляемый железом (III) до элементарного иода, окрашивающего раствор в красно-бурый цвет.

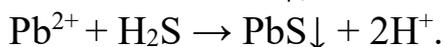
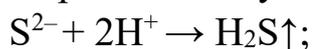
### РЕАКЦИИ СУЛЬФИД-ИОНА

*Реакция с нитратом серебра.* К 3 – 4 каплям исследуемого раствора добавляют 2 капли раствора нитрата серебра. В присутствии сульфид-иона мгновенно образуется черный осадок сульфида серебра

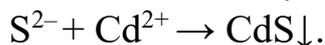


Медленное почернение осадка может служить признаком присутствия тиосульфат-иона.

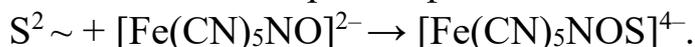
*Реакция с разбавленной соляной кислотой.* К 3 – 4 каплям исследуемого раствора добавляют 3 капли 2 н. соляной кислоты, отверстие пробирки закрывают бумажкой, смоченной солью свинца, и раствор нагревают. В присутствии сульфида выделяется сероводород, обнаруживаемый по характерному запаху или по почернению бумажки вследствие образования сульфида свинца,



*Реакция с солями кадмия.* При добавлении к 2 – 3 каплям исследуемого раствора 2 капель раствора хлорида или нитрата кадмия выпадает желтый осадок сульфида кадмия



*Реакция с нитропруссидом натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ .* К капле исследуемого раствора добавляют по капле растворов щелочи и нитропрусида натрия. Сульфид дает с нитропруссидом при  $\text{pH} > 7$  комплексное соединение красно-фиолетового цвета



## § 18. Анализ смеси анионов I аналитической группы

### I. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

*Определение pH раствора.* Каплю исследуемого раствора помещают на универсальную лакмусовую бумажку и определяют pH, как указано во введении.

Кислая среда указывает на присутствие в пробе кислот, которые даны для анализа или получились вследствие гидролиза солей, образованных катионами слабых оснований и анионами сильных кислот. При  $\text{pH} = 1 - 2$  исключается присутствие  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{S}^{2-}$ , образующих в кислой среде летучие соединения. Кроме того, исключается совместное присутствие окислителей и восстановителей, например  $\text{J}^-$  и  $\text{NO}_2^-$ .

*Действие перманганата калия.* 2 капли исследуемого раствора подкисляют 2 н. серной кислотой и добавляют по каплям раствор перманганата калия. Обесцвечивание перманганата служит признаком присутствия восстановителей:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Br}^-$  или  $\text{Cl}^-$ .

*Действие иода.* 2 капли исследуемого раствора подкисляют уксусной кислотой и добавляют к нему по каплям раствор иода. Обесцвечивание иода указывает на возможное присутствие сульфид-иона.

*Действие дифениламина.* В пробирку помещают 3 – 4 капли раствора дифениламина  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  в концентрированной серной кислоте и 1 каплю исследуемого раствора. Появление темно-синей окраски служит доказательством присутствия окислителей: нитрит- и нитрат-ионов.

*Действие разбавленной серной кислоты.* 3 – 4 капли исследуемого раствора подкисляют 2 н. раствором серной кислоты и нагревают. Выделение газов  $\text{NO}_2$  или  $\text{H}_2\text{S}$  указывает на присутствие анионов  $\text{NO}_2^-$  или  $\text{S}^{2-}$ .

*Действие концентрированной серной кислоты.* 3 – 4 капли раствора или небольшую порцию сухого испытуемого вещества обрабатывают несколькими каплями концентрированной серной кислоты. Происходящие явления наблюдают вначале на холоду, затем при нагревании.

Выделение  $\text{H}_2\text{S}$ , вызывающего почернение бумажки, смоченной солью свинца, указывает на присутствие сульфид-иона.

Выделение  $\text{HCl}$  – бесцветного газа с резким запахом, вызывающего образование белого налета на внесенной в пары палочке, смоченной  $\text{AgNO}_3$ , – указывает на вероятность присутствия хлорид-иона.

Острый запах уксуса указывает на присутствие ацетат-иона.

Выделяющийся красно-бурый газ может быть бромом, образующимся из бромидов, или двуокисью азота, образующейся из нитритов и нитратов.

Фиолетовые пары иода, окрашивающие влажную крахмальную бумажку в синий цвет, указывают на присутствие иодид-иона.

*Действие нитрата серебра.* 2 – 3 капли исследуемого раствора подкисляют азотной кислотой и добавляют 1 – 2 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . Образование осадка указывает на присутствие анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  или  $\text{S}^{2-}$ , причем белые осадки свидетельствуют об отсутствии  $\text{I}^-$  и  $\text{S}^{2-}$ .

## II. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

1. *Обнаружение сульфид-ионов.* В отдельных порциях исходного раствора проводят реакции на сульфид-ион с нитратом серебра, нитратом кадмия и нитропруссидом натрия.

2. *Отделение сульфид-ионов.* К исследуемому раствору добавляют раствор нитрата никеля или кадмия. В присутствии сульфид-ионов образуется черный осадок 1 сульфида никеля или желтый – сульфида кадмия.

3. *Осаждение галогенидов серебра.* Раствор 1, полученный после отделения сульфида никеля или кадмия, подкисляют азотной кислотой и добавляют к нему раствор нитрата серебра до полного осаждения. Осадок 2, который может содержать  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$ , исследуют по п. 4; раствор 2 не анализируют.

4. *Анализ осадка галогенидов серебра.* Осадок 2 после центрифугирования промывают водой и обрабатывают 12%-ным раствором карбоната аммония. Для растворения нельзя пользоваться групповым реактивом II аналитической группы катионов, содержащим гидроокись аммония, так как он растворяет наряду с хлоридом и бромидом серебра.

Часть центрифугата, полученного при обработке осадка карбонатом аммония, подкисляют 2 н.  $\text{HNO}_3$ ; аммиачный комплекс серебра

разрушается и вновь появляется осадок хлорида серебра. К другой части центрифугата добавляют несколько капель раствора иодида калия; образование желтоватого осадка  $\text{AgI}$  указывает на присутствие хлорида в осадке 2.

Если хлорид обнаружен, осадок галогенидов серебра промывают карбонатом аммония до тех пор, пока подкисление промывного раствора азотной кислотой не перестанет вызывать помутнение.

Остаток, содержащий бромид и иодид серебра, промывают концентрированным раствором аммиака; бромид серебра растворяется. Признак присутствия бромида – помутнение аммиачного раствора при подкислении 2 н. азотной кислотой, а также образование желтого осадка иодида серебра при добавлении раствора иодида калия. Промывание аммиаком продолжают до полного отделения бромида серебра.

Осадок иодида серебра, не растворившийся в аммиаке, обрабатывают на холоду в течение 5 – 10 минут цинковой пылью и 2 н. серной кислотой, периодически перемешивая содержимое пробирки,



Смесь центрифугируют и в растворе проводят реакцию обнаружения иодида с хлорной водой.

5. *Обнаружение бромид- и иодид-ионов в исходном растворе.* Реакция с хлорной водой позволяет обнаружить бромид- и иодид-ионы при совместном присутствии. К 1 – 2 каплям исходного раствора добавляют несколько капель бензола, 2 – 3 капли хлорной воды, полученную смесь энергично встряхивают. Окрашивание бензольного слоя в розово-фиолетовый цвет указывает на присутствие иодид-иона. Чтобы обнаружить бромид-ион, продолжают добавление хлорной воды до обесцвечивания иода, окисляющегося до бесцветного иодат-иона; после этого становится заметной оранжевая окраска брома в бензольном слое.

В исходном растворе можно также обнаружить иодид-ион реакцией с нитритом калия и бромид-ион – реакцией с фуксинсернистой кислотой.

6. *Обнаружение нитрит-иона.* В отдельных порциях исходного раствора обнаруживают нитрит-ион реакциями с иодидом калия, реактивом Грисса – Илосвая, бензидином и реакцией «бурого кольца».

7. *Удаление нитрит-иона.* К нескольким каплям исследуемого раствора в фарфоровом тигле добавляют несколько кристалликов хлорида аммония, полученный раствор нагревают 8 – 10 минут. Полноту удаления нитрит-ионов проверяют реакцией с бензидином.

8. *Обнаружение нитрат-иона.* В растворе после удаления нитрит-ионов или в исходном растворе, если нитрит-ионы не были обнаружены, открывают  $\text{NO}_3^-$  реакциями «бурого кольца», с медью и серной кислотой, восстановлением цинком в уксуснокислой среде до нитрита или в щелочной среде – до аммиака.

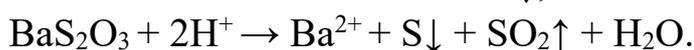
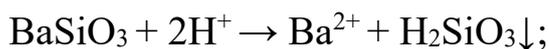
Следует иметь в виду, что если в исследуемом растворе обнаружен нитрит, то вследствие его легкой окисляемости в растворе всегда будет присутствовать небольшое количество нитрата. Кроме того, и нагреванием с хлоридом аммония, и реакцией с мочевиной трудно добиться полного удаления нитрита. Поэтому с высокой вероятностью можно обнаружить лишь большие количества нитрата в присутствии малых количеств нитрита. Это открытие лучше проводить сравнительно мало-чувствительной реакцией на нитрат с медью и серной кислотой.

9. *Обнаружение ацетат-иона.* Ацетат-ион открывают в исходном растворе по выделению уксусной кислоты при действии концентрированной серной кислоты, по образованию этилацетата и в отсутствие иодид-ионов реакцией с хлоридом железа (III).

### § 19. Общие реакции анионов II аналитической группы:



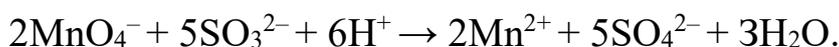
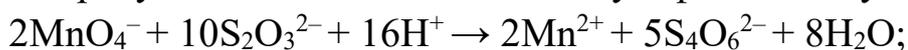
*Действие хлорида бария.* Хлорид бария в нейтральном или слабощелочном растворе ( $\text{pH} = 7 - 9$ ) является групповым реактивом II аналитической группы анионов. Все анионы этой группы образуют с катионом бария малорастворимые в воде осадки белого цвета:  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_3$ ,  $\text{BaS}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{BaSiO}_3$ ,  $\text{BaF}_2$  (осадок  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  выпадает лишь из концентрированных растворов). Все бариевые соли, кроме  $\text{BaSO}_4$ , растворяются в уксусной и минеральных кислотах. При действии кислот на  $\text{BaSiO}_3$  образуется аморфный осадок кремниевой кислоты, а  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  под действием кислот образует осадок свободной серы с одновременным выделением  $\text{SO}_2$



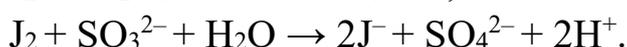
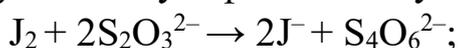
*Действие нитрата серебра.* Все анионы II группы, кроме  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{F}^-$ , образуют в нейтральном и слабокислом растворе осадки:  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  – белые,  $\text{Ag}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  – желтые,  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – белый, постепенно темнеющий с образованием  $\text{Ag}_2\text{S}$



*Действие перманганата калия.*  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде обесцвечивается в присутствии восстановителей – сульфит- и тиосульфат-ионов



*Действие иода.* Раствор иода в кислой среде обесцвечивается в присутствии сульфит- и тиосульфат-ионов

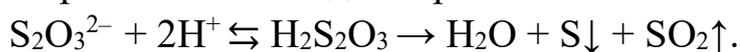


*Действие серной кислоты.* Добавление разбавленного раствора серной кислоты не вызывает видимых изменений в растворах, содержащих сульфат-, фосфат- и фторид-ионы.

Сульфиты при взаимодействии с серной кислотой образуют сернистую кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , которая разлагается с выделением двуокиси серы,



Тиосульфаты реагируют с серной кислотой с выделением двуокиси серы и белого осадка серы



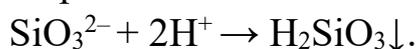
Параллельно может протекать реакция с образованием сероводорода



Карбонаты при действии серной кислоты выделяют газ – двуокись углерода



Силикаты при действии серной кислоты образуют студенистый осадок кремниевой кислоты

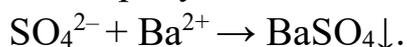


Концентрированная серная кислота действует аналогично разбавленной.

## § 20. Частные реакции анионов II аналитической группы

### РЕАКЦИИ СУЛЬФАТ-ИОНА

*Реакция с хлоридом бария.* 2 капли раствора подкисляют каплей 6 н. раствора соляной кислоты. Если при этом выделяется осадок серы (в случае присутствия иона тиосульфата или смеси сульфита и сульфида), его отделяют центрифугированием. Быстрое помутнение раствора при добавлении капли раствора хлорида бария служит доказательством присутствия ионов сульфата



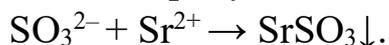
Медленное помутнение может быть вызвано разложением остатка тиосульфата или постепенным окислением сульфита до сульфата.

*Реакция изоморфного осаждения перманганата.* К 2 – 3 каплям исследуемого раствора добавляют 1 каплю 2 н. уксусной или соляной кислоты, 1 каплю раствора перманганата калия и в последнюю очередь – 1 каплю раствора хлорида бария. Избыток перманганата восстанавливают действием перекиси водорода. При этом раствор обесцвечивается, а осадок остается розовым, так как перманганат находится внутри кристаллов сульфата бария и с перекисью не реагирует.

Обе реакции специфичны для сульфата.

### РЕАКЦИИ СУЛЬФИТ-ИОНА

*Реакция с хлоридом стронция.* К 3 каплям исследуемого раствора (рН = 7 – 9) добавляют 3 – 4 капли раствора хлорида стронция. При нагревании в присутствии сульфита образуется белый осадок



Осадок растворим в минеральных кислотах, в отличие от сульфата стронция. Тиосульфат осадка не образует. Реакции мешают сульфат-, фосфат-, карбонат- и силикат-ионы.

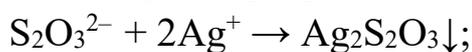
*Реакция с нитропруссидом натрия.* Сульфит-ионы с нитропруссидом натрия образуют соединение красного цвета. Реакция становится более чувствительной в присутствии  $\text{Zn}^{2+}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . В пробирке смешивают по 2 капли растворов  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и нитропрусида натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ; образуется осадок  $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

К осадку добавляют 1 – 2 капли анализируемого нейтрального раствора. В присутствии сульфита осадок окрашивается в красный цвет. Тиосульфат реакции не мешает, сульфид мешает, хотя и реагирует с нитропруссидом только в щелочной среде. Сульфит в щелочной среде окрашивания с нитропруссидом не дает, поэтому раствор слегка подкисляют до нейтральной среды разбавленной уксусной кислотой.

*Обесцвечивание фуксина.* К 1 капле раствора фуксина добавляют 1 – 2 капли исследуемого нейтрального раствора. В присутствии сульфита фуксин обесцвечивается. Реакции мешает сульфид-ион, тоже обесцвечивающий этот краситель.

## РЕАКЦИИ ТИОСУЛЬФАТ-ИОНА

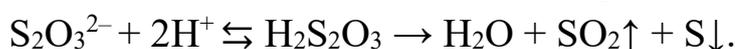
*Реакция с нитратом серебра.* Эта реакция наиболее чувствительная и надежная для обнаружения тиосульфата. К 2 – 3 каплям исследуемого раствора добавляют 5 – 6 капель раствора нитрата серебра. Первоначально образующийся белый тиосульфат серебра постепенно становится желтым, затем оранжевым, бурым и, наконец, черным, превращаясь в сульфид серебра,



Нитрат серебра следует добавлять в избытке, поскольку, если ионов серебра мало, они могут образовать с тиосульфатом растворимые комплексные соединения  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ .

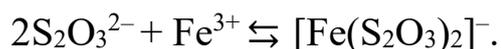
Проведению реакции мешают галогенид-ионы, в присутствии которых выпадают осадки соответствующих галогенидов серебра и результат реакции с тиосульфатом становится менее отчетливым. Влияние всех остальных анионов, образующих с ионами серебра малорастворимые соединения, можно устранить подкислением раствора разбавленной азотной кислотой.

*Реакция с разбавленными кислотами.* При подкислении исследуемого раствора 2 н. серной или соляной кислотой происходит помутнение, вызванное выделением осадка серы,

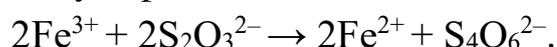


Помутнение идет быстрее при нагревании. Реакция специфична для аниона тиосульфата. Мешать ей могут катионы, образующие осадки с добавляемой кислотой.

*Реакция с хлоридом железа (III).* К 2 – 3 каплям исследуемого раствора добавляют 1 каплю раствора хлорида железа (III). Мгновенно появляется темно-фиолетовое окрашивание вследствие образования комплексных ионов



Окраска постепенно исчезает, так как железо (III) восстанавливается тиосульфатом, окисляющимся до тетрагидратата,



Реакцию проводят в слабокислой среде ( $\text{pH} = 4 - 5$ ). Если провести эту реакцию, добавив предварительно к исследуемому раствору каплю соли меди, то фиолетовое окрашивание при добавлении хлорида железа или вообще не успеет появиться, или мгновенно исчезнет, так как ионы меди каталитически ускоряют эту реакцию окисления-восстановления. Реакции мешают:

- а) анионы, восстанавливающие железо (III), например  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{NO}_2^-$ ;
- б) анионы, образующие с ионами железа малорастворимые соединения, например  $\text{PO}_4^{3-}$ ;
- в) анионы, связывающие ионы железа (III) в комплексные соединения:  $\text{F}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

## РЕАКЦИИ КАРБОНАТ-ИОНА

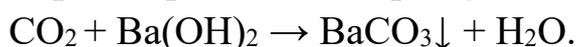
Обнаружение карбонат-иона основано на том, что в кислой среде карбонат переходит в слабый электролит – угольную кислоту, разлагающуюся с выделением углекислого газа,



Выделение углекислого газа обнаруживают следующими способами:

- а) в пробирку помещают 3 – 4 капли исследуемого раствора и 2 капли 2 н. раствора серной кислоты. При легком встряхивании пробирки на ее стенках видны пузырьки углекислого газа;

б) собирают прибор, состоящий из небольшой бутылочки или пробирки, в горле которой с помощью пробки закреплен капилляр. В капилляр набирают известковой или баритовой воды. Несколько капель исследуемого раствора или небольшое количество сухого вещества помещают в бутылочку или пробирку, приливают 2 н. раствора серной кислоты и быстро закрывают пробкой. При взаимодействии выделяющейся двуокиси углерода с известковой или баритовой водой происходит образование малорастворимых карбонатов кальция или бария и растворы в капилляре мутнеют



Следует иметь в виду, что избыток двуокиси углерода постепенно приводит к превращению карбонатов в бикарбонаты, растворимые в воде,



в) 2 – 3 капли исходного раствора или крупинку твердого вещества обрабатывают при перемешивании раствором ацетата свинца до полноты осаждения карбоната свинца. Смесь центрифугируют и часть раствора сливают, оставляя в пробирке над осадком слой толщиной в полсантиметра. Осторожно по стенке добавляют несколько капель 2 н. азотной кислоты и наблюдают образование пузырьков двуокиси углерода, выделяющихся из растворяющегося осадка.

Реакции выделения углекислого газа мешают сульфит- и тиосульфат-ионы, реагирующие с кислотой с образованием газа – двуокиси серы, а также нитрит-ион, в присутствии которого образуется окись азота. Эти ионы окисляют перманганатом калия, добавляя его раствор перед добавлением кислоты по каплям до появления розового окрашивания; затем обнаруживают карбонат-ион, как описано выше.

## РЕАКЦИИ ФОСФАТ-ИОНА

*Реакция с магниезальной смесью.* В случае присутствия карбонат-иона 1 – 2 капли исследуемого раствора подкисляют 2 н. азотной или соляной кислотой и нагревают до удаления двуокиси углерода. В случае отсутствия карбонат-иона эту операцию опускают и к 1 – 2 каплям раствора добавляют 1 – 2 капли магниезальной смеси, состоящей из

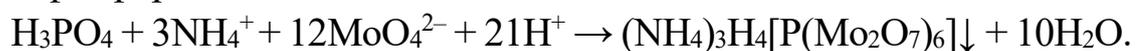
растворов хлорида магния, хлорида аммония и гидроокиси аммония. Реакцию проводят при рН около 9. Если среда остается кислой при добавлении магнезиальной смеси, добавляют еще гидроокись аммония. В присутствии фосфат-иона выпадает белый кристаллический осадок



Каплю раствора с осадком помещают на предметное стекло и исследуют под микроскопом. Кристаллы  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  имеют вид дендритов, ножниц или звездочек.

Реакции мешают арсенат, образующий аналогичный осадок, силикат и фторид.

*Реакция с молибдатом аммония.* Для удаления хлорида, мешающего реакции, несколько капель исследуемого раствора помещают в тигель или фарфоровую чашку, добавляют 2 – 3 капли концентрированной азотной кислоты и выпаривают досуха. В отсутствие хлорида выпаривание не проводят. К сухому остатку или 2 – 3 каплям исходного раствора добавляют 9 – 10 капель молибденовой жидкости, состоящей из молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , концентрированной азотной кислоты и нитрата аммония, повышающего чувствительность реакции. В присутствии фосфата уже на холоду постепенно появляется желтый осадок фосфоромолибдата аммония



Нагревание ускоряет образование осадка. Реакции мешают силикат- и арсенат-ионы. В этих условиях арсенат-ион образует такой же осадок, но только при нагревании. Силикат-ион в сильноокислой среде медленно дает желтое окрашивание при нагревании. Мешающее влияние этих ионов устраняют, проводя реакцию в присутствии винной кислоты; тогда реагирует только фосфат-ион.

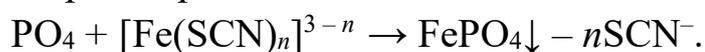
Реакции мешает фторид-ион, образующий прочное комплексное соединение с молибденом  $[\text{MoO}_3\text{F}_2]^-$ .

*Реакция с молибдатом аммония и бензидином.* Получают осадок фосфоромолибдата аммония, как описано выше, смесь центрифугируют. К осадку добавляют раствор аммиака до нейтральной реакции и 2 – 3 капли уксуснокислого раствора бензидина. Фосфоромолибдат обладает сильными окислительными свойствами и при добавлении бензидина вызывает синюю окраску, связанную с образованием продуктов

окисления бензидина («бензидиновой сини»). Аналогично реагируют кремнемолибдаты и мышьяковомолибдаты, однако их мешающее действие устраняется добавлением винной кислоты.

Реакции мешают ионы, восстанавливающие молибденовую кислоту до молибденовой сини, и фторид-ион, связывающий молибдат в прочный комплекс.

*Реакция с солями железа (III).* В пробирке смешивают небольшую каплю раствора соли железа (III) и каплю раствора роданида аммония. Появляется кроваво-красное окрашивание. При добавлении исследуемого раствора в присутствии фосфат-иона наблюдается обесцвечивание раствора



При этом образуется осадок фосфата железа, нерастворимый в уксусной кислоте. Реакцию проводят в уксуснокислой среде, так как в щелочной среде роданид железа обесцвечивается с выпадением гидроокиси железа. Если исходный раствор был щелочным, следует проверить, не было ли вызвано обесцвечивание роданида железа образованием гидроокиси железа. Для этого обесцвеченный раствор подкисляют уксусной кислотой; в отличие от фосфата, гидроокись железа растворяется, и раствор снова окрашивается в красный цвет.

Реакции мешают: фторид-ион, обесцвечивающий раствор вследствие образования прочного комплекса  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ; силикат-ион, образующий с ионами железа осадок, а также сульфит-, тиосульфат- и нитрит-ионы, восстанавливающие железо (III).

## РЕАКЦИИ СИЛИКАТ-ИОНА

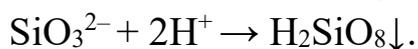
*Реакция с молибдатом аммония.* В присутствии хлоридов проводят выпаривание с азотной кислотой, как описано при обнаружении фосфата. К сухому остатку или 2 – 3 каплям раствора добавляют 2 – 3 капли раствора нитрата аммония и 5 – 6 капель водного раствора молибдата аммония, так как образующийся кремнемолибдат аммония растворяется в кислотах, в отличие от фосфоромолибдата,



Реакции мешают арсенаты, фосфаты и фториды. Мешающее влияние фосфатов устраняют добавлением в исследуемый раствор перед осаждением щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , которая разлагает фосфоромолибдаты и не оказывает действия на кремнемолибдаты.

С бензидином кремнемолибденовая кислота дает в нейтральном растворе синее окрашивание.

*Реакция образования кремниевой кислоты.* К 3 – 4 каплям исходного раствора добавляют 2 – 3 капли 2 н. раствора соляной кислоты и 2 – 3 капли концентрированного раствора хлорида аммония. При нагревании выделяется белый студенистый осадок кремниевой кислоты



Хлорид аммония способствует коагуляции осадка. Иногда осадок выпадает не сразу или не выпадает совсем, оставаясь в коллоидном состоянии в растворе. Реакции мешает тиосульфат-ион, в присутствии которого в кислой среде выпадает осадок серы.

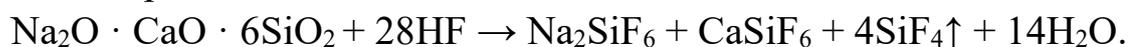
Если осадок кремневой кислоты не выпал, а также в случае присутствия фосфата или тиосульфата, образующего с кислотой осадок серы, исходный раствор (10 – 15 капель) трехкратно выпаривают в фарфоровой чашке с концентрированной азотной кислотой; сухой остаток смачивают разбавленной азотной кислотой, переносят в пробирку и осадок промывают кислотой до тех пор, пока в промывной жидкости не перестанет получаться реакция с молибдатов аммония и бензидином. В отсутствие фосфата осадок промывают один раз.

Нерастворившуюся в азотной кислоте кремниевую кислоту растворяют при нагревании в течение 10 – 15 минут в 2 н. растворе едкого натра и в центрифуге проводят обнаружение силиката с молибдатов аммония и бензидином.

## РЕАКЦИИ ФТОРИД-ИОНА

«*Масляная проба*». В пробирку помещают кристаллик бихромата калия и 2 – 3 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают и выявляют, смачивает ли кислота равномерно стенки пробирки. Если стенки пробирки равномерно не смачиваются, пробирку заменяют. Если нет так называемых зависающих капель, внутренняя поверхность

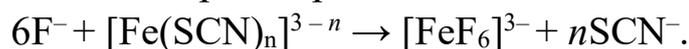
пробирки не повреждена, тогда пробирку охлаждают и вводят несколько капель или крупинок исходного вещества. При нагревании происходит травление стекла плавиковой кислотой



В поверхностном слое стекла нарушается его состав, поверхностное натяжение изменяется и смачивание прекращается. Если наклонить пробирку, то на ее внутренней поверхности, соприкасавшейся с реагирующей смесью, жидкость собирается в капли. Создается впечатление, что стекло смазано жиром, отсюда название – «масляная проба».

Проведению реакции может мешать силикат-ион.

*Обесцвечивание роданида железа (III).* В пробирке смешивают каплю раствора соли железа (III) и каплю раствора роданида аммония, появляется красное окрашивание роданида железа. При добавлении исследуемого раствора в присутствии фторид-иона происходит обесцвечивание раствора



Реакции мешают фосфат-, силикат-, сульфит-, тиосульфат- и нитрит-ионы (см. аналогичную реакцию фосфат-иона).

## § 21. Анализ смеси анионов II аналитической группы

### I. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

*Испытание реакции исследуемого раствора.* Если  $\text{pH} \leq 2$ , то в растворе не могут присутствовать анионы летучих и неустойчивых кислот  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Если кислый раствор не имеет запаха, отсутствуют также анионы  $\text{S}_2^-$  и  $\text{SO}_3^{2-}$ .

*Действие хлорида бария.* К 2 – 3 каплям нейтрального или слабощелочного раствора ( $\text{pH} = 7 - 9$ ) добавляют 2 – 3 капли раствора хлорида бария. Образование осадка указывает на присутствие анионов II аналитической группы.

*Обнаружение восстановителей.* 2 капли исследуемого раствора подкисляют 2 н. раствором серной кислоты и добавляют по каплям раствор перманганата калия. Обесцвечивание перманганата указывает на присутствие восстановителей  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

2 капли исследуемого раствора подкисляют уксусной кислотой и добавляют к ним по каплям раствор иода. Обесцвечивание иода также служит признаком присутствия сульфит- и тиосульфат-ионов.

*Действие серной кислоты.* Несколько капель исследуемого раствора или крупинку сухого вещества обрабатывают 2 н. раствором серной кислоты, слегка встряхивают. Образование пузырьков газа ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) указывает на возможность присутствия  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

*Действие нитрата серебра.* К 2 – 3 каплям нейтрального раствора добавляют 2 – 3 капли раствора нитрата серебра. Образование белого осадка указывает на возможность присутствия  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_3^{2-}$ , желтого –  $\text{SiO}_3^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ , черного –  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

## II. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

1. *Обнаружение сульфат-иона.* В отдельной порции исходного раствора обнаруживают сульфат-ион реакцией с хлоридом бария в солянокислой среде и реакцией изоморфного осаждения перманганата.

2. *Обнаружение тиосульфат-иона.* Медленное помутнение раствора при обработке 2 н. раствором серной кислоты указывает на возможность присутствия тиосульфат-иона. Кроме того, в отдельной порции исходного раствора следует провести реакцию с нитратом серебра в азотнокислой среде. Постепенное превращение белого осадка в черный  $\text{Ag}_2\text{S}$  подтверждает присутствие тиосульфат-иона. Реакцию с солями железа (III) можно провести лишь в отсутствие фосфат- и фторид-ионов.

3. *Обнаружение сульфит-иона.* Присутствие анионов проверяют реакциями с нитропруссидом натрия и фуксином.

4. *Обнаружение карбонат-иона.* В присутствии сульфит- и тиосульфат-ионов, мешающих обнаружению карбонат-ионов, несколько капель исходного раствора обрабатывают раствором перманганата калия по каплям до появления розовой окраски, затем проводят реакцию на карбонат-ион с серной кислотой. Выделение пузырьков углекислого газа – признак присутствия ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ .

5. *Обнаружение фосфат-иона.* Признак присутствия фосфат-иона – выпадение желтого осадка при обработке 2 – 3 капель исходного раствора 9 – 10 каплями молибденовой жидкости в присутствии

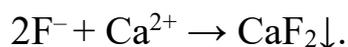
винной кислоты, устраняющей мешающее действие силиката. Желтый осадок фосфоромолибдата аммония синее при обработке растворами аммиака и бензидина. Реакцию с магниезальной смесью можно провести лишь в отсутствие силикат- и фторид-ионов.

6. *Обнаружение силикат-иона.* В отсутствие фосфат-иона проводят реакцию с молибдатом аммония в нейтральной среде. Выпадение желтого осадка кремнемолибдата аммония указывает на присутствие силикат-иона. В присутствии фосфат-иона реакцию с молибдатом проводят, добавляя сначала несколько капель раствора щавелевой кислоты, устраняющей мешающее действие фосфат-ионов.

В отсутствие тиосульфат-ионов проводят реакцию образования кремниевой кислоты. Если осадок кремниевой кислоты не выпал, а также в присутствии фосфат- или тиосульфат-ионов 10 – 15 капель исходного раствора трехкратно выпаривают в фарфоровом тигле с концентрированной азотной кислотой; сухой остаток смачивают разбавленной азотной кислотой и переносят в пробирку. После центрифугирования и отделения раствора осадок, который может состоять из кремниевой кислоты и серы, промывают разбавленной азотной кислотой. В случае присутствия фосфат-ионов промывание продолжают до тех пор, пока в промывной жидкости не перестанет получаться реакция с молибденовой жидкостью и бензидином. В отсутствие фосфат-ионов осадок промывают один раз.

После промывания кремниевую кислоту растворяют при нагревании в течение 10 – 15 минут в 2 н. растворе едкого натра и в центрифуге проводят обнаружение силикат-иона с молибдатом аммония и бензидином.

7. *Обнаружение фторид-иона.* Отдельную пробу раствора подкисляют уксусной кислотой до  $\text{pH} = 4 - 5$  и добавляют к ней раствор хлорида кальция. В присутствии фторид-ионов образуется нерастворимый в разбавленной уксусной кислоте осадок



В отсутствие силикат-ионов можно провести «масляную пробу».

## § 22. Анализ смеси анионов I и II аналитических групп

Обнаружение анионов проводят чаще всего дробным методом, т. е. в отдельных порциях исследуемого раствора и в произвольной последовательности. Лишь в отдельных случаях приходится прибегать к реакциям разделения, например, при обнаружении галогенид-ионов или серосодержащих ионов. Раствор, в котором проводят обнаружение анионов, может содержать лишь катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ . Все остальные катионы образуют со многими анионами малорастворимые в воде соли и должны быть удалены обработкой раствора карбоната натрия. Подробнее эта операция рассматривается в § 23.

### I. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

1. *Испытание реакции исследуемого раствора.* Если реакция раствора кислая ( $\text{pH} \leq 2$ ), в нем не могут присутствовать анионы летучих и неустойчивых кислот:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{NO}_2^-$ .

2. *Проба на присутствие анионов II аналитической группы.* К 2 – 3 каплям нейтрального или слабощелочного раствора добавляют 2 – 3 капли раствора хлорида бария. Выпадение осадка свидетельствует о присутствии анионов II аналитической группы.

3. *Действие нитрата серебра.* К 2 – 3 каплям исследуемого раствора добавляют 2 – 3 капли раствора нитрата серебра. Если осадок выпал, добавляют несколько капель 2 н. раствора азотной кислоты. Нерастворимость осадка в азотной кислоте указывает на возможность присутствия  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{S}^{2-}$  (или  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , образующего с ионом  $\text{Ag}^+$  осадок  $\text{Ag}_2\text{S}$ , а с  $\text{HNO}_3$  – осадок серы).

4. *Проба на присутствие анионов-восстановителей:*

а) 2 – 3 капли исследуемого раствора подкисляют 2 н. раствором серной кислоты и добавляют к ним по каплям раствор перманганата калия. Обесцвечивание перманганата служит признаком присутствия восстановителей:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ;

б) 2 – 3 капли исследуемого раствора подкисляют уксусной кислотой и добавляют к ним по каплям раствор иода. Обесцвечивание иода указывает на возможность присутствия  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_3^{2-}$ .

5. *Проба на присутствие анионов-окислителей.* В пробирку помещают 3 – 4 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и 1 каплю исследуемого раствора. Появление темно-синей окраски служит признаком присутствия окислителей  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$ .

6. *Проба на выделение газов.* Несколько капель исследуемого раствора обрабатывают 2 н. раствором серной кислоты и слегка встряхивают. Если выделение пузырьков газа незаметно, пробирку нагревают на водяной бане. Образование газов указывает на возможность присутствия анионов  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ . Образование осадка указывает на вероятность присутствия  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{SiO}_3^{2-}$ .

## II. ОБНАРУЖЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ АНИОНОВ

1. *Обнаружение  $\text{S}^{2-}$ .* В отдельных порциях исходного раствора проводят реакции на сульфид-ион с нитратом серебра в азотнокислой среде и с нитропруссидом натрия – в щелочной среде.

2. *Отделение  $\text{S}^{2-}$  и обнаружение  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ .* К 10 – 15 каплям исходного раствора добавляют раствор нитрата кадмия до полного осаждения или появления твердого карбоната кадмия. После отделения осадка раствор подкисляют азотной кислотой и добавляют к нему раствор нитрата серебра до полного осаждения. Осадок галогенидов серебра анализируют, основываясь на различной растворимости солей серебра, как описано в систематическом ходе анализа смеси анионов I группы в п. 4 (§ 18).

Без отделения  $\text{S}^{2-}$  можно открыть в исходном растворе  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  реакцией с хлорной водой,  $\text{I}^-$  – реакцией с нитритом калия и  $\text{Br}^-$  – реакцией с фуксинсернистой кислотой.

3. *Обнаружение  $\text{NO}_2^-$ .* В отдельных порциях исходного раствора обнаруживают  $\text{NO}_2^-$  – реакциями с бензидином и реактивом Грисса – Илосвая. Проведению реакции с иодидом калия и реакции «бурого кольца» мешают восстановители:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

4. *Удаление  $\text{NO}_2^-$  и обнаружение  $\text{NO}_3^{2-}$ .* Несколько капель исходного раствора нагревают в тигле 8 – 10 минут с кристаллическим  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Полноту удаления  $\text{NO}_2^-$  проверяют реакцией с бензидином. В растворе после удаления  $\text{NO}_2^-$ , а в случае его отсутствия – в исходном растворе открывают  $\text{NO}_3^{2-}$  реакцией «бурого кольца», реакциями

с медью и серной кислотой, восстановлением цинком в уксуснокислой среде до  $\text{NO}_2^-$  или в щелочной среде – до  $\text{NH}_3$ .

5. *Обнаружение  $\text{CH}_3\text{COO}^-$* . В отдельных порциях исходного раствора обнаруживают  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  по выделению уксусной кислоты при действии концентрированной серной кислоты и по образованию этилацетата. Реакции с солями железа (III) могут мешать, кроме  $\text{J}^-$ , многие анионы II аналитической группы, образующие осадки с катионом  $\text{Fe}^{3+}$ .

6. *Обнаружение серосодержащих анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$* . Если предварительные испытания показали отсутствие ионов-восстановителей, в отдельной порции исходного раствора открывают  $\text{SO}_4^{2-}$  по образованию белого осадка  $\text{BaSO}_4$ , нерастворимого в разбавленной соляной кислоте.

Если проба на присутствие восстановителей показала положительный результат, в случае присутствия  $\text{S}^{2-}$  осаждают сульфид кадмия из отдельной порции исследуемого нейтрального или слабощелочного раствора действием  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .

После отделения  $\text{S}^{2-}$  в растворе обнаруживают  $\text{SO}_4^{2-}$  реакцией с хлоридом бария,  $\text{SO}_3^{2-}$  – реакциями с нитропруссидом натрия и фуксином,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  – реакциями с разбавленной серной кислотой и нитратом серебра.

7. *Обнаружение  $\text{POCO}_3^{2-}$* . Обнаружению карбонат-ионов мешают сульфит- и тиосульфат-ионы. Для их окисления пробу исходного раствора обрабатывают раствором перманганата калия по каплям до появления розовой окраски, затем проводят реакцию с серной кислотой.

8. *Обнаружение  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{SiO}_3^{2-}$* . Для проведения испытания на эти анионы придерживаются следующего порядка:

а) в исходном растворе проводят реакцию с молибдатом аммония и бензидином, как описано в реакциях силикат-иона. Посинение раствора указывает на присутствие одного или обоих ионов;

б) в исходном растворе проводят реакцию с молибденовой жидкостью в присутствии винной кислоты. Выпадение желтого осадка указывает на присутствие фосфат-иона. Если фосфат- или арсенат-ионы отсутствуют, а первое испытание дало положительный результат, следовательно, в исследуемом веществе содержится силикат-ион;

в) если фосфат-ион обнаружен, в исходном растворе проводят реакцию с молибдатом аммония в присутствии щавелевой кислоты. Выпадение желтого осадка указывает на присутствие силикат-иона;

г) мешающее влияние фосфат-иона можно также устранить, выпаривая исследуемый раствор с концентрированной азотной кислотой и промывая осадок кремниевой кислотой до полного удаления фосфата, как описано в § 21.

9. *Обнаружение  $F^-$* . В отсутствие силикат-ионов проводят «масляную пробу», а в их присутствии – реакцию с хлоридом кальция в уксусной среде ( $pH = 4 - 5$ ). Образование нерастворимого в уксусной кислоте осадка  $CaF_2$  указывает на присутствие фторид-иона.

### **§ 23. Выполнение зачетной задачи на смесь всех катионов и анионов**

Исследуемое вещество выдается в виде твердых солей или технических образцов. Растертый в ступке порошок хранят в стеклянной или фарфоровой посуде (хранение в бумаге не рекомендуется). Для анализа отвешивают на технических весах около 0,1 г вещества, делят эту порцию примерно на три части, для систематического анализа используют одну треть. Передозировка вещества может привести к ошибкам при разделении.

Сначала проводят растворение в воде при нагревании. (*В аналитической практике растворение вещества проводят всегда при нагревании!*) Если в воде вещество растворяется не полностью, его пытаются растворить 2 – 3 каплями 2 н. соляной кислоты. Если очевидно, что растворения не происходит, дальнейшее добавление соляной кислоты нецелесообразно. Если часть вещества растворилась, солянокислый раствор сливают с водным, а остаток пытаются растворить в концентрированной соляной кислоте, приливая последнюю по каплям. Если после действия соляной кислоты остается цветной осадок, его растворяют в царской водке при нагревании; раствор присоединяют к смеси

первых двух. Если после действия концентрированной соляной кислоты остался белый осадок, он может содержать хлориды катионов V группы и сульфаты катионов II группы. Другие нерастворимые в кислотах вещества студентам не выдают.

*Анализ катионов* проводят в растворе обычным методом, включающим предварительные испытания и систематический ход анализа. Нерастворившийся осадок испытывают на присутствие хлоридов V группы и основных солей висмута, олова и сурьмы; оставшийся осадок, содержащий сульфаты катионов II аналитической группы, подвергают карбонизации и исследуют по соответствующим разделам (§ 9).

*Анализ анионов.* Проведению многих реакций обнаружения анионов мешают катионы тяжелых металлов, поэтому для анализа анионов используют не раствор, содержащий катионы, а «содовую вытяжку». Ее готовят следующим образом: около 0,5 г измельченного вещества обрабатывают в течение 10 – 15 минут при нагревании на водяной бане 3 – 4 мл концентрированного раствора карбоната натрия. В полученном растворе, отделенном центрифугированием, открывают все анионы, кроме карбоната. Карбонат-ион обнаруживают из сухого вещества по выделению двуокиси при действии разбавленной серной кислоты, как описано в § 20.

При применении значительного избытка  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе могут оказаться анионы, образованные амфотерными гидроокисями, например:  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{ZnO}_2^{2-}$ ,  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{SbO}_3^{2-}$ ,  $\text{SbO}_4^{3-}$ ,  $\text{SnO}_2^{2-}$ ,  $\text{SnO}_3^{2-}$ . Раствор делят на две неравные части. Большую часть *осторожно* нейтрализуют 1 н. азотной кислотой до нейтральной реакции, отделяют выпадающий осадок, и в растворе обнаруживают все анионы, кроме  $\text{NO}_3^-$ , как описано в § 22; меньшую часть раствора нейтрализуют 1 н. соляной кислотой и после отделения осадка гидроокисей открывают ион  $\text{NO}_3^{2-}$ .

В содовую вытяжку могут не перейти следующие анионы: сульфид, иодид, бромид и фосфат. В случае если в содовом растворе названные анионы не были обнаружены, их открывают в остатке от содовой вытяжки. (Фосфат-ион в контрольной задаче не выдается, так как в его присутствии пришлось бы вносить значительные изменения в ход анализа катионов.)

Для обнаружения  $S^{2-}$ ,  $I^-$  и  $Br^-$  часть остатка от содовой вытяжки повторно обрабатывают горячим раствором соды и дважды промывают водой, затем смешивают с цинковой пылью и 2 н. раствором серной кислоты. Цинк вытесняет другие катионы из соединений, не прореагировавших с содой, а анионы переходят в раствор, например:



Над пробиркой помещают фильтровальную бумагу, смоченную солью свинца. Пробирку слегка нагревают. Признак присутствия сульфида – образование на бумаге темного пятна сульфида свинца. Необходимо параллельно провести глухой опыт с одними реактивами.

Через 5 – 10 минут смесь центрифугируют и в растворе проводят реакции на иодид- и бромид-ионы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аналитическая химия – это наука, развивающая теоретические основы химического анализа веществ и материалов и разрабатывающая методы определения химического состава вещества и его строения.

Учебное пособие содержит описание основных методов химического анализа; фундаментальные основы аналитической химии; описание принципов, обуславливающих разнообразные методы анализа.

Пособие имеет производственную направленность и включает разделы, посвященные аналитическому контролю производства, организации работы аналитической службы на предприятиях, особенностям анализа профильных групп объектов. В издании применен процессный подход, позволяющий представить анализ как процесс получения аналитической информации, выделить в нем основные стадии и установить связь между ними.

Учебное пособие позволяет студентам познакомиться с теоретическим материалом, касающимся основных положений аналитической химии, и закрепить полученные знания при выполнении лабораторных работ по соответствующим темам, выработать практические навыки и развить умение самостоятельно мыслить при решении задач химического анализа.

Материалы издания соответствуют современному содержанию аналитической химии как науки и практике работы аналитических служб в промышленности.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Крешков, А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ / А. П. Крешков. – М. : Химия, 1971. – 456 с.
2. Андреев, П. А. Учебно-методическое пособие по аналитической химии : лаб. практикум / П. А. Андреев, Г. И. Смирнова ; Иван. энергет. ин-т им. В. И. Ленина. – Иваново ; Владимир : [б. и.], 1972. – 192 с.
3. Аналитическая химия. Химические методы анализа : учебник / О. М. Петрухин [и др.] ; под ред. О. М. Петрухина. – М. : Химия, 2007. – 384 с.
4. Основы аналитической химии. В 2 т. Т. 1: Общие вопросы. Методы разделения : учеб. для вузов / Ю. А. Золотов [и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 2004. – 361 с. – ISBN 5-06-004732-6 (кн. 1), ISBN 5-06-004735-0.
5. Практикум по аналитической химии : учеб. пособие для вузов / В. П. Комов [и др.] ; под ред. В. П. Комова. – М. : Дрофа, 2006. – 315 с.
6. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 448 с.
7. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1: Общие теоретические основы. Качественный анализ : учеб. для вузов / Ю. Я. Харитонов. – 2-е изд., испр. – М. : Высш. шк., 2003. – 615 с. – ISBN 5-06-003835-1 (кн. 1), ISBN 5-06003966-8.
8. Васильев, В. П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1: Гравиметрический и титриметрический методы анализа : учеб. для вузов / В. П. Васильев. – М. : Дрофа, 2007. – 366 с. – ISBN 978-5-358-03521-8 (кн. 1), ISBN 978-5-358-03520-1.
9. Казенин, В. Г. Основы качественного химического полумикроанализа : учеб. пособие / В. Г. Казенин. – М. : Химия, 2001. – 160 с.

*Учебное электронное издание*

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА  
Качественный анализ

Учебное пособие

Авторы-составители:

ТРИФОНОВА Татьяна Анатольевна  
ФЕОКТИСТОВА Ирина Дмитриевна  
ЧУГАЙ Наталья Валерьевна

Редактор Е. А. Платонова  
Технический редактор Ш. Ш. Амирсейидов  
Компьютерная верстка П. А. Некрасова  
Корректор Н. В. Пустовойтова  
Выпускающий редактор А. А. Амирсейидова

**Системные требования:** Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/7/8/10; Adobe Reader; дисковод CD-ROM.

**Тираж 9 экз.**

Издательство Владимирского государственного университета  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.  
600000, Владимир, ул. Горького, 87.