

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»
Институт естественных наук

Л.В. Трубачева, А.В. Трубачев

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ЧАСТЬ 1.**

**МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ
(КАЧЕСТВЕННЫЙ МИКРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ)**

Учебно-методическое пособие



Ижевск
2024

УДК 543 (075.8)

ББК 24.4д73

Т77

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом УдГУ

Рецензенты: д-р хим. наук, профессор каф. физики и химии ВУНЦ ВВС Военно-воздушной академии им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина (г. Воронеж) **Мокшина Н.Я.**, канд. хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник УдмФИЦ УрО РАН (г. Ижевск) **Шумилова М.А.**

Трубачева Л.В., Трубачев А.В.

Т77 Практикум по аналитической химии. Ч. 1. : Методы химической идентификации неорганических веществ и материалов (Качественный микрохимический анализ) : учеб.-метод. пособие. – Ижевск : Удмуртский университет, 2024. – 268 с.

ISBN 978-5-4312-1176-8

Книга является учебно-методическим пособием для лабораторных работ по химической идентификации веществ и материалов методами качественного микрохимического анализа. Пособие предназначено для студентов химических специальностей вузов, может служить в качестве практического руководства для химиков-аналитиков, работающих в исследовательских и производственных лабораториях, выполняющих химическую экспертизу веществ и материалов, в том числе входной контроль качества реактивов.

Пособие составлено на основе Федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования по направлениям подготовки 04.03.01 «Химия», 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

В книге даны общие положения качественного микрохимического анализа. Описаны важнейшие аналитические свойства катионов, анионов и реакции их обнаружения.

Лабораторный практикум по методам химической идентификации неорганических веществ и материалов подготовлен и апробирован на кафедре фундаментальной и прикладной химии Удмуртского государственного университета.

ISBN 978-5-4312-1176-8

© Трубачева Л.В., Трубачев А.В., 2024

© ФГБОУ ВО «Удмуртский

государственный университет», 2024

*Посвящается нашему Учителю
Валяевой Вере Алексеевне*

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1. Предел обнаружения. Задачи.....	7
2. Способы и техника выполнения капельных и микрокристаллоскопических реакций.....	14
2.1. Капельный анализ.....	14
2.1.1. Реакции на фильтровальной бумаге.....	15
2.1.2. Реакции на часовом стекле, капельных пластинках, в микропробирках.....	18
2.1.3. Реакции на поверхности испытуемого материала.....	19
2.1.4. Реакции на острие бумаги.....	19
2.2. Микрокристаллоскопия.....	21
2.2.1. Характеристика кристаллических осадков.....	21
2.2.2. Осаждение и перекристаллизация.....	24
2.2.3. Фильтрация.....	24
2.2.4. Применение реактивов в различных агрегатных состояниях.....	25
3. Классификации катионов по аналитическим группам.....	27
4. Реакции обнаружения катионов по сероводородной классификации.....	29
4.1. Катионы, образующие растворимые в воде сульфиды.....	29
4.1.1. I аналитическая группа Na^+ , K^+ , NH_4^+	29
4.1.2. II аналитическая группа Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	39
4.2. Катионы, образующие нерастворимые в воде сульфиды.....	55
4.2.1. Катионы сульфидов, растворимых в разбавленных кислотах III аналитическая группа Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	55
4.2.2. Катионы сульфидов, нерастворимых в разбавленных кислотах IV аналитическая группа.....	105
4.2.2.1. Катионы сульфидов, не образующие растворимые в воде тиосоли. IVа аналитическая группа Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+}	106
4.2.2.2. Катионы сульфидов, образующие растворимые в воде тиосоли. IVб аналитическая группа Sb (III, V), Sn (II, V).....	127
4.2.2.3. Катионы сульфидов, осаждаемые $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и образующие растворимые в воде тиосоли. IVв аналитическая группа V (V), Mo (VI), W (VI).....	139
4.2.3. Катионы, образующие нерастворимые в воде хлориды V аналитическая группа Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	148
5. Реакции обнаружения анионов.....	166
5.1. Первая группа анионов SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SiO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	167
5.2. Вторая группа анионов Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , CNS^-	186
5.3. Третья группа анионов NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	206
6. Идентификация сухих солей («мысленный эксперимент»).....	218
7. Микрохимический анализ.....	231
7.1. Микрохимический анализ воды.....	231
7.2. Микрохимическая идентификация минеральных красок.....	232
7.3. Определение типа сплава капельным бесстружковым методом.....	234
7.4. Анализ медных сплавов капельным бесстружковым методом.....	235
7.5. Анализ изделий из черных сплавов бесстружковым методом.....	236
8. Список литературы.....	238
Приложение.....	239
Атлас кристаллов.....	241
Реактивы.....	247
Таблица произведений растворимости (pPP).....	255

Введение

Предлагаемое учебно-методическое пособие является практическим руководством по химической идентификации неорганических веществ и материалов методами *качественного микрохимического анализа* катионов и анионов в ходе изучения дисциплины «Аналитическая химия» студентами химических специальностей университетов.

Под химической идентификацией понимают обнаружение атомов, атомных групп, ионов и молекул в анализируемом объекте, определение его качественного химического состава в ходе проведения химических реакций. В то же время в соответствии с ГОСТ Р 52361 *аналитическая идентификация* - это отнесение объекта аналитического контроля или его компонентов к конкретному веществу, материалу, классу веществ или материалов.

Существует два метода качественного анализа: *дробный* и систематический. *Дробный качественный анализ* предполагает обнаружение в анализируемой пробе некоторых компонентов вещества (например, ионов, молекул) с помощью специфического реагента в присутствии остальных компонентов пробы. Примером такой реакции может служить обнаружение ионов аммония при подщелачивании раствора: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

При проведении качественного микрохимического анализа, который позволяет обнаружить до 0,01 мг различных ионов, требуется применение несложного оборудования и небольших количеств реактивов. Поэтому исследователь, имея в своем распоряжении даже несколько крупинок вещества или несколько капель раствора, может провести качественную и полуколичественную идентификацию его химического состава в ходе проведения химической экспертизы. Особенно это важно при анализе взрывчатых, токсичных, ядовитых, резко пахнущих веществ, а также в ходе экспресс-анализа минералов, руд, сплавов, технологических процессов, при контроле загрязнений объектов окружающей среды, выполнения немассовых анализов или предварительных исследований разнообразных веществ и материалов.

Такие операции анализа как фильтрование, выпаривание, прокаливание и некоторые другие в макро- и полумикроанализе обычно длительны по времени, тогда как в микроанализе они занимают от нескольких минут до (20-30) секунд. Все это делает микрохимический анализ весьма ценным для применения его в повседневной практике химика-аналитика, а иногда и единственно возможным.

В настоящем руководстве приведены различные методы микрохимического анализа при описании общих и индивидуальных реакций ионов. Это капельные и микрокристаллоскопические реакции, реакции проводимые сухим путем - окрашивание пламени, получение окрашенных перлов и т.п. Аналитические реакции должны удовлетворять ряду требований, из которых важнейшими являются следующие: они должны сопровождаться аналитическим признаком (сигналом) и обладать низким пределом обнаружения. Аналитический признак – наблюдаемое изменение свойств веществ в ходе проведения аналитической реакции.

При выборе реагентов авторы в первую очередь руководствовались их доступностью, поэтому не все высокочувствительные и специфические реагенты для обнаружения того или иного иона описаны в данном пособии. Количество предлагаемых для изучения химических элементов также ограничено рамками программы лабораторного практикума.

Дробный метод анализа прекрасно изложен в руководствах основателей капельного метода – химика-аналитика, академика Н. А. Тананаева и австрийского химика Ф.Файгля.

Микрохимический анализ с применением микрокристаллоскопических реакций для обнаружения катионов и анионов разработан профессором И.М.Коренманом. Академик И.П. Алимарин разработал и описал микрохимические методы анализа, в том числе высокочистых веществ; микро- и полумикрометоды для полевой диагностики минералов и руд.



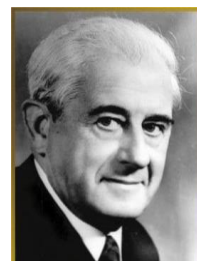
Н.А. Меншуткин



И.М.Коренман



Н.А. Тананаев



И.П. Алимарин

С помощью специфических реакций в микрохимическом анализе большинство ионов можно обнаружить дробным методом, который применим для смесей с небольшим количеством химических компонентов и приблизительно известным составом. Но не всегда имеются специфические реагенты, необходимые для обнаружения того или иного иона. Поэтому приходится отделять мешающие компоненты, то есть прибегать к **систематическому ходу анализа**. В ходе систематического качественного анализа ионы предварительно выделяют из сложных смесей отдельными небольшими группами действием определенных *групповых реагентов*. Чаще всего для разделения ионов на аналитические группы пользуются методами осаждения.

В зависимости от используемых групповых реагентов, существует несколько *классификаций катионов по группам*. Наибольшее распространение получили три из них:

- **сероводородная** - разработана русским химиком Н. А. Меншуткиным и основана на различной растворимости сульфидов, карбонатов и хлоридов. По этой классификации все катионы делят на пять аналитических групп;

- **кислотно-щелочная** - разработана советскими химиками С.Д.Бесковым и О.А. Слизковской. Эта классификация основана на различной растворимости гидроксидов, хлоридов, сульфатов. Групповыми реактивами являются растворы кислот и оснований, аммиака; катионы пораделяют на шесть аналитических групп;

- **аммиачно-фосфатная** – разработана в МХТИ им. Д.И.Менделеева (Крешков А.П.). В качестве групповых реагентов используются двузамещенный ортофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в аммиачной среде (а также двузамещенный ортофосфат натрия Na_2HPO_4), азотная HNO_3 и хлороводородная HCl кислоты. В рамках этой классификации катионы делят на пять аналитических групп.

Несмотря на некоторые отрицательные стороны сероводородной классификации катионов (сероводород ядовит, требует специальных приемов в ходе работы с ним), она до сих пор широко используется в практике аналитических лабораторий, и мы старались придерживаться именно этой классификации при описании групповых реакций катионов. Анионы чаще всего анализируют дробным методом, а групповые реагенты используются лишь в ходе предварительных испытаний объектов исследования.

1 Предел обнаружения

Аналитическая химия использует в своей практике большое количество методов, целью которых является получение определенных сигналов при воздействии на анализируемый объект. Полученный сигнал дает исследователю возможность судить о химическом составе вещества и называется *аналитическим сигналом*.

В различных методах анализа аналитический сигнал получают и регистрируют по-разному. Например, в химических методах аналитический сигнал получают в процессе проведения аналитических реакций и наблюдают чаще всего визуально: по изменению цвета, по выделению газа или по появлению/исчезновению твердой фазы в анализируемом растворе. В физико-химических методах анализа аналитический сигнал регистрируют с помощью специального оборудования.

Согласно номенклатурным правилам ИЮПАК (Международный союз чистой и прикладной химии), рекомендуемыми Научным советом по аналитической химии РАН, аналитические методы классифицируют по величине навески анализируемого вещества (пробы) и относительного содержания основного компонента. В зависимости от размера пробы и содержания определяемого компонента (аналита) выбирают технику проведения анализа.

Таблица 1 Классификация методов анализа

Метод анализа		Диапазоны определяемых содержаний		
Название	Количество вещества	Мас. доля вещества ¹ , %	Масса пробы, г	Объем пробы, см ³
Макро-	Макро-	$10^{-1} - 1,0$	0,1 – 1	1 – 10
Полумикро- (мезомикро-)	Милли-	$10^{-4} - 10^{-1}$	0,01 – 0,1	0,1 – 1,0
Микро-	Микро-	$10^{-7} - 10^{-4}$	$10^{-3} - 10^{-2}$	$10^{-2} - 0,1$
Субмикро-	Микро-	$10^{-10} - 10^{-7}$	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^{-4} - 10^{-3}$
Ультрамикро-	Нано-	$10^{-13} - 10^{-10}$	менее 10^{-4}	$10^{-3} - 10^{-2}$

¹ В аналитической практике при определении следовых количеств элементов наряду с процентным выражением распространена шкала содержания частей определяемого компонента на миллион частей основы (ppm) или на миллиард частей основы (ppb):

$$1\text{ppm} = 10^{-4}\%; \quad 1\text{ppb} = 10^{-7}\%.$$

В настоящем пособии для описания химических реакций ионов использованы методы микроанализа - капельный и микрокристаллоскопический, а также реакции в парах, окрашивания пламени и некоторые другие, которые применяются для идентификации объекта, т.е. отнесения его к конкретному веществу, материалу, классу веществ.

Применяемые аналитические реакции в микрометодах должны обладать высокой чувствительностью. В настоящее время для количественной характеристики реакций пользуются термином «предел обнаружения, ПО» - это наименьшее содержание аналита, которое может быть обнаружено (открыто, определено) с помощью данной методики анализа объекта аналитического контроля с установленными значениями характеристик погрешности или неопределенности.

Предел обнаружения характеризуется следующими величинами:

- *минимальная концентрация*, $C_{min,1}$ – наименьшая масса, г аналита (вещества) в 1 см³ исследуемого раствора, которую по данной методике можно еще обнаружить его с доверительной вероятностью $P=1$. Единицей измерения является г/см³;

- *обнаруживаемый минимум*, m , мкг (γ) - наименьшая масса аналита в микрограммах, которую можно еще обнаружить с помощью данной реакции в наименьшем объеме исследуемого раствора, то есть аналитический сигнал еще достаточно интенсивен. 1 мкг = 10⁻³ мг = 10⁻⁶ г.;

- *минимальный объем*, V_{min} , см³ - наименьший объем предельно разбавленного раствора, в котором содержится обнаруживаемый минимум.

Для расчета обнаруживаемого минимума m приняты следующие значения минимального объема:

полумикрореакции, проводимые в пробирках (8x1 см) - 1 см³;

на капельных пластинках – 0,03 см³;

на фильтровальной бумаге – 0,03 см³;

микрорекристаллоскопические реакции – 0,01 см³.

- *предельное разбавление (D)* или *предельная концентрация (C_{lim})* – наибольшее разбавление раствора, содержащего 1 г аналита, при котором определяемый ион еще может быть обнаружен, аналитический сигнал проявляется достаточно четко. Например:

$$D = 1:5000 = 1:5 \cdot 10^4 = 10^{4,7}, \quad a \quad C_{lim} = 5000.$$

В ряде случаев D выражают в виде отрицательного десятичного логарифма pD . На практике используются аналитические реакции, для которых величина pD лежит в интервале от 3 до 8. При $pD < 3$ реакция имеет слишком высокий предел обнаружения (малая чувствительность), а реакция с $pD > 8$ считаются слишком высокочувствительными и на практике не применяются.

Величины, характеризующие предел обнаружения, связаны между собой следующим образом:

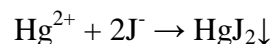
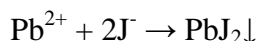
$$m = \frac{V_{min} \cdot 10^6}{C_{lim}} \qquad C_{lim} = \frac{V_{min} \cdot 10^6}{m}$$

Чем меньше обнаруживаемый минимум и предельная концентрация, тем чувствительнее аналитическая реакция. Поэтому для микрорекристаллографии используются реакции с обнаруживаемым минимумом от десятых до тысячных долей микрограмма. Необходимо заметить, что при количестве определяемого иона, превышающем m , реакция обнаружения протекает, как правило, со значительной скоростью. Однако, чем ближе концентрация к обнаруживаемому минимуму, тем медленнее образуется продукт реакции, вероятность появления аналитического сигнала составляет $P \sim 0,5$, то есть аналитик попадает в область так называемой ненадежной реакции. В связи с этим величина обнаруживаемого минимума должна быть такой, при которой реакция еще удается с $P = 1$ (И.П. Алимарин).

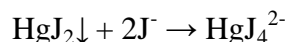
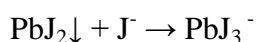
В зависимости от *условий проведения реакции* величина предела обнаружения может изменяться. Для целей дробного микроанализа большое значение имеет понижение величины предела обнаружения, поскольку, чем он ниже, тем более разбавленные растворы можно использовать и обнаруживать «следовые количества» веществ. Поэтому одной из *главных задач* в микрохимии является *подбор и разработка* таких *условий* выполнения аналитических реакций, которые приводили бы к *понижению предела обнаружения* (повышению чувствительности реакций).

Известен ряд факторов, влияющих на предел обнаружения: концентрация реактивов, значение величины рН среды, толщина рассматриваемого слоя, температура, скорость реакции, последовательность прибавления реактивов и некоторые другие (И.М.Коренман).

Концентрация. Для большинства аналитических реакций часто невозможно вычислить оптимальную концентрацию реактивов, поэтому она подбирается эмпирически. Так, для реакции осаждения при увеличении концентрации реагента происходит более полное осаждение определяемого иона, но иногда большой избыток может привести к протеканию реакции комплексообразования, в результате чего осадок начинает растворяться. Такие явления наблюдаются, например, при осаждении ионов свинца (II) и ртути (II) йодид-ионами:



и далее



То есть, как при малых, так и при больших концентрациях йодид-ионов предел обнаружения этих ионов остается достаточно высоким.

Таблица 2 Предел обнаружения реакции KI с ионами ртути (II) [3]

C(KI), M	0,0006 - 0,0012	0,0025 - 0,005	0,01 - 0,025	0,05 - 0,1	0,2 - 0,4	0,8 - 1,0
D (Hg²⁺)	1:4500	1: 9000	1: 25000	1: 9000	1: 4500	1: 3000

Кислотность растворов. В ходе анализа этот фактор часто оказывает влияние не только на предел обнаружения, но и на получение аналитического сигнала, поскольку многие реакции протекают в узком диапазоне значений рН, а для реакций, протекающих и в кислой, и в щелочной среде, предел обнаружения может иметь различные величины. Так, предельное разбавление реакции на хромат-ионы с дифенилкарбазидом составляет:

в серноуксусном растворе 1: 100 000 000 - 1: 250 000 000

в уксуснокислом растворе 1: 71 000 000

в лимоннокислом растворе 1: 12 500 000

Толщина рассматриваемого слоя. При увеличении объема жидкости уменьшается предельная концентрация. В большем объеме, как правило, легче наблюдать появление небольших количеств осадка (муть) или слабую окраску.

Например, предельное разбавление для реакций на ионы меди (II) с тетраданомеркуратом аммония с образованием смешанных кристаллов в присутствии ионов цинка (II) меняется в зависимости от объема:

1 см³ анализируемого раствора 1: 2·10⁶

5 см³ анализируемого раствора 1: 8·10⁶

10 см³ анализируемого раствора 1: 12·10⁶

С увеличением столба жидкости (при прочих равных условиях) уменьшается предельная концентрация ионов меди (II).

Температура. Температурный фактор оказывает существенное влияние на скорость многих аналитических реакций, особенно окислительно-восстановительных и с участием органических реагентов. При этом интенсивность окраски растворов может зависеть от степени повышения температуры, значит температура влияет и на предел обнаружения.

В качестве примера в таблице 3 приведены сравнительные характеристики изменения интенсивности окраски растворов при проведении реакций на формальдегид и уротропин. Реактивами при этом служат ионы Fe^{3+} , фенилгидразин и концентрированная серная кислота.

Таблица 3 Зависимость интенсивности окраски растворов от температуры [3]

Температура		0	20	40	60	80	100
Интенсивность окраски, %	формальдегид	100	88	76	64	57	54
	уротропин	34	100	89	78	-	56

Из приведенных данных следует, что не во всех случаях целесообразно выполнять аналитические реакции при повышенной температуре.

Техника выполнения реакции. На предел обнаружения аналитической реакции часто оказывают влияние такие приемы, как последовательность смешивания реактивов, величина и способ нанесения капли, скорость истечения реактива из капилляра (которая не должна быть очень большой) и тому подобное.

На влияние порядка смешения реагентов впервые указал Н.А.Тананаев на примере обнаружения ионов меди (II), открываемых при добавлении к аналиту растворов уксуснокислого бензидина, а затем - цианида калия. При изменении последовательности добавления реагентов медь может быть вообще не обнаружена.

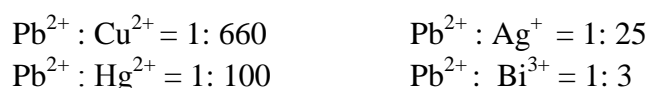
При проведении капельных реакций на бумаге часто предел обнаружения зависит от сорта используемой бумаги. Так, обнаружение гексацианоферрат (II)-иона по образованию «берлинской лазури» на беззольном фильтре позволяет понизить предел обнаружения на 40 % по сравнению с реакцией, проводимой на «обычной» фильтровальной бумаге.

При проведении микрокристаллоскопических реакций И.М.Коренман установил, что можно достичь понижения предела определения почти в два раза, если каплю исследуемого раствора предварительно выпарить и наносить реагент на охлажденный сухой остаток.

Посторонние ионы. Установлено, что при проведении реакций капельным способом предел обнаружения может сильно повышаться. Это происходит по ряду причин. Так, посторонние ионы могут образовывать с определяемым ионом комплексные соединения, вследствие чего не образуется осадок, не появляется необходимая окраска и т.д. Поэтому для характеристики аналитических реакций пользуются величиной «предельного отношения» P обнаруживаемого иона a к наибольшему количеству примеси b , в присутствии которой его можно открыть без отделения:

$$P = 1 : \frac{b}{a}.$$

Таким образом, предельное отношение является мерой специфичности аналитической реакции. Например, 0,5 мг ионов свинца (II) можно обнаружить микрокристаллоскопически по образованию осадка $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ при следующих предельных отношениях с другими катионами:



Количество вещества, необходимое для одного определения. Пусть обнаруживаемый минимум определяемого вещества составляет 0,1 мкг. Поскольку для проведения реакции необходим двойной избыток вещества, то нужно взять $2 \cdot 10^{-7}$ г. Если вещество находится в виде раствора ($\rho = 1$), то объем составит $2 \cdot 10^{-7}$ см³, а при плотности равной 10, объем составит $2 \cdot 10^{-8}$ см³.

В тех случаях, когда определяемое вещество является составной частью твердой смеси или раствора, необходимый минимум вещества для проведения одного испытания будет больше. Если массовая доля определяемого вещества составляет 1 %, а обнаруживаемый минимум – 0,1 мкг, то минимальное количество вещества для одного испытания составит $2,0 \cdot 10^{-5}$ г смеси, при 0,001 % - 2,0 мг, при 0,0001 % - 200 мг смеси.

Следовательно, даже при низком пределе обнаружения (0,1 мкг) для нахождения небольших количеств примесей необходимо пользоваться достаточно большими навесками исследуемого вещества.

При анализе технических и природных образцов обнаруживаемый минимум обычно составляет величину (0,1 – 1,0) мкг. Поэтому на практике приходится часто прибегать к различным приемам, которые позволяют понизить эту величину:

метод флотации - осадок продукта реакции флотируется (собирается) в виде пленки на поверхности раздела двух несмешивающихся жидкостей. При этом предел обнаружения может понизиться в 100 и более раз;

получение смешанных кристаллов (изоморфная смесь) - это происходит в тех случаях, когда два элемента образуют аналогичные по химическому составу кристаллы одинаковой сингонии с близкими кристаллографическими константами. Данное явление широко используется для понижения предела обнаружения в микрокристаллокопии;

метод экстракции - в этом методе окрашенное соединение концентрируется из водной в органическую фазу. При этом наблюдается усиление окраски;

каталитические реакции, в которых малые количества ионов резко увеличивают скорость той или иной реакции, выступая в качестве катализаторов. Предел обнаружения таких веществ может составлять несколько сотых долей микрограмма;

использование явления люминесценции (появление или гашение) - при проведении реакций капельным методом на фильтровальной бумаге можно понизить предел обнаружения до (0,001 – 0,005) мкг.

Наряду с чувствительностью аналитических реакций большое значение для анализа имеет их специфичность. *Специфической реакцией* на данный ион называется такая реакция, которая позволяет обнаружить его в смеси с другими ионами. Таких реакций немного, и чаще приходится иметь дело с *селективными (избирательными) реакциями*, которые дают одинаковый или сходный эффект с несколькими ионами. Степень селективности таких реакций тем выше, чем меньше число ионов, с которыми они дают схожий аналитический сигнал.

Применяя специфические и высокоселективные реакции, можно обнаруживать ионы так называемым *дробным методом*, т.е. непосредственно в отдельных порциях исследуемого раствора независимо от содержания в нем других ионов. В этом случае не имеет значения порядок обнаружения отдельных компонентов смеси.

Задачи

1 Микрокристаллоскопической реакцией с нитратом серебра можно обнаружить 0,025 мкг хрома в виде красно-оранжевых кристаллов дихромата серебра. Пользуясь тем, что осадок хромата серебра является изоморфным с сульфатом серебра, осаждением смешанных кристаллов сульфата и хромата серебра можно понизить предел обнаружения хрома до 0,0035 мкг. Имея в виду, что объем капли для микрокристаллокопии достигает до $0,002 \text{ см}^3$,

определите разницу в предельном разбавлении анализируемого на хром раствора в первом и во втором случае.

Ответ: 80 000 и 570 000

2 Реакция обнаружения железа (III) в виде красных роданидных комплексов является одной из распространенных реакций на ионы железа. Предел обнаружения при проведении реакции капельным методом на пластинке равен 0,25 мкг железа при предельном разбавлении раствора 200 000. Если красные комплексы экстрагировать трибутиламиноом и амилацетатом, то в капле раствора можно обнаружить 0,057 мкг железа. Во сколько раз, применяя экстракцию, можно увеличить разбавление анализируемого раствора?

Ответ: более чем в 4 раза; 877 200

3 Для обнаружения нитрит-ионов используется диазореакция Грисса, в результате которой образуется азокраситель красного цвета. При проведении реакции на капельной пластинке путем смешивания капли анализируемого раствора с каплей растворов сульфаниловой кислоты и альфа-нафтиламина красное окрашивание появляется при наличии 0,01 мкг азотистой кислоты (предельное разбавление $5 \cdot 10^6$). Если ту же реакцию выполнять как капельную на фильтровальной бумаге, пропитанной сульфаниловой кислотой и оксалатом альфа-нафтиламина, то можно обнаружить 0,00005 мкг нитрита в микрокапле ($0,5 \text{ мм}^3$). Рассчитайте и сравните между собой показатели чувствительности данной реакции для обоих методов.

Ответ: 6,78 и 7,0

4 Синюю окраску «берлинской лазури» можно заметить при обработке раствором железа (III) раствора ферроцианида объемом не менее 3 см^3 при разбавлении равном 400 000. На бумаге же, пропитанной хлоридом железа (III), голубое кольцо берлинской лазури появляется от одной капли ($0,05 \text{ см}^3$) раствора гексацианоферрата (II) калия, разбавленного даже до 1: 700 000. Каков предел обнаружения ферроцианида в обоих методах? Показатель чувствительности? Абсолютный обнаруживаемый минимум?

Ответ: $2,5 \cdot 10^{-6}$; $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$; 5,60; 5,85; 7,50; 0,07 мкг

5 В пробирке никель можно обнаружить с помощью диметилглиоксима в 2 см^3 раствора с предельным разбавлением 700 000. Если каплю ($0,05 \text{ см}^3$) раствора никеля (II) наносят на бумагу, пропитанную диметилглиоксимом, то заметное изменение окраски происходит в присутствии 0,015 мкг никеля. Каково предельное разбавление раствора в этом случае? Каков открываемый минимум никеля в пробирочной реакции? Сравните показатели чувствительности пробирочной и капельной реакций обнаружения никеля диметилглиоксимом.

Ответ: 3300 000; 2,8 мкг; 5,84 и 6,52.

6 Ниже перечислены реагенты, используемые для осуществления некоторых цветных реакций на медь капельным методом. Вычислите и внесите в таблицу недостающие характеристики и сделайте вывод о сравнительной чувствительности приведенных реагентов при реакциях обнаружения меди (II).

Реагент	m, кг	Предельное разбавление	Минимальный объем, см ³	Показатель чувствительности, pD	Ответ
NH₃·H₂O	?	250000	0,05	?	0,2; 5,40
HCl	1	?	0,05	?	50000; 4,70
(NH₄)[Hg(CNS)₄]	0,1	10000	?	?	0,001; 4,0
K₄[Fe(CN)₆]	0,02	?	0,05	?	2500000; 6,40

7 Для обнаружения катионов калия действием кобальтинитрита натрия взято 2 мг анализируемого вещества. Каково должно быть массовое содержание (%) калия в нем, если обнаруживаемый минимум равен 4 мкг калия?

Ответ: 0,2 %

8 Для обнаружения в растворе калия используются следующие реагенты. Вычислите и внесите в таблицу недостающие характеристики. Сделайте вывод о сравнительной чувствительности используемых для обнаружения катиона калия аналитических реакций обнаружения.

Реагент	m, мкг	Предельное разбавление	Минимальный объем, см ³	Показатель чувствительности, pD	Ответ
K₂Na[Co(NO₂)₆]	4	?	0,05	?	13000; 4,11
K₂Ag[Co(NO₂)₆]	?	50000	0,05	?	1; 4,70
KPb[Co(NO₂)₆]	0,15	6600	?	?	0,001; 3,82
K₂PtCl₆	5	?	0,05	?	10000; 4,0
KHC₄H₄O₆	?	1000	0,05	?	50; 3,0

9 Известно, что абсолютный предел обнаружения меди по реакции с водным раствором аммиака равен 0,2 мкг. Возможно ли обнаружить медь этой реакцией из 0,02 см³ раствора с разбавлением 250000?

Ответ: нет.

10 Какой минимальный объем раствора (см³) соли ртути (II) следует использовать для ее обнаружения в виде кристаллов тетрароданомеркураата кобальта, если абсолютный предел обнаружения равен 0,04 мкг ртути, а предельное разбавление 25000?

Ответ: 0,001 см³

11 Микрокристаллоскопической реакцией с тетрароданомеркураатом аммония можно обнаружить 1 мкг кадмия. Каков должен быть минимальный объем раствора с разбавлением равным 1 000?

Ответ: 0,001 см³

2 Способы и техника выполнения капельных и микрокристаллоскопических реакций

2.1 Капельный анализ

Капельный анализ (spot test analysis) относят к чувствительным и селективным методам. Он основан на таких химических реакциях, которые позволяют использовать (1-2) капли анализируемых растворов реагентов. Обычно способы выполнения не предусматривают использования каких-либо оптических приборов. Как правило, способы и техника выполнения капельных реакций достаточно просты и занимают немного времени. При анализе сложных материалов иногда приходится проводить предварительное разделение компонентов материала.

Выбор метода проведения реакции определяется природой анализируемого вещества и доступностью реактивов. Основным моментом в капельном анализе является проявление и наблюдение цветного пятна, которое получают при помощи реагента.

Наиболее часто в капельном методе анализа применяются следующие способы выполнения реакций:

1 Нанесение капель анализируемого раствора и раствора реагента на пористую (бумага, волокно) или гладкую (стекло, фарфор) поверхность.

2 Нанесение капли анализируемого раствора на пористую поверхность, предварительно пропитанную раствором реагента.

3 Нанесение реактива на небольшое количество твердого образца (остатки после сжигания или выпаривания, частицы растертого материала и т.п.).

4 Определяемое вещество выделяется в виде газа и приводится в соприкосновение с каплей реагента или с реагентной бумагой.

5 Каплю анализируемого раствора смешивают с достаточно большим объемом реагента (0,5-2,0 см³), а затем проводят экстракцию продукта реакции (Ф.Файгль).

При проведении капельных реакций необходимо помнить, что реакции обнаружения для уверенности их воспроизводимости должны быть повторены несколько раз. Кроме того, необходимо проводить контрольные и холостые опыты. При этом должны выполняться такие условия, как чистота реактивов (ч.д.а., х.ч.), рабочего места и оборудования, четкое соблюдение экспериментальных условий, описанных в методике.

По сравнению с макро- и полумикроанализом в капельном методе применяются специальные материалы и посуда, что приводит к ряду специфических приемов. В частности, широко используется капиллярный анализ, основанный на разделении смеси растворенных веществ при движении их с различной скоростью в капиллярах пористого материала, то есть используются капиллярно-поверхностные свойства пористых тел. Эти явления становятся возможными по ряду причин:

–различная скорость диффузии компонентов анализируемого раствора. При большом значении коэффициента диффузии вещество продвигается с большей скоростью и образует крайнюю зону;

–проявление адсорбции веществ на пористом материале;

–диффузия и адсорбция заряженных частиц коллоидных растворов. Поскольку при обычных условиях смоченная водой бумага заряжена отрицательно, то происходит коагуляция положительно заряженных зольей;

– в случаях применения водно-органических растворителей при движении по капиллярам бумаги испаряется растворитель с большим давлением пара, а нерастворимые в воде вещества осаждаются между волокнами фильтровальной бумаги, где и происходит накопление растворенного вещества (М. С. Цвет).

В капиллярном методе капельного анализа наиболее часто в качестве пористого материала применяется фильтровальная бумага. Как указывалось выше, сорт бумаги достаточно сильно влияет на отчетливость получаемых результатов и предел обнаружения. Более пригодной является мягкая беззольная бумага.

Явления, которые можно наблюдать при нанесении капли медленно испаряющейся жидкости на сухую фильтровальную бумагу, изображены на рис.1;

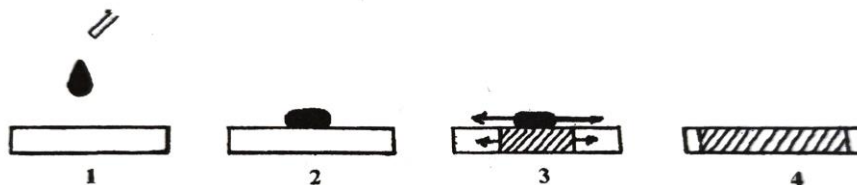


Рис.1. Явления, наблюдаемые при нанесении капли на бумагу

При смачивании бумаги каплей раствора растворенное вещество накапливается в центре пятна или образует пятно по периферии. В зависимости от толщины бумаги вещество может адсорбироваться на ней хуже или лучше, что показано на рис.2

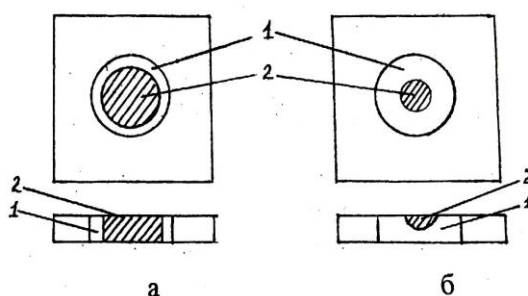


Рис.2. Адсорбция вещества на фильтровальной бумаге 1- растворитель; 2 - вещество
а - пятно мало адсорбирующегося вещества на тонкой бумаге;
б - пятно сильно адсорбирующегося вещества на толстой бумаге;

Следовательно, хорошо адсорбирующиеся вещества лучше открывать на толстой бумаге, а плохо адсорбирующиеся - на тонкой. Эти же рекомендации можно отнести и к другим пористым материалам.

Кроме капиллярных явлений эффект реакции увеличивают и некоторые другие процессы. В частности, происходит местное обогащение «капельного пятна» продуктом реакции, поскольку реакция протекает в основном на поверхности бумаги и осадки распределены очень тонким слоем. Особенно это относится к редокс-процессам.

2.1.1 Реакции на фильтровальной бумаге

Для обнаружения того или иного иона проводят реакции на фильтровальной бумаге с целью получения аналитического сигнала в виде цветных пятен или колец. Для получения отчетливых пятен необходимо соблюдать определенные правила и условия:

- капля раствора реагента не должна свисать с кончика капилляра;

–для получения пятна необходимо слегка коснуться концом капилляра бумаги. При этом капля раствора не должна капать на бумагу, а раствор должен свободно истекать из капилляра; время соприкосновения капилляра с бумагой должно быть небольшим, тогда пятна получают необходимых размеров;

–величина пятна должна быть (2–3) мм в диаметре. При большом количестве жидкости бумага не успевает впитывать ее полностью, поэтому реакция теряет отчетливость, так как избыток реактива стекает струйкой с бумаги, а не реагирует с анализируемым раствором;

–первое пятно должно быть круглым. Для этого капилляр заполняют жидкостью в таком количестве, которое может само подняться при соприкосновении капилляра с раствором. Получив пятно с диаметром (2 – 3) мм, капилляр быстро отнимают от бумаги;

–при добавлении реактива на первое пятно капилляр нужно ставить в его центр. При этом фильтровальную бумагу поддерживают снизу указательным пальцем около пятна. Как только реактив смочит все пятно, капилляр очень быстро отнимают (Л.М.Кульберг рекомендует не поддерживать фильтровальную бумагу снизу указательным пальцем, а держать ее несколько наклонно левой рукой на весу);

–после соприкосновения капилляра с бумагой при нанесении реактива на пятно, капилляр необходимо промыть от частично захваченного с бумаги раствора. Для этого Н.А.Тананаев рекомендует прикоснуться и нажать кончиком капилляра чистого участка бумаги. Истекающая жидкость обмывает кончик капилляра и им можно снова отбирать реагент из реактивной склянки.

Для нанесения на бумагу раствора испытуемого вещества или раствора реактива можно вместо капилляра использовать стеклянную палочку диаметром около 3 мм, которая дает каплю объемом $0,05 \text{ см}^3$ или пипеточный лабораторный дозатор П1-0,02 (0,05) со сменным пластиковым наконечником.

Для того чтобы обнаружить *следовые количества аналита*, пользуются особым приемом - последовательным наложением капель исследуемого раствора и реагента друг на друга (Н.А.Тананаев). Для этого в центр фильтровальной бумаги помещают каплю раствора реагента. На центр влажного пятна наносят быстрым прикосновением капилляра к бумаге каплю анализируемого раствора. На это же место и тем же способом наносят затем раствор реагента и т.д. Общий объем анализируемого раствора не должен при этом составлять более $0,01 \text{ см}^3$ (4-5 прикосновений капилляра с очень узким выходным отверстием).

При таком способе нанесения капель осадки наслаиваются друг на друга и интенсивность окраски увеличивается.

Осаждение на бумаге. При обнаружении того или иного элемента в ходе анализа вещества исследователь часто сталкивается с мешающим влиянием тех или иных ионов:

- мешающие ионы дают с реагентом схожий аналитический сигнал (окрашенное пятно), как и обнаруживаемый ион;

- предел обнаружения открываемого иона повышается вследствие того, что мешающие ионы дают с реагентом слабые аналитические сигналы, например, слабо окрашенные пятна. Вследствие этого происходит маскирование основного аналитического сигнала с аналитом;

- ионы, обладающие собственной окраской и присутствующие в достаточно высоких концентрациях, могут мешать обнаружению аналита.

В каждом из этих случаев открываемый ион отделяют от мешающих компонентов реакциями осаждения на бумаге. При этом осадок обнаруживаемого иона остается в центре

влажного пятна, а мешающие ионы подвергаются капиллярной диффузии на периферию по кольцевой зоне вокруг осадка. Действуя затем раствором реагента в центр осадка, получают характерное окрашивание. Таким образом, образование осадка и фильтрование происходят на поверхности бумаги.

Промывание осадков на бумаге. Очищение осадка также можно проводить непосредственно на бумаге методом промывания. Для этого в центр пятна наносят капилляром каплю промывной жидкости или воды. После этого начинается увеличение кольцевой зоны вокруг осадка. В центре остается промытый осадок, на периферии - примеси. Если фильтрат не используют для дальнейшего анализа, то бумагу можно полностью окунуть в промывную жидкость (Ф.Файгель). Если осадок необходимо промыть вторично, то необходимо дождаться, чтобы предыдущая капля промывной жидкости полностью впиталась бумагой.

Лучше всего перед повторным промыванием пятно высушить, тогда осадок более основательно фиксируется на бумаге и предотвращается возможность его вымывания. В достаточно узкой зоне вокруг осадка должна находиться после промывания только промывная жидкость.

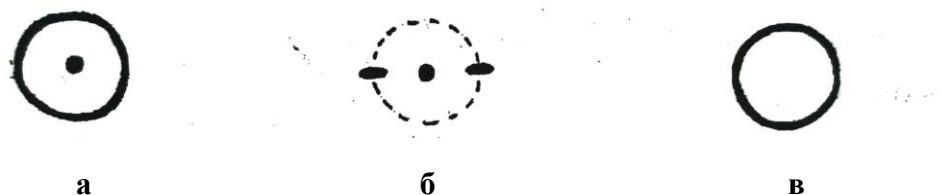


Рис.3. Обнаружение открываемого иона после промывания осадка.

Выполняя дальнейший анализ по обнаружению определяемого иона, смачивают раствором реагента центр осадка и наблюдают появление характерной окраски в центре пятна и на периферии (рис. 3а), причем центральное пятно должно быть окрашено в цвет реагента или окружено бесцветной зоной, которая окаймляется цветным кольцом, содержащим соединения мешающих ионов.

Бесцветная зона указывает на правильно проведенное промывание осадка. В противном случае все пятно будет окрашено. Чтобы убедиться в правильности проведения данной операции, можно поступить другим образом.

Капилляром, содержащим раствор реагента, проводят через центр по всему влажному пятну. При этом образуется три цветных пятна: два на периферии и одно в центре (3б). При отсутствии определяемого иона центральное пятно не образуется (3в).

В качестве дополнительных проб можно провести анализ на растворенные вещества, которые диффундируют на периферию. Для этого каплю реагента помещают на сухое место бумаги рядом с первым пятном. Реагент, распространяясь по бумаге, соприкасается с периферией первого пятна, где и наблюдается изменение окраски.

Обработка парами летучих веществ. При выполнении реакции на фильтровальной бумаге с помощью летучих реактивов (бром, аммиак, уксусная кислота) рекомендуется пользоваться не их растворами, а проводить обработку в их парах. Для этого можно полоску влажной фильтровальной бумаги, смоченную анализируемым раствором, поместить над горлышком склянки с летучим реактивом.

2.1.2 Реакции на часовом стекле, капельных пластинках, в микропробирках

При выполнении реакций на часовых стеклах, капельных пластинках, в микропробирках не имеется каких-либо принципиальных отличий от проведения реакций макрометодами, принципиальное различие состоит только в количестве реагирующих веществ. Поэтому главное в капельном микроанализе - получение хорошо видимой цветной окраски или осадка.

Для наблюдения белых или слабоокрашенных осадков рекомендуется под часовые стекла или стеклянные капельные пластинки подкладывать черный фон, например, черную бумагу. В тех случаях, когда при проведении реакции необходимо провести экстракцию вещества или флотацию осадка, капельную реакцию проводят в микропробирке. При этом общий объем анализируемого раствора должен быть не более $0,25 \text{ см}^3$ (от 1 до 5 капель).

Как правило для проведения реакции отбирают $0,1 \text{ см}^3$ раствора. При этом пипетку с раствором держат вертикально над горизонтальной поверхностью, а кончик пипетки должен находиться на расстоянии (1-2) см от места нанесения капли. Капли можно наносить друг на друга или рядом, в последнем случае реакция протекает при смешивании отдельных капель растворов, например, стеклянной палочкой.

Иногда в ходе анализа приходится проводить промывание полученных на капельных пластинках осадков. Из-за малого количества получаемого осадка техника промывания и фильтрования в капельном методе резко отличается от техники проведения подобных операций в пробирках.

При проведении *реакций осаждения* на холоду или при слабом нагревании, можно воспользоваться стеклянными пластинками. Для более полного осаждения проводят перемешивание стеклянной палочкой. Если осадка образуется мало, то он принимает форму линий, которые прочерчивает палочка на стекле.

Часто в ходе осаждения необходимо проводить нагревание растворов. В таких случаях рекомендуется проводить реакцию на фарфоровой пластинке или в фарфоровой микрочашке, что позволяет производить сильное нагревание и даже прокаливание осадка.

Фильтрование осадков в зависимости от условий предложено проводить несколькими способами (Н.А.Тананаев):

а) полоску фильтровальной бумаги шириной (2-3) мм складывают вчетверо, смачивают каплей воды и помещают на часовое стекло около раствора с осадком. Затем легко нажимают фильтрующим капилляром на фильтр и вдвигают его в раствор. Фильтруемую жидкость всасывают в капилляр, после этого прозрачный фильтрат переносят на часовое стекло. Операция фильтрования занимает от нескольких секунд до (3-5) минут.

При фильтровании щелочных растворов поступают следующим образом. Жидкость над осадком сильно разбавляют водой и нагревают. Затем легким кругообразным встряхиванием собирают осадок в центре, декантируют мутноватую жидкость и переносят ее на часовое стекло, на котором проводят фильтрование.

б) полоску фильтровальной бумаги, шириной около 1 см, складывают вчетверо. На верхнюю часть полоски помещают раствор с осадком и через некоторое время большая часть осадка остается на ней, а фильтрат смачивает ниже лежащие части полоски бумаги. В фильтрате можно обнаруживать определяемый элемент с помощью капельных реакций.

в) предыдущий способ часто используется в упрощенном варианте: на полоску фильтровальной бумаги помещают раствор с осадком так, чтобы во влажном пятне осадок занимал место в центре. Раствор расходится вокруг осадка, образуя в большинстве случаев

влажную бесцветную зону фильтрата, в которой и обнаруживают определяемый ион так, как описано ранее. Если осадок не взаимодействует с добавляемым реагентом, то раствором последнего можно смочить все пятно вместе с осадком. Обычно раствором реагента смачивают периферию влажной зоны.

В случае необходимости работы с осадком его обычно предварительно **промывают** непосредственно на фильтре. Для этого к осадку на фильтре приливают достаточно большой объем воды - от 1 до 3 см³: фильтр помещают на часовое стекло или в фарфоровую чашку, очищают его от осадка с помощью стеклянной палочки и перемещают на край часового стекла. Затем к осадку добавляют горячую воду и, вращая часовое стекло, заставляют осадок быстро осесть на дно. Жидкость над осадком отбирают капилляром и отбрасывают, если дальнейшая работа с ней проводиться не будет. Капилляром во время всасывания вращают по поверхности жидкости по окружности, чтобы осадок не увлеклся со дна. Таким образом, осадок можно промыть неоднократно. В конце остаток жидкости отбирают через фильтр. Этот метод промывания осадка - метод декантации - позволяет достичь его высокой чистоты.

Выпаривание и высушивание на водяной бане. Водяную баню можно приготовить из небольшой фарфоровой чашки, покрытой часовым стеклом. Для этого чашку наполняют наполовину водой и нагревают до легкого кипения. Для подсушивания фильтровальной бумаги ее кладут на часовое стекло. Высушивание занимает несколько минут. Таким же образом можно выполнить и операцию выпаривания. Для этого стекло с выпариваемым раствором помещают на чашечку с кипящей водой.

2.1.3 Реакции на поверхности испытуемого материала

Проведение капельных реакций непосредственно на поверхности испытуемого материала является очень удобным приемом, поскольку можно обойтись без предварительного взятия пробы. Особенно это важно при анализе очень мелких или очень больших объектов, в полевых условиях или при проведении экспрессных анализов.

В этих случаях чаще всего пользуются такими реакциями, которые протекают на поверхности материала при взаимодействии с реактивами. Эти реакции называются топахимическими. Иногда перед проведением реакции вещество необходимо перевести в растворимое состояние. Для этого каплю растворителя помещают на поверхность материала и выполняют реакцию с образовавшимся раствором на поверхности образца как на капельной пластинке.

Если до проведения реакции необходимо провести операции фильтрования, прокаливания, выпаривания и т. п., то образовавшийся раствор переносят с помощью капилляра с поверхности материала на капельную пластинку, фильтровальную бумагу или в микропробирку и поступают так, как описано выше.

На принципе использования топахимических реакций проф. Н.А.Тананаев разработал в 1942 г. бесстружковый метод анализа для качественной оценки составных частей сплавов по пятибальной системе (очень много, много, достаточно, мало, следы) и для полуколичественного определения содержания примесей в металлах.

2.1.4 Реакции на острие бумаги

Реакции на острие бумаги носят название акрореакций, они отличаются очень низким пределом обнаружения, но в настоящее время, к сожалению, используются очень редко. Этот метод - метод Скалоса - заключается в том, что анализируемый раствор адсорбируют только

заостренным треугольным концом (площадь около 5 мм^2) полоски фильтровальной бумаги, (рис.4). Бумагу нужной для анализа конфигурации вырезают ножницами, а в случаях определения никеля (II) или железа(III) - стеклом. В ходе выполнения реакции на остром конце бумаги должен находиться необходимый минимум обнаруживаемого вещества, Если концентрация его в анализируемом растворе мала, то необходимо провести **концентрирование** одним из ниже предложенных способов:

- Каплю анализируемого раствора объемом около $0,05 \text{ см}^3$ концентрируют в стеклянной микрочашке над экранированным пламенем. Раствор упаривают до объема, способного полностью впитаться острием полоски фильтровальной бумаги, которую держат пинцетом. Выпаривание проводят очень осторожно, чтобы не произошло полное выпаривание капли. Затем кончик бумаги высушивают и погружают в каплю реактива, чтобы получить определенный аналитический сигнал.

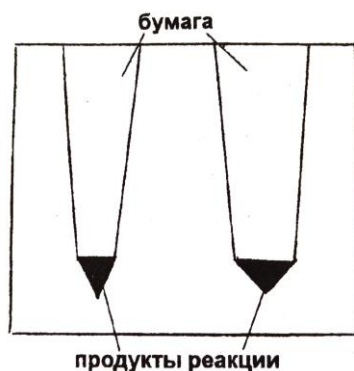


Рис.4. Метод определения элементов по Скалосу

- Каплю анализируемого раствора выпаривают досуха. Острые фильтровальной бумаги смачивают необходимым раствором реактива и переносят на него сухой остаток из чашечки.

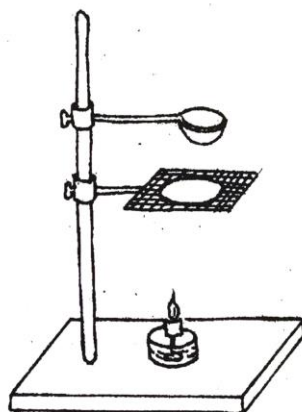


Рис.5, Выпаривание над экранированным пламенем.

- При работе с сильно гигроскопическими веществами или невозможностью по каким-либо причинам провести выпаривание анализируемого раствора можно, слегка касаясь крупной капли раствора кончиком бумаги, всасывать часть жидкости, высушивать бумагу, снова смачивать и так до тех пор, пока вся капля не будет сконцентрирована на кончике бумаги.

2.2 Микрориссталлоскопия

2.2.1 Характеристика кристаллических осадков

В микрориссталлоскопическом методе анализа используются такие реакции, в результате которых выпадают крупнокристаллические осадки, размеры кристаллов составляют 50 мкм и более, а форма и детали кристаллов при этом должны быть хорошо видны под микроскопом при небольшом увеличении (60-100 раз). Если нет возможности получать малорастворимый осадок с кристаллическим строением, пользуются реакциями, в результате которых получают мелкокристаллические и даже аморфные осадки.

Поскольку в микрориссталлоскопии главным критерием для идентификации вещества является внешний вид кристаллов осадка, то необходимо учитывать *влияние различных факторов на форму, размеры и цвет кристаллов*:

а) **скорость осаждения**. В случае малого насыщения растворов (растворы с низкой концентрацией определяемого вещества) осаждение происходит медленно, поскольку центров кристаллизации возникает мало. Поэтому ионы, входящие в кристалл, располагаются друг относительно друга в строго ориентированном положении, кристаллы образуются крупных размеров, правильной характерной формы.

При значительном пересыщении в концентрированных растворах образуется очень много центров кристаллизации, происходит быстрое осаждение. При этом выпадают мелкие или нехарактерные кристаллы, дендриты. То есть *скорость осаждения является функцией концентрации* определяемого вещества. Для реакций, выполняемых на предметном стекле, на скорость образования кристаллов влияет также и *быстрота испарения растворителя*, то есть увеличение концентрации раствора. По этой причине при проведении реакции в пробирке из разбавленных растворов хлорида кальция при добавлении раствора серной кислоты осадок гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не образуется. В то же время на предметном стекле осадок выпадает достаточно быстро. Причем, чем меньше капля раствора, тем больше удельная испаряющая способность капли и кристаллы появляются быстрее.

Для получения хорошо сформированных кристаллов используются следующие *приемы замедления кристаллообразования*:

- капли анализируемого раствора и реагента помещают рядом на предметном стекле, их соединяют между собой с помощью тонкой стеклянной палочки, правильно сформированные кристаллы образуются по краю капли;

- добавление веществ, увеличивающих растворимость осадка: например, при осаждении сульфата свинца растворы подкисляют азотной кислотой, выпадают кристаллы правильной формы.

Следует помнить, что любое ускорение образования осадка – добавление этилового спирта, изменение величины pH раствора - приводит к появлению мелких, неправильных кристаллов или дендритов — кристаллов древовидной формы (рис. 6, 7).

Кристаллический дендрит - это кристалл, который развивается с типичной многоветвленной формой. Название происходит от греческого слова дендрон (δενδρον), что означает "дерево" - структура кристалла напоминает структуру дерева.

Необходимо отметить, что чем меньше растворимость осадка, тем мельче кристаллы образующегося осадка.

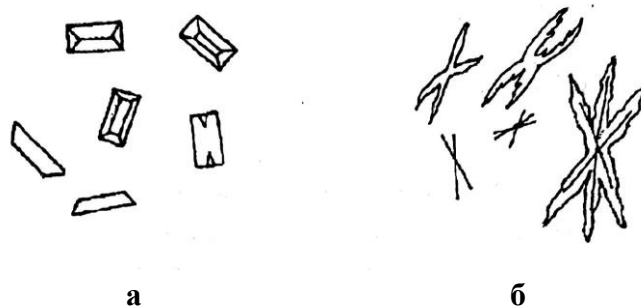


Рис.6. Кристаллы $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

а) при медленной кристаллизации б) при быстрой кристаллизации

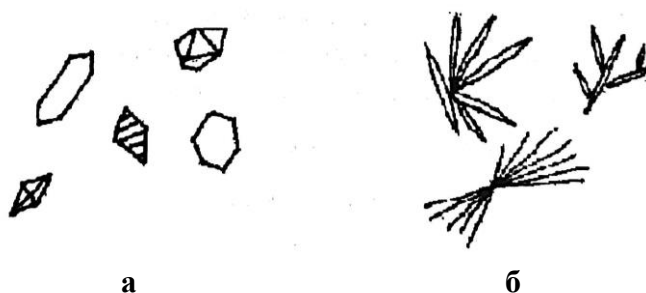


Рис.7. Кристаллы $\text{SnCl}_2 + \text{KJ}^*$

а) из разбавленных растворов б) из концентрированных растворов

Таблица 4 Зависимость размера кристаллов от их растворимости (И.М.Коренман)

Катион	Растворимость хлорплатината при $t=100\text{ }^\circ\text{C}$; г/100 см ³	Размер кристаллов, мкм	Обнаруживаемый минимум катиона, мкг
NH_4^+	—	80	0,5
K^+	5,18	70	0,5
Rb^+	0,63	20	0,3
Cs^+	0,38	6	0,1
Tl^+	0,051	1,5	0,08

б) **наличие посторонних веществ.** Например, если осаждают свинец (II) в виде хлорида из растворов, содержащих KCl, то получаются пучки нитевидных кристаллов KPbCl_3 вместо характерных кристаллов PbCl_2 . При осаждении кальция в виде соли винной кислоты $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из растворов, содержащих борную кислоту, ионы железа (III), алюминия (III), вместо крупных, хорошо сформированных кристаллов выпадает мелкозернистый осадок.

в) **природа осадителя.** При осаждении оксалатов щелочноземельных металлов щавелевой кислотой или оксалатом аммония получаются кристаллы различной формы:

Таблица 5 Форма кристаллов оксалатов щелочноземельных металлов

Осадитель	Катион		
	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	октаэдры, квадраты, кресты	крупные октаэдры	снопы и розетки из игл
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	октаэдры	аморфный осадок с выделением 4-х лучевых розеток	ветвящиеся кристаллы и параллелограммы

Окраска кристаллов является одним из важнейших критериев идентификации вещества в ходе применения специальных реактивов. В результате взаимодействия с ними обнаруживаемый ион образует окрашенные кристаллы: иодид ртути (II) - красного или желтого цвета, иодид свинца (II) - желтого цвета; тетрароданомеркурат кобальта (II) - синего цвета и т.п.

а) осадок одного и того же соединения может иметь разную окраску вследствие ряда причин: тетрагональные кристаллы HgJ_2 имеют красный цвет, ромбические – желтый; тонкие кристаллы $Ag_2Cr_2O_7$ желтого цвета, а толстые – оранжевого и оранжево-красного; тонкие кристаллы $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ имеют темно-оранжевую окраску, толстые – черную;

б) окраска у бесцветных кристаллов может появиться вследствие явлений адсорбции, образования твердых растворов или смешанных кристаллов с окрашенными неорганическими или органическими посторонними веществами. Например, осадок сульфата бария в присутствии ионов железа (III) окрашивается в желтый цвет, в присутствии $KMnO_4$ - в розовый. Бесцветные осадки тетрароданомеркуратов кадмия или цинка в присутствии ионов кобальта (II) окрашиваются в голубой цвет, а примеси ионов меди (II) и железа (III) окрашивают их в фиолетовый цвет.

Такие красители, как метиленовый синий, эозин, ализариновый красный S также окрашивают бесцветные кристаллы различных осадков;

в) окраска некоторых кристаллических осадков может изменяться вследствие изменения их химического состава. Например, смешанные кристаллы $KMnO_4$, с метиленовым синим, имеющие синюю окраску, постепенно принимают зеленый, желто-зеленый, бурый цвет вследствие процессов разложения;

г) при рассмотрении осадков в проходящем или отраженном свете можно наблюдать различную окраску кристаллов вследствие явления дифракции и интерференции света:

Таблица 6 Окраска кристаллов в проходящем и отраженном свете

Свет	Осадок		
	$Zn[Hg(CNS)_4]$	PbJ_2	$Rb_2[BiCl_5] \cdot 2,5H_2O$
Проходящий	черный	радужный	бесцветный
Отраженный	белый	желтый	различные цвета

Меняя величину отверстия диафрагмы, можно изменять интенсивность освещения. При уменьшенном отверстии диафрагмы наблюдаются резкие очертания кристаллов в поле зрения; удастся заметить такие детали, как двойные контуры, фигуры травления и т.п. Обнаружению тонких деталей кристаллов и улучшению условий наблюдения способствует пучок света, падающий на рассматриваемые кристаллы под разными углами. Это достигается с помощью зеркала, которому придают разный наклон.

При наличии в лаборатории поляризационного микроскопа можно наблюдать очень красивое и важное в аналитическом отношении свойство кристаллов - **плеохроизм**.

Явление плеохроизма заключается в том, что кристаллы неодинаково поглощают свет в разных направлениях. Поэтому аналитик наблюдает интерференцию окраску и различную яркость кристаллов. Для наблюдения плеохроизма предметное стекло с осадком помещают на столик микроскопа. Причем, если нет поляризационного микроскопа, можно воспользоваться обычным микроскопом, в окуляр и конденсор которого помещают по небольшому отрезку поляроидной пленки. Затем, вращая предметный столик или анализатор,

наблюдают сначала одну окраску кристаллов, затем другую. Красивым плеохроизмом обладают кристаллы осадков гидротартрата калия, солей пикриновой кислоты, оксалата марганца.

2.2.2 Осаждение и перекристаллизация

При проведении реакций осаждения в микрокристаллоскопии чаще всего используют следующий способ. На предметное стекло помещают каплю анализируемого раствора, рядом с ней кладут крупинку реактива размером (0,1-0,3) мм, которую переносят из склянки стеклянной лопаточкой или палочкой. Затем концом палочки вводят реактив в край капли раствора. Если в ходе реакции не требуется нагревания, прокаливания, то каплю раствора помещают в центр предметного стекла. В случаях, когда требуется нагревание, перекристаллизация осадка или его возгонка, анализируемый раствор помещают на углу предметного стекла.

Когда реагент используется в виде раствора, то каплю его помещают на предметном стекле рядом с каплей анализируемого раствора. Для проведения реакции обе капли соединяют стеклянной палочкой или концом капилляра. Чтобы не вызвать быстрого выпадения кристаллов, капли полностью смешивать не рекомендуется.

В случае образования пересыщенных растворов для ускорения выпадения осадка можно потереть стеклянной палочкой о предметное стекло или ввести в раствор кристаллик вещества, которое должно выпасть в осадок.

Некоторые вещества, такие как сульфаты стронция, бария, хлорид серебра и другие, первоначально выделяются из растворов в виде мелкокристаллических или аморфных осадков. Для того, чтобы получить крупные кристаллы, прибегают к перекристаллизации из горячего раствора определенного растворителя. При медленном охлаждении выпадают крупные кристаллы. Если растворитель летучий (аммиак, хлороводородная кислота), то каплю с осадком можно обработать парами растворителя.

2.2.3 Фильтрование

Для фильтрования осадков с небольшим объемом жидкости (0,05-0,1 см³) существует несколько методов.

1 Способ Геммеса. На предметное стекло рядом с каплей раствора с осадком помещают прямоугольный кусочек фильтровальной бумаги (5x10 мм). К краю бумаги слегка прижимают конец капилляра для фильтрования. Противоположный край бумаги вводят в каплю. Прозрачная жидкость будет при этом подниматься вверх по капилляру (рис.8). Для промывания осадка достаточно (3-5) капель промывной жидкости.

Если фильтрат не нужен для дальнейшей работы, то можно использовать для промывания осадка узкие полоски фильтровальной бумаги шириной (1-2) мм, меняя их несколько раз.

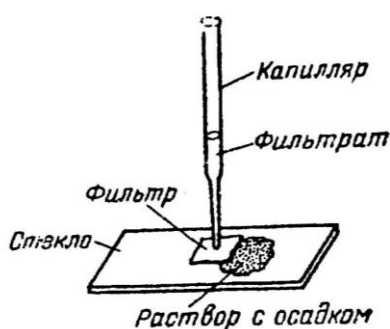


Рис.8. Фильтрование с помощью капилляра

2 При фильтровании достаточно *больших количеств жидкости* можно воспользоваться небольшой стеклянной *пипеткой*, в узкий конец которой вставлен кусочек гигроскопичной ваты, выступающий из пипетки в виде кисточки. При введении «кисточки» в каплю раствора с осадком в пипетке собирается прозрачная жидкость. Вату можно заменить фильтровальной бумагой, смоченной предварительно дистиллированной водой. Для этого кончик пипетки или капилляра обертывается кусочком влажной бумаги так, чтобы образовавшийся бумажный конус плотно прилегал к стеклу. Кончик конуса опускают в каплю и отсасывают жидкость. При этом отсасывается жидкость, не содержащая осадка.

Аналогично работает *специальная фильтровальная пипетка* (Л. М. Кульберг), изображенная на рис.9.

Пипетку легко приготовить из обычного стеклянного тройника с внешним диаметром трубки 6 мм. На короткий отросток тройника надевается небольшая резиновая груша. Один из длинных концов оттягивается в капилляр диаметром (2-3) мм. На другой длинный конец накладывается кружок фильтровальной бумаги и плотно натягивается на него кусок толстостенной вакуумной резиновой трубки таким образом, чтобы ее верхний конец выступал на 1 мм от конца стеклянной трубки. Фильтрующий конец опускают в каплю жидкости, которую необходимо отфильтровать. Резиновую грушу зажимают в ладони, а указательным пальцем закрывают оттянутый конец.

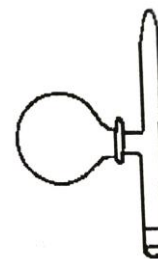


Рис.9. Фильтровальная пипетка

Отфильтрованную жидкость из прибора выпускают следующим образом: капиллярный конец помещают над капельной пластинкой в наклонном положении грушей кверху, которую сжимают и выдавливают из нее воздух.

3 Для отделения осадка от анализируемого раствора можно применять *центрифугирование* в центрифужной пробирке, при этом осадок плотным слоем собирается на дне пробирки. Центрифугат над осадком отбирают при помощи капилляра, держа при этом пробирку в наклонном положении. Если осадок нужно промыть, то промывную жидкость наливают в ту же пробирку, встряхивают с осадком и вновь центрифугируют. Данный метод отделения осадка от раствора рекомендуется в случаях малого количества осадка в большом количестве жидкости.

2.2.4 Применение реактивов в различных агрегатных состояниях

а) **Газо- и паробразные реактивы.** При применении газообразных реактивов устраняется одна из отрицательных сторон анализа в растворах – разбавление анализируемого раствора. Реакции такого типа проводят обычно в газовой камере, помещая каплю раствора летучего реактива на нижнее стекло (дно) камеры, а каплю анализируемого раствора - на внутреннюю поверхность верхнего стекла. В качестве летучих реактивов часто используют аммиак, бром, йод+KJ, пиридин. Иногда, для проведения реакций с реактивом в газообразном состоянии, можно поместить предметное стекло с каплей анализируемого раствора вниз на горлышко склянки с реактивом.

б) **Металлы как реактивы.** Используя различные металлические пластинки, можно проводить на их поверхности реакции вытеснения металлов из их солей в соответствии с рядом напряжений металлов:

Mg, Al, Mn, Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, As, Bi, Sb, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

Например, используя магниевые и оловянные пластинки, можно определить, в какой части ряда находится металл.

Для проведения пробы каплю анализируемого раствора, подкисленного соляной кислотой, помещают на очищенную металлическую пластинку. Образовавшееся серое или черное пятно рассматривают под микроскопом в отраженном свете.

Таблица 7 Аналитические сигналы при проведении реакций на металлических пластинках

Определяемый элемент	Mg- или Zn-пластинка	Cu-пластинка
Pb	<i>Дендриты, напоминающие листья папоротника. Ветки перпендикулярны к главному стволу</i>	<i>Черный или серый налет, не улетающий при нагревании</i>
Ag	<i>Дендриты, ветки которых не перпендикулярны к главному стволу, белого цвета в отраженном свете.</i>	
Ag+HNO₃+Hg_{мет} 1:5000	<i>Серые иглы и дендриты</i>	
Cu	<i>Крупные дендриты темно-коричневого цвета. Через несколько минут – бесцветные октаэдр, в проходящем свете - черные, в отраженном - белые.</i>	
Bi	<i>Густые мохоподобные мелковетвистые дендриты.</i>	
Zn, Cd	<i>На Mg-пластинке - мелкие веточки</i>	
Другие металлы	<i>Темные пятна, не имеющие правильного строения</i>	
Hg		<i>Серый налет амальгамы, при трении бумагой – с серебристым блеском, летуч.</i>
Sn		<i>Серый налет, который не улетающий при нагревании</i>
As, Sb		<i>Черный или серый налет, летуч</i>

3 Классификации катионов по аналитическим группам

Химические элементы разных групп Периодической системы (I A, B; II A, B; III A; IV A; VIII) в водных растворах существуют в виде ионов, аналитические свойства которых различны. С помощью групповых реактивов из общей смеси катионов можно выделить отдельные группы ионов со сходными аналитическими свойствами – *аналитические группы*. *Групповые реагенты* часто выступают в качестве *осадителей*. Они избирательно осаждают определенную группу катионов в специально подобранных условиях в виде таких соединений, как карбонаты, сульфиды, хлориды, сульфаты, фосфаты, гидроксиды и др. Также групповые реагенты могут селективно выделять из смеси труднорастворимых веществ группу *растворимых соединений*: комплексов, амфотерных гидроксидов, и т. д.

К групповым реагентам предъявляется ряд *требований*:

- должно происходить *практически полное осаждение* группы ионов; остаточная концентрация отделяемых ионов не должна превышать в растворе 10^{-6} моль/дм³;
- *избыток* группового реагента *не должен мешать* определению оставшихся в растворе ионов;
- после действия группового реагента полученный *осадок должен легко переводиться в раствор* с помощью кислот, оснований, реагентов-комплексобразователей и др.

Применение групповых реагентов позволило разработать различные аналитические классификации катионов (и анионов). Наибольшее распространение получили сульфидная, кислотно-основная и аммиачно-фосфатная классификации:

сульфидная классификация, предложенная Н. А. Меншуткиным, основана на различной растворимости сульфидов, гидроксидов, карбонатов и хлоридов. По этой классификации все катионы делят на пять аналитических групп (табл. 8).

Таблица 8 Сульфидная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, (\text{Mg}^{2+})$	Нет
II	$(\text{Mg}^{2+}), \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии аммиачной буферной смеси (pH 9,2)
III	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии аммиачной буферной смеси (pH 9,2)
IV	$\text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$	H_2S в кислой среде (HCl, 0,5 н.)
V	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	HCl

Сульфидный метод хорошо разработан, отличается хорошим разделением ионов и высокой чувствительностью используемых реакций. К сожалению, метод анализа, основанный на сероводородной классификации ионов, имеет ряд серьезных недостатков: склонность к образованию коллоидных сульфидных осадков; токсичность сероводорода требует специально оборудованных химических лабораторий; обязательна вентиляция, использование индивидуальных средств защиты; выполнение анализа отнимает достаточно много времени.

кислотно-основная классификация (С.Д. Бесков) основывается на осаждении таких малорастворимых веществ, как гидроксиды, хлориды, сульфаты. Групповыми реактивами являются растворы кислот и оснований.

По кислотно-основной классификации катионы делят на шесть аналитических групп (табл. 9), недостатком ее является некоторая нечеткость в разделении катионов на аналитические группы: в ходе анализа происходит переосаждение или недоосаждение ряда катионов.

Таблица 9 Кислотно-основная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент	Характеристика группы
I	$\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$	Нет	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде
II	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	HCl , 2 н.	Хлориды, нерастворимые в воде
III	$\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$	H_2SO_4 , 2 н.	Сульфаты, нерастворимые или плохо растворимые в воде и кислотах
IV	$\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}$	NaOH или KOH , 4 н раствор., избыток	Гидроксиды, растворимые в избытке щелочей
V	$\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25% раствор, избыток	Гидроксиды, нерастворимые в избытке $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
VI	$\text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25% раствор, избыток	Гидроксиды, растворимые в избытке $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

По аммиачно-фосфатной классификации (разработана А.П. Крешковым) катионы подразделяются на пять аналитических групп в соответствии с растворимостью образуемых ими фосфатов (табл. 10). Эта классификация катионов основана на использовании в качестве групповых реагентов двузамещенного ортофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в аммиачной среде, а также двузамещенного ортофосфата натрия Na_2HPO_4 , азотной HNO_3 и хлороводородной HCl кислот.

Таблица 10 Аммиачно-фосфатная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент	Характеристика группы
I	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Нет	Хлориды, нитраты и фосфаты растворимы в воде
II	$\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в 25 % растворе аммиака	Фосфаты нерастворимы в воде, избытке аммиака, растворимы в уксусной кислоте*
III	$\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в 25 % растворе аммиака (избыток)	Фосфаты нерастворимы в воде, растворимы в водном растворе аммиака
IV	$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$	HNO_3	Метасурьмяная и метаоловянная кислоты нерастворимы в воде, адсорбируют мышьяковую кислоту
V	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	Растворы HCl	Хлориды нерастворимы в воде и в разбавленных кислотах

* Фосфаты двухзарядных катионов растворимы в уксусной кислоте (2 моль/дм³), трехзарядных - нет.

4 Реакции обнаружения катионов по сероводородной классификации

4.1 Катионы, образующие растворимые в воде сульфиды

4.1.1 I аналитическая группа катионов

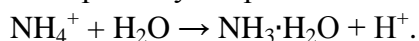


Катионы первой аналитической группы Na^+ , K^+ (Li^+ , Rb^+ , Cs^+) NH_4^+ входят в главную подгруппу первой группы периодической системы Д.И. Менделеева, являются катионами s^1 -элементов, они имеют двух- или восьмиэлектронные оболочки, подобные оболочкам элементов с электронной структурой благородного газа, малыми поляризующими свойствами и малой поляризуемостью. Катион аммония NH_4^+ по ионному радиусу занимает промежуточное положение между K^+ и Rb^+ и вступает в реакции с реагентами на K^+ . Связь этой группы катионов с анионами вследствие высокой полярности близка к ионной.

Для аналитических целей большое значение имеет такое свойство, как хорошая растворимость в воде и других полярных растворителях гидроксидов и солей щелочных металлов и аммония: сульфидов, сульфатов, карбонатов, хлоридов. Это отличает данную группу катионов от всех остальных аналитических групп. В водных растворах аквакомплексы ионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ бесцветны. Окраска их соединений определяется только окраской аниона.

Группового реагента, который осаждал бы все эти катионы, *нет*. Обнаружению в растворе ионов Na^+ и K^+ мешают все катионы. Поэтому их нужно отделять и обнаруживать отдельно после полного удаления из раствора всех других катионов.

Ионы Na^+ и K^+ в водных растворах не подвергаются гидролизу, поэтому соли этих катионов и сильных кислот имеют нейтральную реакцию раствора, а соли слабых кислот – щелочную. Катион NH_4^+ подвергается процессу гидролиза:



Следовательно, соли аммония, образованные сильными кислотами, имеют в растворах кислую реакцию, а соли слабых кислот – нейтральную, слабокислую или слабощелочную в зависимости от константы диссоциации слабой кислоты. Катионы этой группы не проявляют способности к комплексообразованию, но могут входить во внешнюю сферу комплексных соединений.

Ионы Na^+ и K^+ имеют постоянную, устойчивую степень окисления и не участвуют в окислительно-восстановительных реакциях. Катион NH_4^+ может быть окислен очень сильными окислителями (хлорная вода, «царская водка» и др.) до свободного азота. Характерными реакциями этих ионов являются реакции обмена.

Соединения катионов I группы склонны к *образованию пересыщенных растворов*, поэтому при выполнении аналитических реакций, сопровождающихся образованием осадков, требуется тщательное перемешивание реакционной смеси. Как правило, осадки медленно кристаллизуются и имеют характерную форму кристаллов, это позволяет открывать данные ионы микрокристаллоскопически. Для обнаружения катионов Na^+ и K^+ также широко используют метод окрашивания пламени.

Общегрупповые реакции

Окрашивание бесцветного пламени

Аналитические сигналы:

- K^+ - окрашивают пламя в бледно-фиолетовый цвет;
- Na^+ - окрашивают пламя в монохроматический желтый цвет;
- NH_4^+ - окрашивают пламя в малохарактерный едва заметный зеленоватый цвет.

В ходе анализа для обнаружения ионов аммония не применяется.

Реакции окрашивания пламени не имеют количественных характеристик и применяются как поверочные.

Способ выполнения. Ушко платиновой или нихромовой проволоочки, впаянной в стеклянную трубочку, предварительно очищают. Для этого конец проволоочки опускают в раствор концентрированной соляной кислоты, а затем вносят в пламя горелки. Эту операцию повторяют до тех пор, пока пламя горелки не перестанет окрашиваться. Затем в ушко проволоочки помещают небольшой кристаллик анализируемого вещества и вносят в пламя горелки. Вместо металлической проволоки возможно применение графитового стержня.

Фиолетовое окрашивание пламени в присутствии солей калия маскируется желтым цветом солей натрия. Поэтому прибегают к синему стеклу. Синее стекло достаточно хорошо поглощает желтое излучение, а фиолетовое – пропускает, в связи с чем присутствие натрия не мешает обнаружению калия.

Чувствительность реакции

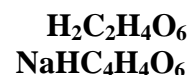
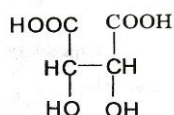
Чрезвычайно высокая чувствительность, особенно для ионов натрия.

Частные реакции

Реакции ионов K^+

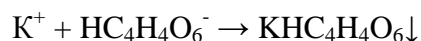
1 Винная кислота или

гидротартрат натрия



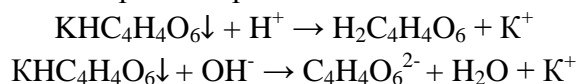
Аналитический сигнал - образование белого кристаллического осадка гидротартрата калия $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, плохо растворимого в воде и органических кислотах.

Винная кислота - слабая двухосновная органическая кислота, образует как средние, так и кислые соли. Средняя соль - тартрат калия - хорошо растворима в воде, тогда как кислая соль – гидротартрат калия - растворима сравнительно плохо, что и используется для обнаружения K^+ :



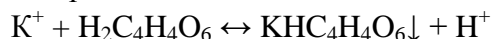
Кристаллический осадок гидротартрата калия выпадает в виде крупных призм и пластинок. Кристаллы обладают прямым погасанием и отличаются очень красивым, интенсивным плеохроизмом.

Осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ не выпадает из горячих, а также из сильнощелочных и сильнокислых растворов, вследствие проходящих при этом реакций:



Поэтому реакция анализируемого раствора должна быть слабокислая или нейтральная ($4 < \text{pH} < 7$). Нейтрализовать щелочные растворы лучше всего уксусной кислотой, так как ее избыток не мешает выпадению осадка $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Для нейтрализации сильнокислых растворов удобнее всего пользоваться не растворами щелочи NaOH , а ацетатом натрия, в присутствии которого образуется буферная смесь с $\text{pH} \sim 5$ и реакция осаждения протекает наиболее полно.

В случае применения в качестве реагента на K^+ винной кислоты анализируемый раствор подкисляется вследствие образования сильной кислоты:



и реакция становится обратимой. Поэтому к исследуемому раствору необходимо прибавлять ацетат натрия.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* На предметное стекло помещают по одной капле исследуемого раствора и раствора реагента или кристаллик гидротартрата натрия. Появление осадка можно ускорить потиранием стеклянной палочкой. Реакцию необходимо проводить при $\text{pH} \sim 5$ на холоду при достаточно большой концентрации ионов K^+ в растворе, поэтому лучше каплю исследуемого раствора предварительно упарить.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,25 мкг K^+

Предельное разбавление 1: 4 000

В присутствии этилового спирта реакция более чувствительна.

Аналогичную реакцию дают NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} и др., а также почти все трехзарядные катионы.

Реактивы

1 $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$, кристаллическая или насыщенный водный раствор;

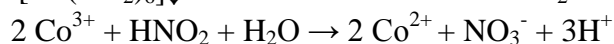
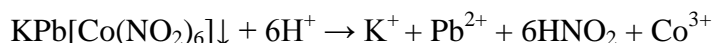
2 $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, кристаллический.

2 Кобальтинитрит свинца и натрия

$\text{NaPb}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

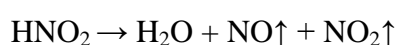
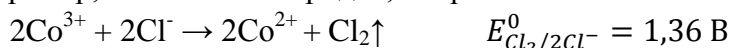
Аналитический сигнал - образование черных кристаллов комплексной соли $\text{KPb}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, осадок нерастворим в уксусной кислоте, поскольку она слабее азотистой кислоты, входящей в состав комплексного иона: $K_{\text{HNO}_2} = 5,1 \cdot 10^{-4}$, $K_{\text{HAc}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$, а концентрации ионов H^+ , образующихся при диссоциации уксусной кислоты, недостаточно для образования азотистой кислоты.

В сильных минеральных кислотах осадок растворяется с образованием азотистой кислоты, которая легко разлагается, а ионы кобальта (III) восстанавливаются до ионов кобальта (II):

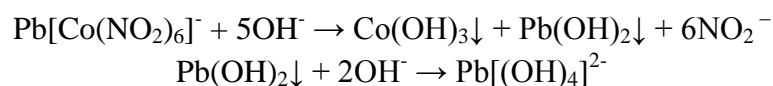


$$E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 = 1,84 \text{ В}; E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^0 = 0,94 \text{ В}$$

В растворе могут происходить различные окислительно-восстановительные реакции с участием ионов Co^{3+} и HNO_2 , например, окисление хлоридов, нитритов:



В щелочной среде реагент также разлагается и выпадают осадки гидроксидов: темно-бурый - Co (III) и белый - Pb (II):



Поэтому реакцию осаждения ионов K^+ необходимо проводить при значении pH 4-5.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* На предметном стекле упарить каплю анализируемого раствора. Сухой остаток растворить в капле 0,1 н. соляной кислоты. Затем добавить по одному кристаллу нитрата свинца (II) и нитрата кобальта (II), а также (1-2) капли насыщенного раствора (или кристаллик) нитрита натрия. Тщательно все перемешать. Через несколько минут в присутствии ионов K^+ выделяются черные, блестящие кубические кристаллы гексанитрита кобальта-свинца-калия. Потирание стеклянной палочкой не рекомендуется, так как в этом случае выпадают очень мелкие кристаллы.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 75 000

Обнаружению ионов K^+ мешают ионы NH_4^+ и щелочно-земельных металлов, а также анионы, образующие с ионами свинца (II) осадки (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} и др).

Реактивы

- 1 HCl, 0,1 н. раствор,
- 2 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, кристаллический,
- 3 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, кристаллический,
- 4 NaNO_2 , насыщенный водный раствор или кристаллический

3 Реактив Карно



Аналитический сигнал - образование желтого осадка $\text{K}_3[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$

Способ выполнения. *Под микроскопом.* Смешивают по одной капле анализируемого раствора и реактива. Наблюдают появление осадка в виде красивых желто-зеленых игл.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум (0,8 - 2,0) мкг K^+

Соли аммония мешают реакции, но не осаждаются. Осаждаются соли Rb^+ и Cs^+ .

Реактивы

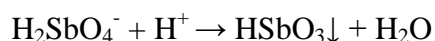
Реактив Карно - смешивают по (3-4) капли 0,5 н. растворов $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 15 см³ этилового спирта.

Реакции ионов Na^+

Дигидроантимонат калия

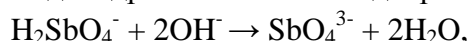


Аналитический сигнал - образование белого кристаллического осадка NaH_2SbO_4 , (рПР = 7,61). Дигидроантимонат-ион, являясь амфолитом в растворе, вступает в протолитические взаимодействия. При pH < 7 образуется метасурьмяная кислота, которая выпадает из раствора в виде белого аморфного осадка, по его выпадению нельзя делать вывод о присутствии ионов Na^+ в растворе:



Этот осадок необходимо уметь отличать от кристаллического осадка NaH_2SbO_4 .

В щелочной среде, при pH > 7 дигидроантимонат-ион депротонируется:



в результате образуется хорошо растворимая средняя соль Na_3SbO_4 . Поэтому, для успешного проведения реакции открытия иона Na^+ в растворе, необходимо поддерживать нейтральную

среду (pH~7). Кислые растворы нейтрализуют KOH, щелочные – CH₃COOH. Реакцию необходимо проводить на холоду, поскольку растворимость NaH₂SbO₄ повышается с увеличением температуры.

Из разбавленных растворов осадок NaH₂SbO₄ или не выпадает, или выпадает спустя длительное время. Это происходит вследствие значительной растворимости NaH₂SbO₄, и склонности его к образованию пересыщенных растворов.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* Каплю исследуемого нейтрального или слабощелочного раствора выпаривают досуха на предметном стекле, сухой остаток смачивают насыщенным раствором KH₂SbO₄, или в каплю насыщенного раствора KH₂SbO₄ вводят крупинку соли натрия.

При медленной кристаллизации или при незначительном количестве ионов Na⁺ получаются призмы состава NaH₂SbO₄·2H₂O. При быстрой кристаллизации образуются линзы с прямым погасанием того же состава.

Выделение осадка можно ускорить потиранием стеклянной палочкой.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,3 мкг Na⁺

Предельное разбавление 1: 3 300

Добавление этилового спирта увеличивает чувствительность реакции. Натрий можно открыть в присутствии калия в отношении 1: 99. Мешают определению ионов Na⁺ катионы всех остальных аналитических групп за исключением Ag⁺, Ni²⁺, Co²⁺.

Реактивы

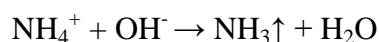
1. KH₂SbO₄, кристаллический или насыщенный раствор

Реакции ионов NH₄⁺

1 Едкие щелочи

NaOH, KOH

Аналитический сигнал - выделение газообразного аммиака с резким специфическим запахом:



Газообразный аммиак можно определить не только по запаху, но и другими способами.

Способ выполнения. *В газовой камере.* Простейшие газовые камеры можно сделать из двух часовых стекол (а) или часового стекла и воронки (б) (рис.13), закрытой кусочком ваты.

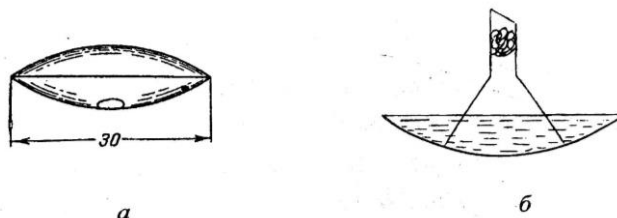
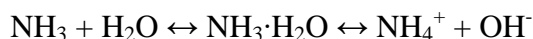


Рис.13. Газовые камеры

На внутреннюю поверхность воронки или верхнего часового стекла помещают влажную pH-индикаторную бумажку (лакмусовая, фенолфталеиновая, универсального индикатора). На нижнее часовое стекло помещают каплю исследуемого раствора и каплю раствора NaOH или KOH. Накрывают воронкой (или часовым стеклом) с индикаторной бумагой, которая через некоторое время изменяет свой цвет, поскольку газообразный аммиак растворяется в воде:



Для ускорения выделения газообразного аммиака газовую камеру слегка можно нагреть (40 °С) на водяной бане.

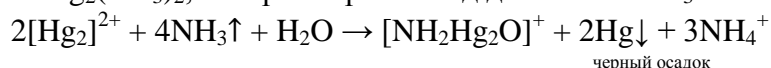
Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 500 000

Предел обнаружения 0,01 мкг

Ионы Na^+ при предельном соотношении 1000:1, а ионы K^+ при предельном соотношении 100:1 снижают чувствительность реакции. Другие катионы не мешают. Летучие органические амины реагируют аналогично солям аммония.

Вместо рН-индикаторной бумаги можно воспользоваться фильтровальной бумагой, пропитанной раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, которая чернеет под действием NH_3 :



Чувствительность реакции

Неограниченно специфическая, то есть не мешают никакие катионы

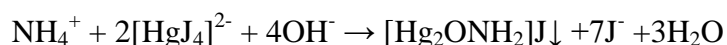
Реактивы

NaOH, KOH, 2 н. раствор

2 Тетрайодомеркурат калия (реактив Несслера)



Аналитический сигнал - образование аморфного красно-бурого осадка комплексной соли $[\text{Hg}_2\text{ONH}_2]\text{J}$:



Способ выполнения

а) *В газовой камере.* На внутреннюю поверхность верхнего часового стекла помещают фильтровальную бумагу, смоченную реактивом Несслера. На нижнее часовое стекло наносят по капле раствора аналита и раствора щелочи. Нагревают слегка на водяной бане (40 °С). В присутствии ионов аммония появляется красно-оранжевое пятно.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 500 000

Открытию аммония мешают металлическая ртуть, ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , S^{2-} и амины органических соединений.

б) *На капельной пластинке.* К капле разбавленного раствора соли аммония на капельной пластинке прибавляют 1-2 капли реактива Несслера. Выпадает красно-бурый осадок. В присутствии следов ионов NH_4^+ осадок не выпадает, но раствор окрашивается в желто-оранжевый цвет.

Определению ионов аммония мешает присутствие солей металлов, образующих малорастворимые гидроксиды, или разлагающие реактив Несслера (Hg^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+}).

в) *На фильтровальной бумаге* [1]

На фильтровальную бумагу наносят каплю 2 н. раствора KOH, в центр влажного пятна вносят каплю исследуемого раствора, затем – еще каплю раствора щелочи. В центр пятна вносят капилляром реактив Несслера. В присутствии ионов аммония появляется пятно желто-оранжевого цвета.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,002 мг ионов NH_4^+ в $0,002 \text{ см}^3$

Реакции мешает присутствие сульфид-ионов, разрушающих реактив Несслера. Их удаляют выпариванием анализируемого раствора в присутствии концентрированной соляной кислоты до влажных солей. Влажный остаток охлаждают, растворяют в воде и обнаруживают ион аммония, как описано выше.

Реактивы

1 Реактив Несслера: 11,5 г HgJ_2 и 8 г KJ растворяют в $10-15 \text{ см}^3$ воды. Добавляют 50 см^3 6 н. раствора KOH . Прозрачный раствор используют в качестве реагента.

2 KOH , 2 н. раствор

Перед обнаружением ионов натрия и калия ионы аммония удаляют, если они присутствуют в анализируемом образце, поскольку ионы аммония в растворе образуют с гидротартратом натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ – белый осадок; с $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ – черный осадок, что может помешать открытию ионов калия. Ионы аммония мешают также открытию ионов Na^+ с дигидроантимонатом калия.

Для удаления ионов аммония возможно воспользоваться одним из ниже приведенных приемов.

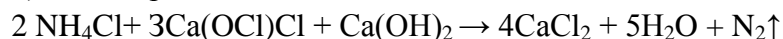
1 Связывание ионов NH_4^+ в гексаметилентетрамин. Ионы аммония при взаимодействии с формальдегидом образуют гексаметилентетрамин (уротропин):



Для полного протекания реакции выделяющиеся ионы H^+ связывают карбонатом натрия. Кроме того, последний осаждает катионы всех других групп и Mg^{2+} в виде соответствующих карбонатов или гидроксидов. Данный способ может быть использован при обнаружении ионов K^+ дробным методом.

Способ выполнения. К (2-3) каплям исследуемого раствора прибавляют равный объем 40%-ного раствора формальдегида и каплю фенолфталеина. Затем добавляют по каплям раствор Na_2CO_3 до появления устойчивой розовой окраски ($\text{pH} > 10$). Раствор нагревают (1-2) мин, осадок карбонатов и гидроксидов отделяют. Центрифугат (фильтрат) подкисляют 2 н. раствором CH_3COOH до исчезновения розовой окраски и проводят обнаружение K^+ .

2 Разложение солей аммония белильной известью. Белильная известь (смесь $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) разлагает соли аммония до свободного азота:



Белильная известь содержит гидроксид кальция, поэтому она осаждает большинство катионов в виде гидроксидов или основных солей. Ионы щелочноземельных металлов и Mg^{2+} обнаружению ионов K^+ не мешают.

Способ выполнения. К (15-20) каплям исследуемого раствора прибавляют 1 г белильной извести и 3 см^3 воды. Содержимое пробирки тщательно размешивают стеклянной палочкой до прекращения выделения пузырьков газа (N_2). В полноте удаления NH_4^+ убеждаются, добавив к раствору избыток белильной извести. Затем осадок отделяют и отбрасывают. Раствор подкисляют уксусной кислотой и кипятят для удаления хлора (тяга!). В отдельных порциях освобожденного от ионов NH_4^+ раствора можно обнаружить K^+ и Na^+ .

3 Удаление ионов NH_4^+ в присутствии летучих кислот (HNO_3 , HCl)

Способ выполнения. В фарфоровой чашке к исследуемому раствору добавляют для

подкисления концентрированную кислоту (HCl, HNO₃), выпаривают досуха и прокаливают на слабом огне до полного удаления ионов NH₄⁺ в виде солей.

Контролировать полноту удаления можно с помощью бумажки, смоченной нитратом ртути (I) (в парах) или с помощью реактива Несслера в отдельной пробирке. Если ионы NH₄⁺ удалены не полностью, то операцию прокаливания необходимо продолжить до тех пор, пока проба на ионы NH₄⁺ не станет отрицательной.

Разделение катионов K⁺, Na⁺, NH₄⁺

Анализируемый раствор предварительно испытывают в газовой камере на присутствие ионов аммония одним из выше описанных способов. Если проба показала наличие ионов NH₄⁺, то их необходимо удалить прокаливанием или связыванием с формальдегидом в уротропин.

Далее из раствора, в котором отсутствуют ионы NH₄⁺, в отдельных порциях обнаруживают ионы K⁺ и Na⁺. Определение NH₄⁺, K⁺, Na⁺ требует 5-8 минут.

Примечания

Большое количество уротропина, получающееся в случае высокой концентрации ионов NH₄⁺, может дать крупнокристаллический желтый осадок нитрокобальтата уротропина, о чем следует помнить при обнаружении ионов K⁺: K₂Na[Co(NO₂)₆] крупных кристаллов не образует.

При связывании ионов NH₄⁺ в уротропин можно открыть 0,25 мкг K⁺ в присутствии 130-кратного избытка NH₄⁺ гексанитрокобальтатом натрия.

Таблица 11 Реакции катионов K⁺, Na⁺, NH₄⁺

Реагент	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺
H₂C₄H₄O₆ (NaHC₄H₄O₆)	Из нейтральных и концентрированных растворов белый кристаллический осадок KHC ₄ H ₄ O ₆ растворимый в горячей воде, минеральных кислотах и щелочах.	—	Из нейтральных и концентрированных растворов белый кристаллический осадок (NH ₄)HC ₄ H ₄ O ₆ , растворимый в горячей воде, минеральных кислотах и щелочах.
KHSbO₄	—	Из нейтральных и слабощелочных растворов белый кристаллический осадок NaHSbO ₄	Белый аморфный осадок HSbO ₃
Едкие щелочи	—	—	При нагревании выделяется NH ₃ , который можно обнаружить: 1 По запаху; 2 По изменению цвета рН-индикаторной бумаги; 3 По почернению фильтровальной бумаги, смоченной Hg ₂ (NO ₃) ₂ ; 4 По побурению раствора реактива Несслера.

Окрашивание бесцветного пламени	Фиолетовый цвет, видимый через синее стекло	Желтый цвет, невидимый через синее стекло	Нехарактерный едва заметный зеленоватый цвет
Na₃[Co(NO₂)₆]	Желтый кристаллический осадок K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆] нерастворимый в уксусной кислоте, растворимый в минеральных кислотах.	–	Желтый кристаллический осадок (NH ₄) ₂ Na[Co(NO ₂) ₆], нерастворимый в уксусной кислоте, но растворимый в минеральных кислотах.
NaPb[Co(NO₂)₆]	Черный кристаллический осадок KPb[Co(NO ₂) ₆] нерастворимый в уксусной кислоте	–	Черный кристаллический осадок (NH ₄)Pb[Co(NO ₂) ₆], нерастворимый в уксусной кислоте.
Реактив Несслера K₂[HgJ₄]	–	–	Красно-бурый осадок [Hg ₂ ONH ₂]J нерастворимый в щелочах
Реактив Карно (Bi³⁺ + S₂O₃²⁻)	–	–	Желтый мелко-кристаллический осадок (NH ₄) ₃ [Bi(S ₂ O ₃) ₃]

Вопросы для самопроверки

1. Какой из реактивов для обнаружения ионов аммония является более специфичным: реактив Несслера или едкий натр?
2. Для чего при обнаружении ионов аммония раствор нагревают?
3. Что такое газовая камера? Предложите несколько вариантов ее устройства.
4. Смесь растворов хлоридов калия, натрия, аммония и магния выпарили, а сухой остаток прокалили в тигле до 700 °С. Какие катионы могут обнаружиться в растворе после растворения прокаленного остатка?
5. В какой среде следует действовать реактивом Несслера?
6. Какие из перечисленных катионов: кобальт (II), железо(III), калий, медь(II), кальций, никель (II), кадмий (II) могут помешать обнаружению ионов аммония реактивом Несслера?
7. Почему перед открытием калия и натрия должны быть предварительно удалены ионы аммония?
8. Какой реакцией пользуются обычно для обнаружения следов ионов аммония, в частности, для проверки полноты его удаления?
9. Какими тремя способами можно удалить ионы аммония из любого раствора?
10. Составьте уравнения реакций, происходящих при прокаливании следующих аммонийных солей: хлорида, нитрата, нитрита, сульфата, карбоната, фосфата.
11. Какими мерами можно ускорить удаление аммиака при прокаливании сухого остатка, содержащего соли аммония?
12. Какими способами можно обнаружить выделение аммиака из анализируемого раствора при обнаружении ионов аммония? Назовите 3-5 способов.
13. Какие катионы нельзя обнаруживать в присутствии катионов аммония и почему?
14. При анализе аналитик не проверил полноту удаления аммиака. Какие ошибки могут быть в результатах анализа?

15. Какая микрокристаллоскопическая реакция характерна для ионов аммония?
16. Перечислите плохо растворимые соединения катионов щелочных металлов.
17. В какой цвет окрасится пламя горелки солью натрия, калия, бария, стронция, кальция?
18. Почему реакцию окрашивания пламени следует вести в присутствии хлорид ионов?
19. Какая из реакций обнаружения калия является более чувствительной и почему: с винной кислотой, гексанитрокобальтатом натрия, гексанитро-кобальтатом натрия-свинца?
20. Почему обнаружение калия винной кислотой должно проводиться в нейтральной среде?
21. Почему для полноты осаждения калия следует вести осаждение тартратом натрия, а не свободной винной кислотой?
22. Какие реакции, препятствующие обнаружению калия, происходят с гексанитрокобальтат-ионом в кислом растворе, в щелочном растворе?
23. Каким реакциям обнаружения калия мешает катион аммония и почему? Составьте уравнения реакций.
24. Какие реактивы образуют с катионом калия и аммония желтый мелкокристаллический осадок, трудно растворимый в воде и уксусной кислоте?
25. В каких условиях следует проводить реакции катионов калия с гексанитрокобальтатом натрия, с гексанитрокобальтатом натрия-свинца?
26. Какие ионы могут помешать обнаружению ионов калия гексанитрокобальтатом натрия-свинца?
27. Почему гидротартрат калия растворяется в соляной кислоте, в щелочах?
28. Чем следует нейтрализовать образующуюся в следующей реакции соляную кислоту:

$$\text{KCl} + \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \rightarrow \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{HCl}$$
29. Охарактеризуйте микрокристаллоскопию калия.
30. Какие реактивы применяются для обнаружения ионов натрия в растворе?
31. Какими способами можно повысить чувствительность реакции обнаружения Натрия дигидроантимонатом калия?
32. Почему осаждение натрия дигидроантимонатом калия должно производиться в нейтральной, а не в кислой среде или щелочной среде?
33. При действии дигидроантимоната калия на исследуемый на присутствие ионов натрия раствор образуется белый аморфный осадок. Свидетельствует ли это о присутствии натрия? Какие ионы могут быть причиной появления такого осадка?
34. Почему в присутствии больших количеств аммонийных солей дигидроантимонат-ион и дигидроантимонат натрия разрушаются? Запишите уравнения происходящих реакций.
35. Какие ионы мешают обнаружению натрия с дигидроантимонатом калия? Как их отделить?
36. Почему обнаружение ионов калия и натрия должно производиться из отдельных порций анализируемого раствора, а не последовательно?
37. Опишите микрокристаллоскопическую реакцию на натрий.
38. Что такое реактив Карно?

4.1.2 II аналитическая группа катионов

Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

Катионы второй аналитической группы Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} относятся к главной подгруппе II группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева; катионы s^2 -элементов, имеют устойчивую 8-электронную формулу внешнего энергетического уровня s^2p^6 . Это обуславливает их устойчивость, т.е. слабую поляризуемость и ионный тип связей в неорганических соединениях. Степень окисления $2+$ этих катионов постоянна, и они не вступают в окислительно-восстановительные реакции.

Ионы магния Mg^{2+} занимают особое место, они являются переходными между катионами I и катионами II аналитических групп. Со второй аналитической группой катионов ионы магния объединяет следующее: его гидроксид $Mg(OH)_2$ и основной карбонат $Mg_2(OH)_2CO_3$ мало растворимы в воде. Но в ходе систематического анализа катионы II группы осаждают действием карбоната аммония в присутствии аммонийной буферной смеси ($pH \geq 9$). В этих условиях гидроксид и основной карбонат магния образуются, но значительная часть ионов Mg^{2+} остается в растворе, что дает основание рассматривать их как катионы I аналитической группы.

С анионами сильных кислот, кроме SO_4^{2-} -ионов, а также с ацетат-ионами катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} образуют растворимые в воде соли, которые не гидролизуются. В водных растворах ионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} бесцветны, образуют большую группу нерастворимых солей: карбонаты, сульфаты, фосфаты, оксалаты, причем растворимость соединений уменьшается с увеличением ионного радиуса катиона от Ca^{2+} к Ba^{2+} . Сульфиды этих ионов хорошо растворимы в воде, что отличает их от катионов III-V групп и используется при проведении систематического анализа.

Гидроксиды катионов этой группы являются сильными электролитами и растворимость их уменьшается в ряду $Ba(OH)_2 \rightarrow Sr(OH)_2 \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2$, а основные свойства усиливаются с возрастанием ионного радиуса, это сильные основания.

Реакции комплексообразования с неорганическими лигандами для катионов этой группы малохарактерны, но при взаимодействии с рядом органических реагентов образуются устойчивые комплексные соединения.

Для катионов II группы характерны реакции окрашивания пламени.

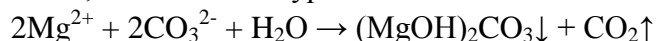
Общегрупповые реакции

1 Растворимые карбонаты

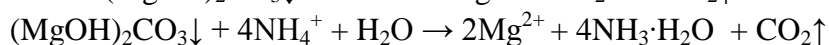
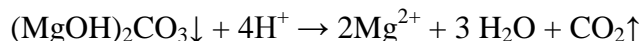


Аналитические сигналы - образование белых аморфных осадков:

$MgCO_3$ (рПР = 7,80); $(MgOH)_2CO_3 \cdot 3H_2O$ - малорастворимый (рПР = 17,48) осадок, который образуется по реакции, описываемой уравнением:



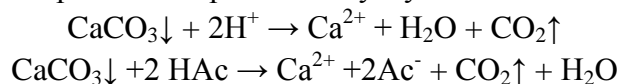
Осадок растворим в кислотах и солях аммония:



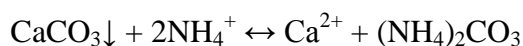
Поэтому осаждение ионов Mg^{2+} в виде основного карбоната не бывает полным, если в качестве осадителя выбран карбонат аммония. Даже при длительном стоянии этот осадок не переходит в кристаллический.

Способ выполнения. На часовом стекле или в микропробирке. К капле нейтрального исследуемого раствора, не содержащего аммонийных солей, добавляют (1-2) капли раствора реагента. Если осаждение ведется карбонатом аммония, необходимо добавить равный объем 96%-ного этилового спирта к холодному концентрированному раствору соли магния. В этом случае осаждение ионов магния будет практически полным.

CaCO_3 - белый аморфный осадок (рПР=8,54), при стоянии переходящий в кристаллический, легко растворим в минеральных и уксусной кислотах:



При осаждении в присутствии солей аммония и при нагревании CaCO_3 частично растворяется:



Способ выполнения. Под микроскопом или на капельной пластинке. К капле раствора соли кальция добавляют каплю растворимого карбоната. Если осаждение ведется карбонатом натрия, то осадок имеет мелкозернистую структуру, которая при стоянии становится кристаллической: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Кристаллы имеют вид мелких призм, параллелограммов, ромбоэдров. Если в качестве осадителя используется щелочной раствор K_2CO_3 то осадок имеет вид шестилучевых звездочек или шестисторонних табличек $2\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В случае применения карбоната аммония для количественного осаждения ионов Ca^{2+} необходимо добавление $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рН~9.2) и нагревание до 60 °С.

Чувствительность реакции

Реакции не мешают ионы Fe^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} ; мешают Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} .

SrCO_3 - белый аморфный осадок (рПР=9,96), легко растворяется в минеральных и уксусной кислотах. В присутствии солей аммония и при нагревании осадок частично растворяется, при стоянии переходит в кристаллический.

Способ выполнения. На капельной пластинке. К капле раствора соли стронция добавляют каплю карбоната аммония.

Чувствительность реакции

Аналогичные осадки дают ионы Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и другие катионы.

BaCO_3 - белый аморфный осадок (рПР=8,29), медленно переходящий в кристаллический при стоянии под водой на холоду, при нагревании - быстро. Осадок легко растворим в присутствии солей аммония, особенно в концентрированных растворах при нагревании, поскольку реакция осаждения обратима.

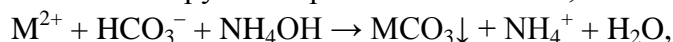
Способ выполнения. Аналогично реакциям получения карбонатов кальция и стронция.

Применение в анализе

Реакции осаждения карбонатов в аналитической практике обычно применяют для отделения ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} от ионов аммония NH_4^+ , щелочных металлов и Mg^{2+} . Однако осаждение нельзя вести растворами K_2CO_3 или Na_2CO_3 , которые вводят в раствор ионы K^+ или Na^+ . Поэтому в качестве осадителя используют раствор карбоната аммония, хотя применение его требует соблюдения специальных условий. Ион NH_4^+ обнаруживают в отдельной порции анализируемого раствора до введения раствора осадителя. Поэтому в

качестве группового реагента на катионы II аналитической группы выступает раствор карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Реакция осаждения катионов II группы карбонатом аммония, отвечает уравнению:

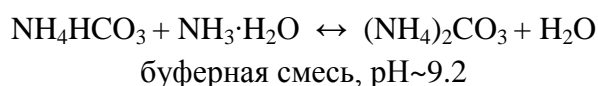


из которого следует, что в растворе уменьшается концентрация гидроксида аммония, накапливаются ионы NH_4^+ , увеличивается кислотность раствора, значение pH становится меньше 9. Все это приводит к неполному осаждению катионов II группы.

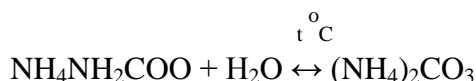
Для предотвращения этого увеличивают буферную емкость раствора, добавляя к раствору группового реагента аммонийную буферную смесь $(\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl})$. Осаждение карбонатов катионов II аналитической группы проводят из горячего раствора (водяная баня!).

Условия проведения реакции осаждения карбонатов щелочноземельных металлов

1 Карбонат аммония в водном растворе легко разлагается с образованием кислой соли NH_4HCO_3 и соли карбаминовой кислоты $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{COO}$. Это явление устраняют добавлением в раствор карбоната аммония водного раствора аммиака:



а также нагреванием раствора до (60-80) °C:



Также нагревание способствует переходу осадков карбонатов в кристаллическое состояние.

2 В раствор карбоната аммония необходимо вводить достаточное количество солей аммония, например, NH_4Cl , чтобы не допустить осаждения карбоната магния, но не в большом избытке, поскольку соли аммония способствуют растворению карбонатов щелочноземельных металлов.

3 Для полного осаждения карбонатов необходимо использовать небольшой избыток карбоната аммония.

4 Для перевода осадка в кристаллическое состояние проводят созревание осадка: его оставляют под слоем маточного раствора на (30-40) минут и только затем отфильтровывают. В фильтрате необходимо проверить полноту осаждения Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

2 Серная кислота

и растворимые сульфаты



Аналитические сигналы - образование белых кристаллических осадков.

Ca^{2+} - образование белого кристаллического осадка дигидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рПП=4,3) из концентрированных растворов кальция (II). Осадок растворим в сульфате аммония вследствие образования комплексной соли $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$. Гипсовая вода с солями кальция не взаимодействует.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* К капле раствора соли кальция добавляют каплю разбавленной H_2SO_4 . В зависимости от концентрации раствора Ca^{2+} выпадают тотчас или через несколько минут длинные иглы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые могут образовать розетки. Из сравнительно концентрированных растворов солей Ca^{2+} выделяются пластинки в форме

ромбов и двойники. Кристаллы гипса характеризуются косым погасанием и отсутствием плеохроизма.

Если анализируемый раствор очень разбавлен, то его в присутствии H_2SO_4 необходимо нагреть на водяной бане до начала кристаллизации. *Кристаллы* в виде пучков игл *появляются преимущественно по краям капли.*

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,04 мкг Ca^{2+}

Предельное разбавление 1: 25000

Чувствительность реакции можно повысить добавлением этилового спирта. Ионы Ba^{2+} и Sr^{2+} снижают чувствительность реакции. Проведению реакции мешают Pb^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} .

При большом содержании Ba^{2+} и Ca^{2+} проводят отделение и обнаружение Ca^{2+} следующим образом: к капле раствора, содержащего соли Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , добавляют каплю разбавленной H_2SO_4 и выпаривают досуха. Сухой остаток нагревают с каплей воды и фильтруют. Фильтрат концентрируют на предметном стекле до появления кристаллов гипса.

Реактивы

1 H_2SO_4 , 2 н. раствор

2 Na_2SO_4 , K_2SO_4 , 2 н. раствор.

Sr^{2+} - образование белого мелкого кристаллического осадка SrSO_4 (ПР = 6,46), нерастворимого в избытке осадителя, в воде, кислотах на холоду. Осадок образуется медленно, но осаждение бывает достаточно полным. Гипсовая вода (насыщенный раствор $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) также образует с ионами стронция (II) осадок в виде мути, которая появляется постепенно из пересыщенного раствора. При нагревании реакция ускоряется.

Способ выполнения. *На капельной пластинке.* К капле раствора соли Sr^{2+} добавляют каплю раствора H_2SO_4 . При перекристаллизации из горячего раствора серной кислоты образуются характерные, довольно крупные крестики.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,2 мкг Sr^{2+}

Предельное разбавление 1: 5 000

Присутствие солей Ba^{2+} , Pb^{2+} мешает проведению реакции.

Ba^{2+} - образование белого мелкокристаллического осадка BaSO_4 . (pПР=9,98), нерастворимого в разбавленных сильных кислотах. В концентрированной серной кислоте образуется кислая соль $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$, которая хорошо растворима в воде. Гипсовая вода образует с ионами бария обильный белый осадок, который появляется сразу после добавления реагента (отличие от солей стронция).

Способ выполнения.

а) *На капельной пластинке.* К капле раствора соли бария добавляют каплю разбавленной азотной или соляной кислоты. Затем соединяют полученный раствор с каплей разбавленной серной кислоты. Наблюдается образование кристаллов в виде крестиков и четырехугольных пластин.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,05 мкг Ba^{2+}

Предельное разбавление 1: 20000.

Мешают ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} .

Чувствительность реакции можно повысить в присутствии перманганата калия, который соосаждается из раствора с осадком сульфата бария и окрашивает его в фиолетовый цвет. Избыток KMnO_4 , в растворе обесцвечивают небольшим количеством сернистой кислоты или 3%-м раствором H_2O_2 . При этом перманганат калия, сорбированный осадком, не восстанавливается и кристаллы сульфата бария остаются окрашенными. Ионы кальция и стронция не мешают при предельном соотношении 10:1. Осадок, образованный ионами свинца, окрашен в красновато-бурый цвет.

Реакцию осаждения сульфата бария в присутствии KMnO_4 , можно выполнять в микропробирке или на бумаге, пропитанной сульфатом натрия.

Реактивы

1 H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , 2 н. растворы

2 Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2 н. растворы

б) *На фильтровальной бумаге.* Предварительно фильтровальную бумагу пропитывают раствором Na_2SO_4 и высушивают. Затем на нее наносят каплю фиолетовой смеси исследуемого раствора соли бария с KMnO_4 . Бумагу с нанесенной каплей выдерживают (7-8) минут при $(70-80)^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу. При этом избыток перманганата восстанавливается целлюлозой до MnO_2 , и бумага становится коричневого цвета. Бумагу охлаждают и окунают в раствор сернистой кислоты или пероксида водорода до исчезновения окраски MnO_2 . В присутствии ионов бария на белой бумаге остается фиолетовое пятно (или кольцо) осадка сульфата бария. Интенсивность окраски пропорциональна количеству бария.

Реактивы

1 NaSO_4 , 0,5 н. раствор

2 Na_2SO_3 , 0,5 н. раствор

3 KMnO_4 , 0,5 н. раствор

4 H_2O_2 , 3%-й раствор

Применение в анализе

1 В ходе систематического анализа иногда проводят *отделение ионов Ba^{2+} от Sr^{2+} и Ca^{2+} в виде сульфата бария.* Реакция основана на том, что сульфаты стронция и кальция при кипячении с раствором Na_2CO_3 можно полностью перевести в карбонаты, а сульфат бария в этих условия переходит в карбонат бария только частично.

Способ выполнения.

1 *В фарфоровой чашке.* На анализируемый раствор, содержащий ионы щелочноземельных металлов, действуют смесью 1 объема Na_2SO_4 , и 2 объемов Na_2CO_3 . Реакционную смесь кипятят. При этом все ионы бария переходят в BaSO_4 , а стронция и кальция - в карбонаты. Осадок тщательно перемешивают и обрабатывают уксусной кислотой. Карбонаты кальция и стронция переходят в раствор, а сульфат бария остается в осадке. Если осадок до обработки уксусной кислотой промыт недостаточно хорошо, то стронций (II) может вступить в реакцию с сульфатом натрия и перейти в SrSO_4 . В этом случае не будет достигнуто полное разделение бария и стронция.

2 *С помощью гипсовой воды* можно обнаружить ионы Ba^{2+} и Sr^{2+} . Если при добавлении к исследуемому раствору гипсовой воды осадок выпадает сразу, можно сделать вывод о присутствии Ba^{2+} . Осадок BaSO_4 быстро отделяют от раствора (фильтруют или

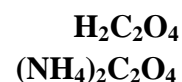
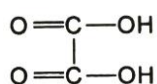
центрифугируют) и добавляют еще 1-2 капли раствора реагента. Осадок сульфата стронция появляется даже при нагревании на водяной бане очень медленно в виде мути. Если через 10 минут муть не появилась, то можно сказать, что стронций отсутствует.

3 В том случае, когда в ходе анализа Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} были переведены в малорастворимые сульфаты, не растворяющиеся в кислотах, то для перевода в раствор сульфаты предварительно переводят в карбонаты. Для этого:

а) осадок сульфатов щелочноземельных металлов помещают в фарфоровую чашечку, приливают к нему концентрированный раствор Na_2CO_3 и кипятят. Через некоторое время раствор охлаждают, сливают с осадка и приливают свежий раствор карбоната натрия. Так поступают 3-4 раза для полного перевода сульфатов в карбонаты. В дальнейшем ходе анализа карбонаты легко переводятся в раствор с помощью уксусной кислоты.

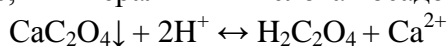
б) вместо кипячения с Na_2CO_3 можно применять сплавление с карбонатом натрия или калия. Для этого осадок сульфатов смешивают с четырехкратным количеством соды и сплавляют смесь в тигле. Затем сплав обрабатывают небольшим количеством воды и кипятят. После этого осадок карбонатов отфильтровывают и промывают раствором соды до отрицательной реакции на сульфат-ионы в фильтрате с $BaCl_2$.

3 Щавелевая кислота и оксалат аммония



Аналитические сигналы - образование белых кристаллических осадков.

Ca^{2+} - образование белого кристаллического осадка CaC_2O_4 ($pPP = 8,67$), плохо растворимого в уксусной кислоте, в минеральных кислотах осадок растворяется легко:



Это можно объяснить следующими причинами. Для щавелевой кислоты константы диссоциации имеют значения: $K_{a1}=6,5 \cdot 10^{-2}$, $K_{a2}=6,1 \cdot 10^{-5}$, а для уксусной кислоты – $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$, что объясняет малое растворяющее действие уксусной кислоты по отношению к оксалату кальция. Чтобы последний растворить, необходимо пользоваться достаточно сильной кислотой, которая подавляла бы ионизацию щавелевой кислоты по первой ступени.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* В каплю анализируемого раствора соли Ca^{2+} вводят кристалл щавелевой кислоты. Осаждается $CaC_2O_4 \cdot 3H_2O$ в виде октаэдров, квадратов, крестов. Оксалат кальция, осажденный солью аммония, имеет иную форму кристаллов (см. рис. Приложения).

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,05 мкг Ca^{2+}

Предельное разбавление 1: 20 000

Для получения более крупных кристаллов осаждение ведут из растворов, слабо подкисленных HNO_3 . Крупные кристаллы обладают плеохроизмом.

Проведению реакции мешают ионы Ba^{2+} , Sr^{2+} .

Реактивы

1 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, кристаллическая;

2 $(NH_4)_2C_2O_4$, кристаллический;

3 HNO_3 , 2 н. раствор.

Sr^{2+} - образование белого мелкокристаллического осадка SrC_2O_4 (рПР=6,40), частично растворимого в солях аммония, очень хорошо растворимого в минеральных кислотах, несколько растворимого в уксусной кислоте.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* К капле раствора соли стронция добавляют кристаллик щавелевой кислоты. Выделяются крупные октаэдры SrC_2O_4 , крупнее, чем CaC_2O_4 . Соединение $SrC_2O_4 \cdot 3H_2O$ образует значительно меньшие октаэдры. Оксалат аммония с солями стронция образует при этих же условиях аморфный осадок, из которого выделяются четырехлучевые розетки.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,8 мкг Sr^{2+}

Предельное разбавление 1: 1 250

Мешает присутствие солей Ba^{2+} и Ca^{2+} .

Реактивы

1 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, кристаллическая;

2 $(NH_4)_2C_2O_4$, кристаллический.

Ba^{2+} - образование белого кристаллического осадка BaC_2O_4 , (рПР=6,96), плохо растворимого в воде, но легко растворимого в минеральных и концентрированной уксусной кислотах.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* К капле нейтрального раствора соли бария добавляют кристалл щавелевой кислоты. Оксалат бария $BaC_2O_4 \cdot nH_2O$ выпадает в виде снопов и розеток из игл. Если вводят кристалл оксалата аммония, то осадок образуется в виде ветвящихся кристаллов и параллелограммов с прямым погасанием и слабо выраженным плеохроизмом.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,5 мкг Ba^{2+}

Предельное разбавление 1: 2 000

Оксалаты кальция и стронция не дают разветвленных кристаллических форм. В присутствии солей алюминия (III) или железа (III) могут образоваться длинные волосовидные кристаллы двойных оксалатов.

Реактивы

1 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, кристаллическая;

2 $(NH_4)_2C_2O_4$, кристаллический.

Применение в анализе

В ходе анализа в виде оксалата обычно производят качественное обнаружение ионов кальция (II) и их полное удаление из раствора. В качестве реактива обычно применяют $(NH_4)_2C_2O_4$. В этом случае присутствие солей магния (II) не мешает, тогда как ионы Ba^{2+} и Sr^{2+} должны быть предварительно удалены. Необходимы поверочные реакции на полноту их удаления.

Осаждение Ca^{2+} рекомендуется проводить из горячих растворов (!). В этом случае образуется крупнокристаллический, легко фильтрующийся осадок. Описанная реакция весьма чувствительна.

Иногда с помощью оксалатов можно отделить Ca^{2+} от Sr^{2+} . Для этого к анализируемому раствору при нагревании до $100^\circ C$ добавляют смесь $(NH_4)_2CO_3$ и $(NH_4)_2C_2O_4$. Одновременно

осаждаются CaC_2O_4 и SrCO_3 . Осадок оставляют на 0,5 часа на созревание, а затем отфильтровывают, промывают и обрабатывают уксусной кислотой. При этом карбонат стронция растворяется, а оксалат кальция остается в осадке.

4 Окрашивание бесцветного пламени

Аналитические сигналы - летучие соли щелочноземельных металлов окрашивают бесцветное пламя в характерный для каждого из них цвет:

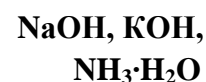
- Ca^{2+} - в кирпично-красный цвет;
- Sr^{2+} - в карминово-красный цвет;
- Ba^{2+} - в желто-зеленый цвет.

Магний не образует летучих солей и поэтому пламени не окрашивает. Реакцию окрашивания пламени применяют как поверочную для окончательного испытания выделенного в осадок индивидуального вещества.

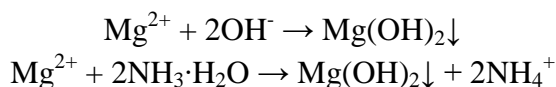
Частные реакции

Реакции ионов Mg^{2+}

1 Едкие щелочи и раствор аммиака



Аналитический сигнал - образование белого аморфного осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (рПР=10,95). На воздухе и в водном растворе не изменяется. Осадок образуется при $\text{pH} \sim 10$, растворим в кислотах и солях аммония:



Осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в присутствии солей аммония может вообще не выпасть. Реакция осаждения водным раствором аммиака никогда не бывает количественной вследствие образования ионов аммония.

Способ выполнения. На предметном стекле. К капле нейтрального исследуемого раствора, не содержащего аммонийных солей, добавляют (1-2) капли раствора едкой щелочи или аммиака.

Чувствительность реакции

Мешают большие количества Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , соли аммония.

Реактивы

1 NaOH, KOH, 2 н. растворы

2 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 н. раствор.

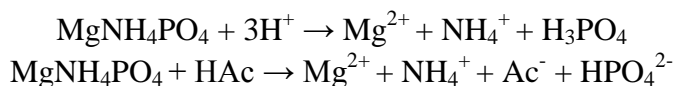
2 Гидрофосфат натрия



Аналитический сигнал - образование белого кристаллического осадка двойной соли $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рПР = 12,00) в присутствии NH_4OH и NH_4Cl ($\text{pH} \sim 9$):



Соль аммония добавляют для предотвращения образования осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ или нехарактерного осадка MgHPO_4 , (рПР=5,82). Осадок легко растворим в минеральных и уксусной кислотах:





В присутствии больших количеств солей аммония осадок двойной соли также растворяется. В сильнощелочной среде ($\text{pH} > 10$) выпадает малохарактерный осадок $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* На каплю раствора соли магния действуют раствором аммиака, содержащего немного NH_4Cl . После этого в каплю вносят кристаллик $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Появляющиеся кристаллы осадка $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ рассматривают под микроскопом. В зависимости от концентрации раствора и скорости кристаллизации кристаллы имеют различную форму:

- при медленной кристаллизации из разбавленного раствора получают кристаллы, напоминающие по форме крыши домов;

- при быстром осаждении из растворов, содержащих более 0,5 % Mg^{2+} , получаются звездочки и дендриты.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,012 мкг Mg^{2+}

Предельное разбавление 1:83 000

Соли калия, натрия и аммония реакции не мешают. Большие количества $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ускоряют осаждение, что приводит к появлению очень мелких кристаллов.

Ионы щелочноземельных металлов следует удалить действием H_2SO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Соли Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} дают изоморфные кристаллы аналогичного состава MgNH_4PO_4 . Их предварительно удаляют осаждением NH_4OH (Mn^{2+} , Fe^{2+}), H_2O_2 (Co^{2+} , Mn^{2+}), диметилглиоксимом (Ni^{2+}).

В присутствии Fe^{3+} , Al^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} можно проводить открытие ионов Mg^{2+} без отделения, маскируя эти ионы лимонной кислотой: к капле исследуемого раствора добавляют несколько кристаллов лимонной кислоты, обрабатывают парами аммиака и выпаривают досуха. Остаток растворяют в NH_4OH (1:10) и вносят кристалл $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Быстро выпадают небольшие, но хорошо сформированные кристаллы $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Реакцию образования этих кристаллов рекомендуется проводить для обнаружения магния в сплавах.

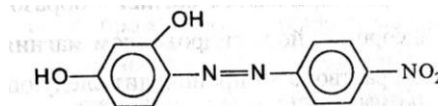
Реактивы

1 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 н. раствор;

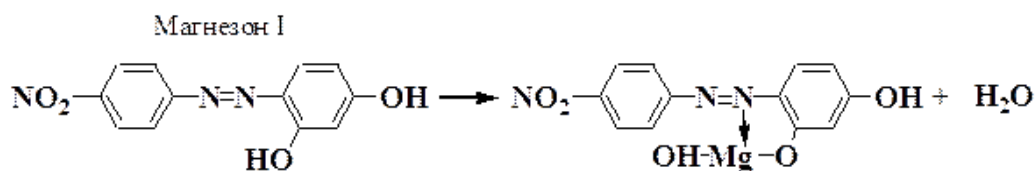
2 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, кристаллический;

3 NH_4Cl , 0,5 н. раствор.

3 п-Нитробензолазорезорцин (магнезон)



Аналитический сигнал - выпадение синего осадка. Гидроксид магния способен адсорбировать некоторые органические красители, которые при этом меняют свою окраску. Например, п-нитробензолазорезорцин, имеющий в щелочной среде красную окраску, образует с катионами Mg^{2+} комплекс синего цвета, сорбирующийся на осадке гидроксида магния:



Способ выполнения. На капельной пластинке. К капле нейтрального или слабокислого раствора соли магния прибавляют каплю щелочного раствора реагента. В зависимости от количества Mg^{2+} выпадет синий осадок, либо раствор окрашивается в синий цвет.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,5 мкг Mg^{2+}

Предельное разбавление 1: 40 000

В сильнокислых растворах появляется желтое окрашивание. 100-кратный избыток Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , а также Al^{3+} и Mn^{2+} не мешают открытию ионов магния. Ионы Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} и др. следует маскировать. Избыток ионов NH_4^+ мешает осаждению гидроксида Mg^{2+} , их следует удалять кипячением.

Реактивы

1 Магнезон, 0,1 % - ный раствор в 50 %-ном спирте;

2 КОН, 0,1 н. раствор.

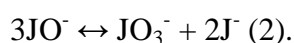
4 Гипойодит калия (реакция В.И. Петрашеня)

КЮ

Аналитический сигнал - образование темно-красного (темно-коричневого) осадка вследствие адсорбции йода гидроксидом магния. В свежеприготовленном растворе йода в щелочном растворе КJ происходит следующая реакция:



При действии этим раствором на растворы, содержащие ионы магния, образуется аморфный осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и реакция (1) начинает идти справа налево. Выделившийся йод тотчас адсорбируется осадком гидроксида магния и сообщает ему темно-красный цвет. Реакция (1) легко протекает дальше:



После этого она становится необратимой и в присутствии ионов Mg^{2+} выделение J_2 , не происходит. Поэтому реактив должен быть свежеприготовленным.

Способ выполнения. В макропробирке. К 1 см³ светло-желтого щелочного раствора J_2 приливают 1 см³ исследуемого раствора соли магния. При малом содержании ионов магния необходим холостой опыт.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,3 мкг Mg^{2+}

Предельное разбавление 1: 15 000

Реакции не мешают Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ .

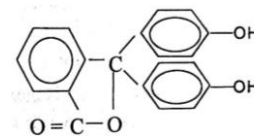
Аналогичные осадки образуют ионы Hg^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Мешают осаждению магния ионы Hg_2^{2+} , Al^{3+} , NH_4^+ . Окраска исчезает в присутствии SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ионов и других восстановителей.

Реактивы

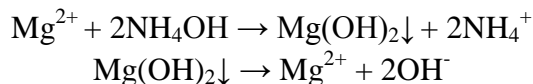
1 J_2 , раствор 1,5 г J_2 и 3 г КJ в 100 см³ H_2O ;

2 КОН, 0,1 н. раствор

5 Фенолфталеин (реакция Н.А. Тананаева)



Аналитический сигнал - фенолфталеин приобретает малиновую (ярко-розовую) окраску в насыщенном растворе $Mg(OH)_2$ (рПР=10,95):



Способ выполнения. На фенолфталеиновой бумаге. На полоску фенолфталеиновой бумаги наносят каплю раствора соли магния и каплю раствора аммиака (0,005 см³). Бумага окрашивается в малиновый цвет, ее осторожно подсушивают над пламенем горелки для удаления аммиака. При этом окраска исчезает. При смачивании водой бумага вновь окрашивается в малиновый цвет вследствие частичного растворения $Mg(OH)_2$. В отсутствие ионов магния бумага остается бесцветной.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 6 мкг Mg^{2+}

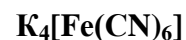
Катионы щелочных и щелочноземельных элементов не мешают. Катионы остальных элементов должны отсутствовать, как и ионы NH_4^+ .

Реактивы

- 1 $NH_3 \cdot H_2O$, 2 н. раствор;
- 2 Фенолфталеиновая индикаторная бумага.

Реакции ионов Ca^{2+}

Гексацианоферрат (II) калия



Аналитический сигнал - образование белого кристаллического осадка $(NH_4)_2Ca[Fe(CN)_6]$ (рПР=7,40) в присутствии аммонийных солей; нерастворим в уксусной кислоте.

Способ выполнения. На часовом стекле, помещенном на черный фон. К капле анализируемого раствора соли Ca^{2+} добавляют несколько капель концентрированного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и перемешивают. Помутнение или появление кристаллического осадка указывает на присутствие кальция.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 25 мкг Ca^{2+}

Предельное разбавление 1: 2 000

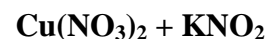
Ba^{2+} дает аналогичный осадок только из концентрированных растворов, Sr^{2+} не осаждается совсем, Mg^{2+} ведет себя как Ca^{2+} .

Реактивы

$K_4[Fe(CN)_6]$, насыщенный раствор.

Реакции ионов Sr^{2+}

Нитрат меди и нитрит калия



Аналитический сигнал - образование сине-зеленого мелкокристаллического осадка тройного нитрита калия, стронция, меди $K_2SrCu(NO_2)_6$.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* На предметном стекле выпарить каплю анализируемого раствора. Сухой остаток растворить в капле раствора нитрата меди (II) и снова выпарить досуха. После охлаждения добавить 2 капли раствора уксусной кислоты до получения прозрачного раствора и внести (1-2) кристаллика нитрита калия. Для ускорения кристаллизации каплю можно слегка подогреть по краям, при этом образуются интенсивно окрашенные в сине-зеленый цвет мелкие кристаллы тройного нитрита калия, стронция, меди.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 10 000

Ионы Ca^{2+} и Ba^{2+} образуют кристаллы зеленого цвета, обладающие двойным лучепреломлением или ромбические, неразвитые; мешают определению стронция.

Мешают катионы Pb^{2+} , Au^{3+} , Pd^{2+} , Sc^{3+} , Te^{4+} , Mo^{VI} , W^{VI} , V^{V} .

Реактивы

1 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 2 н. раствор;

2 HAc , 0,05 в. раствор;

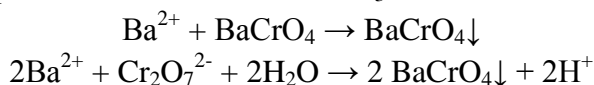
3 KNO_2 , кристаллический.

Реакции ионов Ba^{2+}

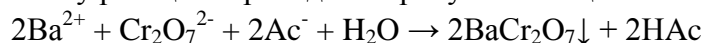
Дихромат и хромат калия

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4

Аналитический сигнал - образование желтого кристаллического осадка BaCrO_4 , ($\rho_{\text{ПП}}=9,92$), нерастворимого в воде и уксусной кислоте, но легко растворимого в присутствии сильных минеральных кислот HCl и HNO_3 .



Осаждение дихроматом калия ионов бария происходит неполно вследствие выделения свободных ионов H^+ . Поэтому реакцию проводят в присутствии ацетата натрия ($\text{pH} \sim 5$):



Способ выполнения. *Под микроскопом.* К 1 капле раствора соли бария добавляют по (1-2) капли растворов ацетата натрия и дихромата калия. Образуется светло-желтый осадок хромата бария, кристаллизующийся в виде квадратов или прямоугольников.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,15 мкг Ba^{2+}

Предельное разбавление 1: 500 000

Ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} при $\text{pH} < 7$ с дихроматом калия осадков не образуют и обнаружению ионов Ba^{2+} не мешают. Ионы элементов Pb , Bi , Hg (Hg^{2+}) дают аналогичные осадки, ион Hg^{2+} дает красный осадок, Ag^+ - красно-бурый, поэтому они мешают проведению реакции открытия ионов бария.

Реакцию предпочтительнее выполнять на черной подложке.

Реактивы

1 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,5 н. раствор;

2 NaAc , 0,5 н. раствор.

Таблица 12 Общие реакции катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

Реагент	Катион			
	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
$(NH_4)_2CO_3$, Na_2CO_3 , K_2CO_3	Белый аморфный осадок $Mg(OH)_2CO_3$ растворимый в разбавленных кислотах (минеральных, уксусной) С $(NH_4)_2CO_3$ осаждение неполное. В присутствии аммониевых солей - осадка нет	Белый аморфный осадок $CaCO_3$, растворимый в разбавленных кислотах (минеральных, уксусной)	Белый аморфный осадок $SrCO_3$, растворимый в разбавленных кислотах (минеральных, уксусной)	Белый аморфный осадок $BaCO_3$, растворимый в разбавленных кислотах (минеральных, уксусной)
NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$	Белый студенистый осадок $Mg(OH)_2$ растворимый в кислотах и аммониевых солях	Белый осадок $Ca(OH)_2$ растворимый в кислотах	Из концентрированных растворов белый осадок $Sr(OH)_2$ растворимый в кислотах	Из концентрированных растворов белый осадок $Ba(OH)_2$ растворимый в кислотах
NH_4OH	Белый студенистый осадок $Mg(OH)_2$. Осаждение неполное. В присутствии солей аммония - осадка нет	—	—	—
H_2SO_4		Из концентрированных растворов белый осадок $CaSO_4$ растворимый в концентрированных кислотах и $(NH_4)_2SO_4$	Белый осадок $SrSO_4$. Трудно растворимый в кислотах. Заметно растворяется в конц. H_2SO_4	Белый осадок $BaSO_4$ нерастворимый в кислотах. Заметно растворяется в конц. H_2SO_4
$(NH_4)_2SO_4$	—	—	Белый осадок $SrSO_4$	Белый осадок $BaSO_4$
$(NH_4)_2C_2O_4$	—	Белый кристаллический осадок CaC_2O_4 растворимый в минеральных кислотах и нерастворимый в уксусной кислоте	Белый кристаллический осадок SrC_2O_4 , легко растворимый в минеральных кислотах и трудно растворимый в уксусной кислоте	Белый кристаллический осадок BaC_2O_4 легко растворимый в минеральных кислотах, растворимый в уксусной кислоте при нагревании
Na_2HPO_4	Белый аморфный осадок $MgHPO_4$. В присутствии NH_4Cl и NH_4OH белый кристаллический осадок $MgNH_4PO_4$. Осадки растворимы в минеральных и уксусной кислотах	Белый аморфный осадок $CaHPO_4$. В присутствии $NH_3 \cdot H_2O$ - $Ca_3(PO_4)_2$. Растворимы в минеральных и уксусной кислотах.	Белый аморфный осадок $SrHPO_4$. В присутствии $NH_3 \cdot H_2O$ - $Sr_3(PO_4)_2$. Растворимы в минеральных и уксусной кислотах	Белый аморфный осадок $BaHPO_4$. В присутствии $NH_3 \cdot H_2O$ - $Ba_3(PO_4)_2$. Растворимы в минеральных и уксусной кислотах

Окрашивание бесцветного пламени	–	Кирпично-красный цвет	Карминово-красный цвет	Желто-зеленый цвет
Соли, нерастворимые в спирте		CaSO ₄	SrSO ₄ , SrCrO ₄ , Sr(NO ₃) ₂	BaCl ₂ , Ba(NO ₃) ₂

Таблица 13 Частные реакции катионов Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺

Реагент	Катион			
	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
Магnezон	Синий адсорбционный комплекс на Mg(OH) ₂ , в сильно-кислых растворах - желтый. Растворим в присутствии ионов NH ₄ ⁺ и в кислотах	–	–	–
КОJ	Коричневый адсорбционный комплекс J ₂ на Mg(OH) ₂ . Растворим в присутствии ионов NH ₄ ⁺ и в кислотах	–	–	–
Фенол-фталейн	Красное окрашивание фенолфталеиновой бумаги в присутствии Mg(OH) ₂ , исчезающее при нагревании	–	–	–
K₄[Fe(CN)₆]	–	Белый кристаллический осадок в присутствии солей аммония, нерастворим в воде и уксусной кислоте	–	–
Cu(NO₃)₂ + KNO₂	–	–	Сине-зеленый кристаллический осадок K ₂ SrCu(NO ₂) ₆	–
K₂Cr₂O₇	–	–	–	Желтый осадок, не растворимый в воде, уксусной кислоте. Растворим в сильных минеральных кислотах

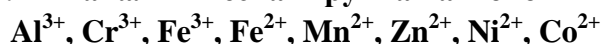
Вопросы для самопроверки

- 1 Какие реакции отличают ион магния от катионов натрия, калия, аммония, щелочноземельных металлов?
- 2 Почему действием водного аммиака на раствор магниевой соли происходит неполное осаждение гидроксида магния? Как на эту реакцию влияет присутствие солей аммония? Составьте систему химических равновесий.
- 3 Какие ионы из группы растворенных в воде сульфидов мешают обнаружению магния? Как можно их обнаружить и отделить?
- 4 Как можно удалить из раствора ионы магния? Почему нельзя удалить ионы магния до полного удаления ионов аммония?
- 5 Каков состав осадка при действии на раствор соли магния гидрофосфатом натрия, гидрофосфатом натрия в присутствии аммиака?
- 6 Почему, обнаруживая магний действием фосфата, стремятся выделить магний в виде двойной соли (фосфат магния-аммония)?
- 7 Имеет ли какое-либо значение последовательность добавления реактивов при осаждении фосфата магния-аммония?
- 8 Возможно ли обнаружение магния в присутствии катионов щелочноземельных металлов?
- 9 В присутствии кальция (II), железа (III), алюминия (III), кобальта (II), хрома (III) магний можно обнаружить по осадку фосфата магния-аммония после предварительного добавления лимонной кислоты. Какую роль в этом случае играет лимонная кислота?
- 10 Охарактеризуйте микрокристаллоскопическую реакцию на катион магния.
- 11 Присутствие ионов аммония и магния мешает обнаружению натрия и калия. Как следует удалять аммоний, чтобы одновременно освободить раствор и от ионов магния?
- 12 Почему реакцию обнаружения магния в растворе, содержащем щелочные металлы и аммоний, следует сделать до удаления аммония?
- 13 Какими способами можно отделить ион магния из раствора, содержащего ионы щелочноземельных металлов?
- 14 Какую роль может выполнять водный аммиак при обнаружении или отделении магния?
- 15 Для отделения ионов щелочноземельных металлов от ионов щелочных металлов, аммония и магния можно использовать серную кислоту (или сульфаты), а можно и карбонат аммония. Сравните эти два способа.
- 16 Какой процесс лежит в основе реакции обнаружения магния магнезоном? Почему присутствие солей аммония мешает этой реакции?
- 17 Каковы основные равновесия в растворе карбоната аммония, используемого для отделения ионов щелочноземельных металлов от щелочных металлов и магния?
- 18 Почему при осаждении катионов щелочноземельных металлов карбонатом аммония раствор должен обязательно содержать избыток солей аммония, но почему в то же время этот избыток не должен быть чрезмерным?
- 19 Почему в присутствии хлорида аммония соли магния не осаждаются карбонатом аммония?
- 20 Что объединяет ионы кальция, стронция и бария в одну аналитическую группу?
- 21 Почему осадок, полученный при осаждении катионов щелочноземельных металлов карбонатом аммония, растворяют не в соляной, азотной или серной кислоте, а в уксусной?
- 22 Можно ли обнаружить барий в присутствии кальция, кальций в присутствии бария, стронций в присутствии кальция?

- 23 Какие реакции являются общими для всех катионов щелочноземельных металлов? Какими реакциями они различаются?
- 24 Почему при действии на ион бария $K_2Cr_2O_7$ в осадок выпадает хромат, а не дихромат бария?
- 25 Почему действие дихромата калия на ион бария осуществляют в присутствии $NaAc$?
- 26 Какие катионы мешают обнаружению бария хроматом?
- 27 Чем отличается осадок хромата стронция от хромата бария?
- 28 Как можно перевести в раствор ионы бария из осадка его сульфата?
- 29 Для чего, переводя сульфаты стронция, бария и кальция в карбонаты кипячением с содой, необходимо несколько раз сливать раствор над осадком?
- 30 Можно ли в растворе, содержащем барий, стронций и кальций, доказать присутствие кальция осаждением его оксалатом?
- 31 Что обуславливает растворение осадка карбонатов щелочноземельных металлов в уксусной кислоте?
- 32 Почему сульфат бария не растворяется в соляной кислоте?
- 33 Опишите микрокристаллоскопические реакции обнаружения бария.
- 34 Опишите микрокристаллоскопические реакции обнаружения ионов стронция.
- 35 Можно ли, действуя на раствор хлорида бария гипсовой водой, получить осадок сульфата бария?
- 36 Чем отличается внешний эффект действия гипсовой воды на растворы хлоридов бария и стронция?
- 37 Какими реакциями можно обнаружить кальций в присутствии стронция?
- 38 На какой из трех осадков: $BaCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$ присутствие хлорида аммония оказывает наименьшее действие?
- 39 Для осаждения сульфата кальция можно использовать серную кислоту, сульфат калия или сульфат аммония. Каким из этих реагентов можно достичь более полного осаждения кальция?
- 40 Как можно понизить растворимость сульфата кальция?
- 41 Почему одновременно с осадком гексацианоферрата (II) кальция-аммония, образующемся при действии гексацианоферрата (II) калия в присутствии аммонийной буферной смеси, может выпасть осадок карбоната стронция? Как их отличить? Примесь какой соли в водном аммиаке, хранящемся на воздухе, может обеспечить образование осадка карбоната стронция?
- 42 Как провести микрокристаллоскопическую реакцию на кальций с серной кислотой? Опишите признаки кристаллов.
- 43 Опишите порядок удаления катиона бария из анализируемого раствора, содержащего смесь катионов щелочных, щелочноземельных металлов, магния и аммония.
- 44 Каким путем можно убедиться в полноте осаждения ионов бария в ходе систематического анализа смеси катионов растворимых сульфидов?
- 45 Можно ли анализ раствора, содержащего катионы растворимых в воде сульфидов, начать: 1) с обнаружения магния; 2) с обнаружения бария действием дихромата калия; 3) с обнаружения кальция действием оксалата аммония; 4) с обнаружения аммония действием реактива Несслера; 5) с обнаружения калия или натрия; 6) с обнаружения стронция гипсовой водой?

4.2 Катионы, образующие нерастворимые в воде сульфиды

4.2.1 III аналитическая группа катионов



К III аналитической группе катионов относятся ионы таких металлов, как Al, Cr, Fe, Mn, Zn, Ni, Co и некоторых других. Эти элементы называют переходными металлами, они отличаются *нерастворимостью сульфидов в воде, которые легко растворяются в разбавленных кислотах*, что отличает ионы этой группы от ионов IV и V аналитических групп.

Химические элементы катионов III аналитической группы расположены в Периодической системе в третьем (алюминий) и четвертом периодах и соответствуют элементам, в атомах которых заполняются орбитали предвнешнего уровня. У d-элементов валентными являются энергетически близкие девять орбиталей – одна ns-орбиталь, три p-орбитали и пять (n-1) d-орбиталей. Во внешнем слое у атомов d-элементов находятся (1-2) электрона. Остальные валентные электроны расположены в (n-1) d-состоянии.

Катионы III аналитической группы имеют ряд особенностей: поскольку они образованы элементами, относящимися к различным группам Периодической системы - со II по VIII, то многие из них имеют переменные степени окисления, кроме элементов II и III групп: это цинк - с законченным 18-электронным и алюминий - с законченным 8-электронным уровнями, они образуют ионы Zn^{2+} и Al^{3+} . Большинство соединений d-элементов имеют характерные окраски.

Гидроксиды ионов III аналитической группы в высших степенях окисления проявляют кислотные свойства, в промежуточных - амфотерные, а в низших основные - их гидроксиды представляют собой слабые и малорастворимые в воде основания. Кислотный характер сильнее всего выражен у таких элементов, как хром и марганец в высших степенях окисления.

Окислительно-восстановительные свойства. Поскольку к III аналитической группе относятся элементы, обладающие переменными степенями окисления, то в ходе анализа широко используются реакции окисления - восстановления. Особенно большое значение они имеют для обнаружения и отделения ионов марганца, хрома и железа.

Способность к комплексообразованию. Процессы комплексообразования играют важную роль в анализе катионов III аналитической группы. При анализе катионов III группы используется способность катионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} к образованию комплексных аммиакатов в присутствии NH_4Cl . В этих условиях Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} осаждаются в виде гидроксидов, поскольку они не образуют комплексов с аммиаком. Большое значение имеет образование комплексных цианидов, роданидов, тетрародономеркуратов и других, используемых при обнаружении ионов железа, цинка и кобальта, а также комплексы со многими органическими реагентами - диметилглиоксимом, α -нитрозо- β -нафтолом, ализарином, 8-оксихинолином и др.

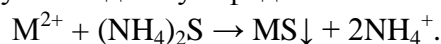
Катионы данной группы осаждаются раствором сульфида аммония и не осаждаются сероводородом из кислых растворов.

Общегрупповые реакции

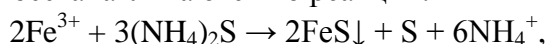
1 Сульфид аммония



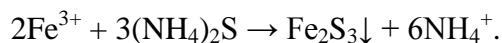
Образование аморфных осадков в аммиачном буферном растворе ($\text{pH} > 8,7$). Катионы Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} образуют осадки сульфидов:



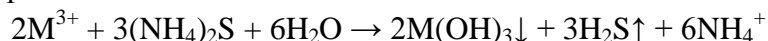
Катионы Fe^{3+} частично восстанавливаются по реакции:



но может образоваться и сульфид железа (III):



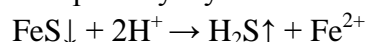
Сульфиды алюминия (III) и хрома (III) очень легко гидролизуются и не существуют в водных растворах. Поэтому при действии сульфида аммония выпадают осадки соответствующих гидроксидов:



Все образующиеся осадки сульфидов данной группы катионов способны переходить в растворимое коллоидное состояние. Разрушить коллоиды для получения осадков можно при нагревании и действием хлорида или ацетата аммония.

Аналитические сигналы:

FeS (рПР=17,3) - аморфный осадок черного цвета, окисляется кислородом воздуха сначала до FeSO_4 , затем - до соединений железа (III); осадок FeS легко растворяется в минеральных кислотах, но трудно растворим в уксусной:

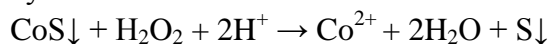


Fe₂S₃ (рПР=88,0) - аморфный осадок черного цвета, легко растворим в минеральных кислотах, восстанавливаясь при этом до солей железа (II):

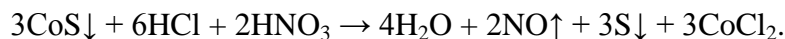


Осадок Fe₂S₃ нерастворим в уксусной кислоте,

CoS (рПР_α = 21,3, рПР_β = 25,6) - аморфный осадок черного цвета, окисляется кислородом воздуха до CoSO_4 . Осадок практически нерастворим в концентрированных и разбавленных минеральных кислотах на холоду, хорошо растворяется в присутствии пероксида водорода даже в уксусной кислоте:



Для растворения сульфида кобальта используют «царскую водку»:



NiS (рПР_α = 20,45) - аморфный осадок черного цвета, окисляется кислородом воздуха до сульфата никеля (II). Известно, что существуют три модификации NiS (α, β, γ): в момент осаждения образуется модификация, легко растворимая в минеральных кислотах, а затем она переходит в две другие модификации, которые в кислотах практически нерастворимы, растворяются только в присутствии пероксида водорода. Сульфид никеля растворим также в концентрированных кислотах и в «царской водке». В присутствии аммиака осадок сульфида никеля (II) растворим в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, особенно в полисульфиде. При этом образуется раствор темно-коричневого цвета.

MnS (рПР_{тел} = 9,40, рПР_{зел} = 12,93) - аморфный осадок телесного цвета, при окислении кислородом воздуха образует темно-коричневый осадок смешанного оксида Mn_3O_4 . Сульфид марганца (II) легко растворяется в разбавленных минеральных и уксусной кислотах.

ZnS (рПР = 23,80) - аморфный осадок белого цвета, кислородом воздуха не окисляется, растворим в разбавленных минеральных кислотах, нерастворим в уксусной кислоте, в щелочах и в аммиаке.

Al(OH)₃ (рПР = 33,5) - аморфный осадок белого цвета; свежесаженный гидроксид легко растворим в минеральных и уксусной кислотах. После продолжительного стояния под водой, особенно после кипячения, гидроксид алюминия (III) трудно растворяется даже в концентрированных кислотах. При этом, вероятно, образуются соединения, подобные природным: бокситу $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_4$ или диаспору $\text{AlO}(\text{OH})$. $\text{Al}(\text{OH})_3$ довольно легко

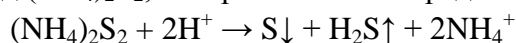
растворяется в присутствии кислот-комплексообразователей (винной, лимонной, яблочной и др.), а также сахара, клетчатки, крахмала и др..

$Cr(OH)_3$ (рПР=30,20) - аморфный осадок серо-зеленого (иногда фиолетового) цвета; свежесосажденный легко растворяется в минеральных и уксусной кислотах, после стояния под слоем воды растворение не происходит.

Применение $(NH_4)_2S$ в ходе анализа

Реакция с сульфидом аммония считается очень важной для отделения катионов алюминия, хрома, железа (II, III), цинка, марганца, и никеля от катионов щелочных и щелочноземельных элементов. Для того, чтобы отделение катионов прошло наиболее полно, необходимо выполнение нескольких *условий*:

1 Применяемый *раствор сульфида аммония должен быть бесцветным*. При длительном стоянии на воздухе сульфид аммония может частично переходить в сульфат аммония. В результате могут образоваться осадки сульфатов бария и стронция. Также сульфид аммония поглощает углекислый газ при стоянии на воздухе, переходя в карбонат аммония, от действия которого образуются осадки карбонатов щелочноземельных элементов и магния. Также необходимо отметить, что при окислении кислородом воздуха сульфид аммония образует полисульфид $(NH_4)_2S_2$, который в кислой среде выделяет серу:



Происходит загрязнение осадков сульфидов серой, поэтому действовать пожелтевшим раствором $(NH_4)_2S_2$ на исходный анализируемый кислый раствор не рекомендуется. Желтый раствор полисульфида аммония способен к тому же растворять осадок сульфида никеля (II).

2 Растворы катионов подгруппы сульфида аммония в ходе систематического анализа приобретают кислую реакцию, поскольку предварительно из них были выделены катионы подгрупп серебра (I) и меди (II) с помощью HCl и сероводорода. Поэтому предварительно свободные кислоты необходимо нейтрализовать. Для этого используют аммонийную буферную смесь, чтобы поддерживать постоянное значение рН раствора 9,2. Также присутствие в растворе хлорида аммония препятствует образованию коллоидных растворов (особенно NiS) и способствует удержанию в растворе ионов магния (II).

3 Сульфид аммония *следует добавлять к горячему (60-70)°C анализируемому раствору*. Это также способствует коагуляции коллоидных растворов.

4 Для наиболее полного осаждения катионов данной группы *необходим небольшой избыток сульфида аммония*, чрезмерный его избыток способствует растворению сульфида никеля (II).

5 *Чтобы получить* из аморфного осадка сульфидов *осадок с улучшенными свойствами* (кристаллический) и достичь *полноты осаждения*, необходимо до фильтрования дать осадку «созреть» в *соприкосновении с раствором в течении часа*. Более длительное время созревания осадка нежелательно, так как гидроксиды Al (III) и Cr (III) будут затем трудно растворяться в кислотах.

6 *Отфильтрованный осадок промывают на фильтре горячей водой, к которой добавлены небольшие количества сульфида и хлорида аммония*: $(NH_4)_2S$ препятствует окислению осадков сульфидов, а в присутствии NH_4Cl не образуются коллоидные растворы. Промывание осадка считается законченным, когда в фильтрате не будет обнаруживаться муть от действия Na_2HPO_4 , как реагента на катионы щелочноземельных элементов.

7 После промывания осадок как можно быстрее растворяют в разбавленном растворе соляной кислоты, чтобы сульфиды не успели окислиться кислородом воздуха (CoS и NiS в

НСl нерастворимы). Если присутствуют катионы Co^{2+} и Ni^{2+} , то растворение ведут в 6 н. азотной кислоте.

Реактивы

- 1 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, 2 н. свежеприготовленный раствор;
- 2 Аммонийная буферная смесь, рН 9,2;
- 3 NH_4Cl , 2 н. раствор.

2 Едкие щелочи и аммиак

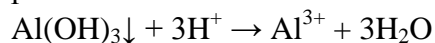
NaOH, KOH, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Аналитические сигналы - образование аморфных осадков гидроксидов. Все осадки частично растворимы в воде с образованием коллоидных растворов.

Al^{3+} - со щелочами образует белый аморфный осадок амфотерного гидроксида (рПР=33,5) $\text{Al}(\text{OH})_3$. Полное осаждение достигается при рН>5, но в избытке реагента (рН>10) осадок растворяется:



Алюминаты не разлагаются гидролитически даже при кипячении. Свежеосажденный гидроксид алюминия легко растворяется в кислотах:



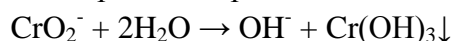
Аналогичный осадок гидроксида алюминия образуется и при действии раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Растворение гидроксида алюминия (III) (вследствие амфотерности) в аммиаке происходит при очень большом избытке концентрированного реагента. Комплексных соединений с $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ионы алюминия (III) не образуют, поэтому гидроксид алюминия нерастворим в солях аммония. Полное осаждение алюминия достигается в смесях гидроксида и хлорида аммония (рН 8-10) и этой реакцией можно воспользоваться в систематическом ходе анализа для обнаружения ионов алюминия.

Гидроксид алюминия способен растворяться в присутствии многих нелетучих органических оксисоединений: солей винной, лимонной кислот, сахара, крахмала, клетчатки и пр., вследствие образования комплексных соединений. Поэтому в присутствии даже кусочков фильтровальной бумаги будет происходить неполное осаждение гидроксида алюминия.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ не подвергается окислению при стоянии на воздухе.

Cr^{3+} - образует аморфный осадок серо-зеленого или серо-фиолетового цвета $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (рПР = 30,20), полное осаждение достигается при рН~6. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ обладает амфотерными свойствами, свежесосажденный осадок, легко растворяется в кислотах. После стояния под водой - значительно труднее.

При действии на холоду избытком щелочи осадок растворяется, образуя зеленые растворы хромитов $\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}$ или CrO_2^- . Хромиты в водных растворах неустойчивы - они легко подвергаются гидролизу при разбавлении растворов водой и при нагревании до кипения. При этом выпадает осадок гидроксида хрома:



Осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ немного растворяется в растворах аммиака, давая непрочный комплекс $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, который разлагается при кипячении с образованием гидроксида хрома (III), Поэтому аммиак при кипячении осаждает ионы хрома (III).

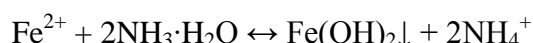
Гидроксид хрома (III) на воздухе не окисляется, но окисляется при действии других окислителей до хроматов.

Fe^{3+} - образует со щелочами и аммиаком красновато-коричневый осадок $Fe(OH)_3$ (рПР = 39,45), который не обладает амфотерными свойствами и не растворяется в избытке реагентов. Полное осаждение гидроксида железа (III) достигается при pH 3,5, поэтому осаждение можно вести аммиаком в присутствии аммонийных солей.

$Fe(OH)_3$, подобно гидроксиду алюминия (III), растворяется в присутствии многих органических веществ - комплексобразователей (солей винной, лимонной и пр. кислот), На воздухе гидроксид железа (III) не окисляется.

Fe^{2+} - образует белый аморфный осадок $Fe(OH)_2$ (рПР=15,10) (без доступа воздуха). В обычных условиях белый осадок очень быстро зеленеет, а затем переходит в красновато-коричневый осадок гидроксида железа (III) вследствие окисления кислородом воздуха.

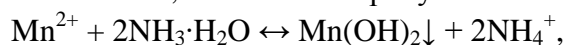
$Fe(OH)_2$ растворяется в кислотах, но не растворяется в щелочах. При действии аммиака и его солей гидроксид железа (II), подобно гидроксиду магния (II), растворяется, поскольку реакция осаждения обратима:



Поэтому осаждение аммиаком неполное, а если солей аммония добавлено достаточно много, то осадок гидроксида железа (II) может вообще не выпасть.

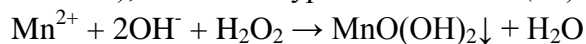
Mn^{2+} - со щелочами образуется белый осадок $Mn(OH)_2$ (рПР=12,90), быстро бурящийся на воздухе вследствие окисления кислородом воздуха с образованием марганцоватистой кислоты $MnO(OH)_2$.

Гидроксид марганца (II) растворим в кислотах, но не растворяется в щелочах. Для полного осаждения $Mn(OH)_2$ необходимо поддерживать значение pH 10,83, поскольку осаждение $Mn(OH)_2$ аммиаком неполное, особенно в присутствии аммониевых солей.



Необходимо отметить то обстоятельство, что $Mn(IV)$ образуется не только окислением гидроксида марганца (II), но постепенно выделяется в виде бурого осадка из соприкасающегося с воздухом аммиачного раствора $Mn^{2+} + NH_4^+ + NH_3 \cdot H_2O$. Кислые и нейтральные растворы $Mn(II)$ на воздухе не изменяются.

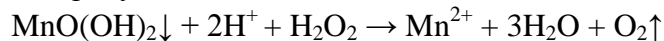
Если на раствор $Mn(II)$ подействовать одновременно раствором щелочи и окислителем (например, H_2O_2 или бромной водой), то темно-бурый осадок $Mn(IV)$ выпадает немедленно:



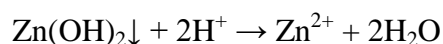
Этот осадок, в отличие от $Mn(OH)_2$, нерастворим в 2 н. серной кислоте, но хорошо растворяется в HCl:



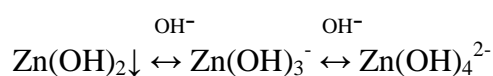
или в серной кислоте в присутствии восстановителей – H_2O_2 или нитритов:



Zn^{2+} - образует белый аморфный осадок $Zn(OH)_2$ (рПР=16,92), легко растворимый в разбавленных кислотах:



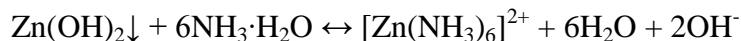
Гидроксид цинка (II) также легко растворим в щелочах:



и поэтому не может быть полностью осажден щелочью из растворов. Цинкаты в воде не разлагаются, но при кипячении снова выделяется гидроксид.

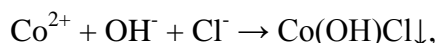
Действием кислот на растворы цинкатов также выделяется осадок $Zn(OH)_2$. При действии щелочей на гидроксид цинка (II) в присутствии гидроксида хрома (III) образуется нерастворимый осадок хромита цинка, то есть в этом случае часть цинка остается в осадке, а не переходит в раствор.

Гидроксид цинка растворяется в солях аммония и в аммиаке вследствие образования бесцветных аммиакатов:

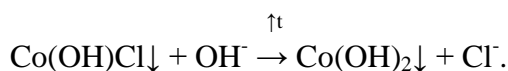


Поэтому в присутствии солей аммония при действии аммиака осадок гидроксида не образуется совсем.

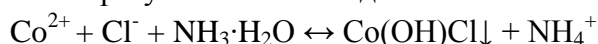
Co^{2+} - при добавлении щелочи сначала образуется синий осадок основной соли, например:



который при добавлении избытка щелочи и при нагревании переходит в розовый осадок гидроксида кобальта ($pPP=14,8$):



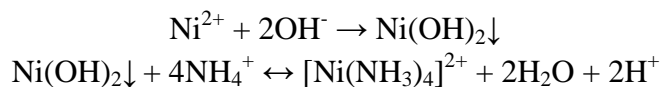
Осадок хорошо растворим в кислотах, но нерастворим в щелочах. При действии аммиака в присутствии аммониевых солей образуется синий осадок основной соли:



Данная реакция обратима. С избытком аммиака ионы Co^{2+} дают хорошо растворимые аммиачные малоустойчивые комплексы $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ($lg\beta=4,39$) грязно-желтого цвета. Поэтому аммиак в присутствии солей аммония не осаждает кобальт (II), но в присутствии ионов железа (III), алюминия (III), хрома (III) частично осаждается и кобальт (II).

$Co(OH)_2$ легко окисляется на воздухе. В присутствии в растворе окислителей реакция значительно ускоряется. При этом образуется осадок $Co(OH)_3$ ($pPP=40,5$) темно-коричневого цвета. Аммиачный раствор кобальта (II) также окисляется на воздухе, но осадок $Co(OH)_3$ не образуется, так как при этом в растворе образуются аммиакаты $Co(III)$ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ($lg\beta=33,66$). Раствор из грязно-желтого становится красным. Кислые и нейтральные растворы кобальта (II) не окисляются.

Ni^{2+} - едкие щелочи образуют светло-зеленый осадок $Ni(OH)_2$ ($pPP=15,50$), не растворимый в избытке реагента, но растворяющийся в кислотах и в аммиаке, а также в солях аммония.



Аммиак образует с ионами никеля (II) сначала зеленый осадок основной соли $(NiOH)_2SO_4$ ($pPP=13,0$), который растворяется в избытке реагента с образованием комплексной соли $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ синего цвета.

Гидроксид никеля не окисляется на воздухе.

Разделение катионов щелочами

а) Данными реагентами можно отделить Fe^{3+} и Mn^{2+} от Al^{3+} и Zn^{2+} в отсутствие ионов хрома (III). Для этого необходимо использовать избыток щелочи: к раствору сначала добавляют раствор реагента до появления осадка, а затем добавляют еще щелочи около 1/3 полученного объема раствора. Для полноты разделения реакцию ведут при небольшом нагревании. При кипячении реакцию вести нельзя, поскольку при этом часть SiO_2 из стекла

пробирки будет переходить в раствор ананта, поэтому растворы щелочей необходимо хранить в полиэтиленовой посуде.

В ходе анализа осадок силикатов можно принять за Al^{3+} . Кроме того, при кипячении разлагаются цинкаты, что ведет к осаждению $Zn(OH)_2$.

Концентрированные растворы щелочей разрушают клетчатку фильтров и трудно фильтруются. Для того чтобы облегчить процесс фильтрования, после окончания реакции раствор разбавляют примерно равным объемом воды. После фильтрования на фильтре останутся $Fe(OH)_3$ и $Mn(OH)_2$, в фильтрате - алюминаты и цинкаты. При правильном проведении хода систематического анализа к моменту разделения щелочами в анализируемом растворе не должно быть органических соединений и солей аммония.

б) В присутствии ионов Cr^{3+} взаимодействие катионов данной группы со щелочами происходит более сложно ввиду процессов соосаждения.

При совместном образовании $Cr(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ гидроксид хрома (III) в избытке щелочи не растворяется нацело и остается частично в осадке $Fe(OH)_3$. Железо (III) отчасти переходит в раствор вместе с хромитом. При кипячении и разбавлении раствора водой оба катиона выпадают в осадок в виде гидроксидов.

При совместном присутствии хрома (III) и цинка (II) при действии избытка щелочи образуется нерастворимый в щелочах хромит цинка $Zn(CrO_2)_2$ ($ZnO \cdot Cr_2O_2$), поэтому значительная часть цинка может оказаться в осадке, а не в растворе в виде цинката.

Поэтому в присутствии ионов хрома (III) предложено разделение вести так: анализируемый раствор (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) выпаривают до объема (2-3) cm^3 и в кипящий раствор добавляют 1 cm^3 концентрированного раствора HNO_3 . Затем добавляют 20 cm^3 30% -ного раствора $NaOH$ и кипятят 3 минуты. После этого раствор разбавляют 20 cm^3 воды и фильтруют. На фильтре останутся $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Mn(OH)_2$, а в растворе - цинкат и алюминат.

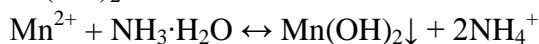
Но этот метод в присутствии цинка неточен. Кроме того, при кипячении щелочного раствора может произойти растворение стекла, которое даст ошибочную реакцию при обнаружении Al^{3+} .

Разделение катионов аммиаком

Разделение аммиаком применимо *только в отсутствие ионов хрома (III)*; при этом Fe^{3+} и Al^{3+} отделяются от Mn^{2+} и Zn^{2+} .

Для полноты выделения $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ из коллоидных растворов и для того, чтобы ионы Mn (II) могли остаться в растворе, до прибавления аммиака приливают раствор хлорида аммония. Если анализируемый раствор достаточно кислый, то NH_4Cl не добавляют.

Нет необходимости добавлять большой избыток $NH_3 \cdot H_2O$, поскольку он будет способствовать растворению $Mn(OH)_2$:



Поскольку $Mn(OH)_2$ способен окисляться кислородом воздуха и другими окислителями (оксиды азота, хлор), то для предотвращения этих процессов окислители удаляют до добавления аммиака продолжительным кипячением раствора (5-10 минут). Реакцию осаждения ведут при кипячении, фильтрование ведут из горячего раствора.

В растворе должны отсутствовать органические вещества, которые препятствуют осаждению $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ (даже кусочки фильтров).

На фильтре остаются $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$, а в растворе – Mn^{2+} и цинкат-ион.

Реактивы

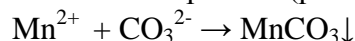
- 1 KOH, NaOH, 2 н. раствор; 30% -ный раствор;
- 2 NH₃·H₂O, 2 н. раствор
- 3 NH₄Cl, 2 н. раствор;
- 4 HNO₃, концентрированный раствор.

3 Растворимые карбонаты

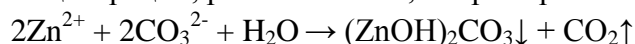


Аналитические сигналы - образование аморфных студенистых осадков различного состава, способных давать коллоидные растворы, легко растворимые в кислотах.

Mn²⁺ - образует устойчивый к окислению карбонат (рПР=9,30):



Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ - образуют осадки основных солей, состав которых зависит от условий осаждения: температуры, концентрации, реактива и т.п., например:



Fe²⁺ - образует карбонат FeCO₃ (рПР=10,68), который легко окисляется до Fe(OH)₃.

Fe³⁺ - образует основной карбонат Fe(OH)CO₃, который даже на холоду легко переходит в гидроксид Fe(OH)₃.

Al³⁺ и Cr³⁺ - образуют осадки соответствующих гидроксидов.

Различные реактивы по-разному действуют на катионы данной группы:

а) карбонаты Na⁺ в K⁺ осаждают все катионы на холоду, при нагревании достигается полнота осаждения;

б) карбонат NH₄⁺ полностью осаждают только Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Mn²⁺. Катионы Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ не осаждаются из-за растворимости осадков в избытке реагента.

Осадки, образующиеся при действии карбонатов, имеют разные цвета:

Al³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ - белые;

Cr³⁺ - серо-зеленый;

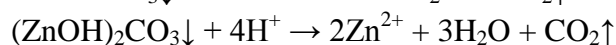
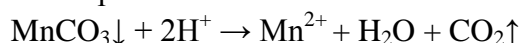
Fe³⁺ - красно-коричневый;

Fe²⁺ - белый, переходящий в коричневый через зеленый;

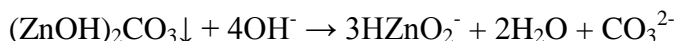
Co²⁺ - фиолетово-розовый; .

Ni²⁺ - светло-зеленый.

Все осадки легко растворимы в разбавленных кислотах:



Щелочи растворяют осадки, образуемые Al³⁺, Cr³⁺, Zn²⁺. Остальные осадки в щелочах нерастворимы:



Осадки карбонатов Fe²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ растворимы в аммонийных солях.

Применение в анализе

Поскольку карбонаты Na⁺, K⁺, NH₄⁺ действуют по-разному на катионы III аналитической группы, то выбор того или иного реактива зависит от поставленной цели.

Применение Na₂CO₃, K₂CO₃

В том случае, когда необходимо осадить все катионы данной группы, то, как правило, используют карбонаты щелочных металлов. При этом необходимо соблюдать условие, что применение карбонатов калия или натрия возможно только в нейтральных растворах.

Осаждение карбонатами невозможно вести в щелочной среде, поскольку Al^{3+} и Zn^{2+} в присутствии щелочей не осаждаются. Поэтому щелочные растворы нейтрализуют предварительно кислотой. Кроме того, в растворе не должны присутствовать аммонийные соли. Реакцию осаждения необходимо вести при нагревании.

Применение $(NH_4)_2CO_3$

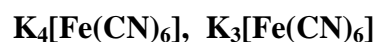
Карбонат аммония применяют в анализе в тех случаях, когда необходимо провести групповое разделение катионов: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} от Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} . Или для разделения Al^{3+} и Zn^{2+} ; Mn^{2+} и Zn^{2+} .

При применении карбоната аммония нужно иметь ввиду следующее: кислые растворы необходимо предварительно нейтрализовать аммиаком. Для удержания катионов Zn^{2+} в растворе желательно присутствие солей аммония. Чтобы ионы цинка (II) не выпали в осадок в виде основной соли, реакцию лучше проводить на холоду или только при небольшом нагревании.

Реактивы

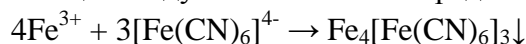
- 1 Na_2CO_3 , 2 н. раствор;
- 2 K_2CO_3 , 2 н. раствор;
- 3 $(NH_4)_2CO_3$, 2 н. раствор;
- 4 NH_4Cl , 0,5 и. раствор.

4 Гексацианоферраты (II, III) калия



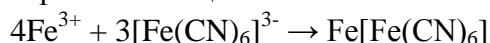
Аналитические сигналы - образование осадков (кроме Al^{3+} , Cr^{3+}) с гексацианоферратами (II, III) калия, способных образовывать коллоидные растворы.

Fe^{3+} - с $[Fe(CN)_6]^{4-}$ образует темно-синий осадок (рПР=40,52) «берлинской лазури». Это старейшая известная реакция. Реакцию ведут в слабокислой среде:



В растворе разбавленной HCl осадок нерастворим, но растворим в щавелевой кислоте. В щелочной среде образуется осадок $Fe(OH)_3$.

С гексацианоферрат (III) -ионами, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ катионы железа (III) образуют хорошо растворимое соединение темно-коричневого цвета:



Способ выполнения. *Под микроскопом.* Для определения малых количеств Fe^{3+} каплю анализируемого раствора концентрируют на предметном стекле так, чтобы получившийся остаток занимал наименьшую площадь. Остаток охлаждают и добавляют каплю раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и каплю раствора HCl. Наблюдают синие хлопья «берлинской лазури».

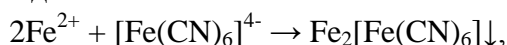
Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,07 мкг Fe^{3+}

Предельное разбавление 1: 14 000

Соли хрома (III) и алюминия (III) не мешают. Катионы Fe (II) предварительно окисляют HNO_3 . Мешают F^- , PO_4^{3-} ионы, ионы жирных оксикислот, которые маскируют Fe^{3+} , а также ионы многих металлов.

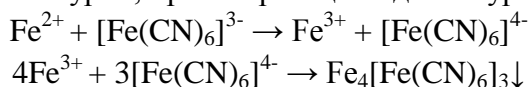
Fe^{2+} - образуется белый осадок:



который на воздухе быстро синет из-за окисления железа (II) и превращения осадка в «берлинскую лазурь».

С анионами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ионы железа (II) образуют темно-синий осадок, называемый «турнбулевой синью», нерастворимой в кислотах, но разлагаемый щелочами с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и его дальнейшим окислением до $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

По литературным данным (Алексеев В.Н.) осадок «турнбулевой сини» совпадает по составу с осадком «берлинской лазури», причем реакция идет по уравнениям:

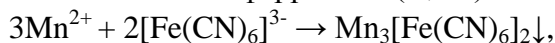


Состав осадка может меняться в зависимости от условий осаждения. Например, в него могут входить ионы калия. Поэтому оттенки синей окраски «берлинской лазури» и «турнбулевой сини» отличаются друг от друга.

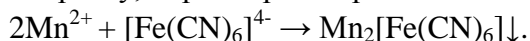
Чувствительность реакции

<i>Обнаруживаемый минимум</i>	0,6 мкг Fe^{2+}
<i>Предельное разбавление</i>	1: 33 000

Mn^{2+} - образование осадков с гексацианоферратами (II, III) калия:

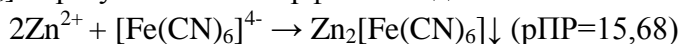


осадок имеет коричневую окраску, хорошо растворяется в соляной кислоте.

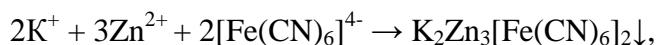


Этот осадок белого цвета, растворим в HCl ($\text{pIP}=12,10$).

Zn^{2+} - с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует белые аморфные осадки:

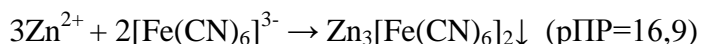


или



Осадки труднорастворимы в кислотах, но растворимы в щелочах. По этой реакции цинк (II) можно отличить от алюминия (III), который осадка с гексацианоферратом (II) не образует. Чувствительность этой реакции можно повысить, если к кислому раствору цинка добавить гексацианоферрат (II) калия и разбавленный раствор метилового фиолетового. Раствор при этом окрашивается в желтый цвет.

С $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ выпадает коричнево-желтый осадок, растворимый в HCl , в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в едких щелочах:



Чувствительность реакции

<i>Обнаруживаемый минимум</i>	0,5 мкг Zn^{2+} в 1 см ³ раствора.
-------------------------------	--

Ni^{2+} - образует осадки переменного состава: светло-зеленый с гексацианоферратом (II) и желто-бурый - с гексацианоферратом (III), осадки нерастворимы в разбавленных кислотах, но разлагаются щелочами с образованием осадка светло-зеленого цвета $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Co^{2+} - с гексацианоферратом (II) образует осадок зеленого цвета, а с гексацианоферратом (III) - темно-красный. Оба осадка имеют переменный состав и нерастворимы в разбавленных кислотах, но разлагаются щелочами с образованием осадка $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Применение в анализе

1 *Обнаружение ионов железа (II, III)*. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует ярко-синий осадок только с ионами железа (III), а $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – темно-синий осадок только с ионами железа (II). Это

дает возможность не только обнаружить ионы железа в растворе, но и определить степень его окисления.

Катионы других элементов с данными реагентами образуют менее яркие осадки, что не препятствует обнаружению ионов железа. Реакции проводят в отдельных порциях раствора, который должен иметь слабокислую реакцию. Реакции на ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} очень чувствительны.

2 *Обнаружение цинка.* Все ионы, образующие с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ окрашенные осадки, а также ионы Mn^{2+} мешают открытию цинка по этой реакции. Мешают и окислители, которые способны окислять $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ до $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ - например Cl_2 .

Данную реакцию иногда используют для отделения цинка.

Реактивы

1 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 0,5 н. раствор;

2 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 0,5 н. раствор.

5 Реакции окисления

Поскольку ионы алюминия (III) и цинка (II) имеют по одной степени окисления, то они не вступают в редокс-реакции. Для остальных ионов этой группы - этот тип реакций будет рассмотрен отдельно для каждого вида катионов.

Хром

Реакции окисления служат не только для обнаружения хрома, но и позволяют отделить хром от других катионов данной группы.

Соли хрома (III) можно легко перевести в хроматы (VI) окислением в кислых или щелочных растворах, а также сплавлением с окислителями, то есть окисление можно проводить как «мокрым», так и «сухим» путем. При окислении в кислой среде образуются оранжевые дихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, в щелочной - хромат-ионы CrO_4^{2-} желтого цвета. Окисление можно провести и до образования пероксида хрома CrO_5 и надхромовых кислот синего цвета.

В щелочной среде окисление хрома (III) протекает легче, чем в кислой, поскольку $E^0(\text{CrO}_4^{2-}/\text{CrO}_2^{2-}) = -0,12 \text{ В}$, а $E^0(\text{C}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1,3 \text{ В}$. Окислителями хрома являются:

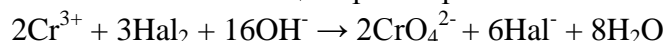
- в щелочной среде: Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 , Na_2O_2 , PbO_2 ;
- в кислой среде: KClO_3 , KMnO_4 , NaBiO_3 , H_2O_2 ;
- при сплавлении: KNO_3 , KClO_3 .

Окисление ионов хрома (III) в щелочной среде

1 Галогены

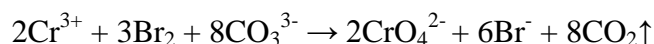
Cl_2 , Br_2

Аналитический сигнал - сине-зеленый цвет растворов меняется на желтый:



Если в ходе систематического анализа щелочную среду создавать NaOH или KOH , то в растворе вместе с CrO_4^{2-} -ионами окажутся ионы алюминия и цинка в виде $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ и $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Предпочтительно, чтобы наряду с окислением хрома (III) провести отделение всех остальных катионов данной группы. Этого можно достичь при проведении реакции в присутствии Na_2CO_3 :



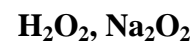
В этом случае CrO_4^{2-} -ионы останутся в растворе, а все остальные катионы - в осадке. Причем одновременно с хромом будут окисляться ионы Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} с образованием соответствующих малорастворимых гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_3$ и $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Реакцию проводят при нагревании, мешают окрашенные ионы Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} .

Реактивы

- 1 Хлорная вода или газообразный Cl_2 ;
- 2 Бромная вода;
- 3 NaOH , KOH , 2 н. раствор;
- 4 Na_2CO_3 , 2 н. раствор.

2 Пероксиды

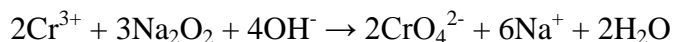


Аналитический сигнал - образуется желтый раствор хромат-ионов.

Реакция протекает по уравнению:



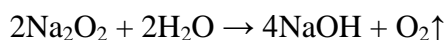
В присутствии NaOH или KOH реакцию необходимо проводить при нагревании. Вместо пероксида водорода можно применять пероксид натрия, действие которого аналогично:



Раствор, содержащий хромат-ионы, сохраняют для дальнейшего их обнаружения.

Способ выполнения. а) В микропробирке. К (1-2) см^3 анализируемого раствора добавляют (2-3) капли раствора щелочи, (3-5) каплей пероксида водорода и нагревают до кипения. Раствор желтого цвета отфильтровывают от осадка.

б) На фильтровальной бумаге (капельная реакция проф. Н.А.Тананаева). (1-2) капли суспензии Na_2O_2 наносят в центр фильтровальной бумаги, сверху наносят каплю испытуемого раствора. Образующийся раствор хромат-ионов перемещается к периферии пятна по капиллярам бумаги. На наружный край пятна поместите каплю уксуснокислого раствора бензидина. В присутствии хромат-ионов появляется кольцо синего цвета – «бензидиновая синь». Реакцию выгодно проводить таким образом, чтобы водная зона была как можно шире, поскольку большинство мешающих катионов в исследуемом растворе выпадают в осадок в виде гидроксидов, поскольку Na_2O_2 , подвергаясь гидролизу, содержит щелочь:



Необходимо следить, чтобы бензидин не соприкасался с центром пятна, поскольку некоторые гидроксиды, например $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$ и др., также способны окислять бензидин и синяя окраска может появиться и в отсутствие хрома. То есть реакция убедительна только при наличии бесцветной зоны между центром пятна и периферией.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,25 мкг Cr^{3+}

Предельное разбавление 1: 200 000

Данную реакцию можно использовать для дробного обнаружения хрома (III) в присутствии других катионов.

Реактивы

- 1 NaOH , 2 н. раствор;
- 2 H_2O_2 , 3% -ный раствор;

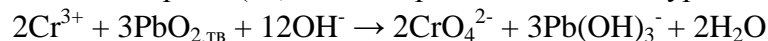
- 3 Na₂O₂, растертый в порошок;
 4 Бензидин, насыщ. раствор в 5%-ной уксусной кислоте.

3 Оксид свинца (IV)

PbO₂

Аналитический сигнал - окрашивание раствора в желтый цвет.

Процесс окисления ионов хрома (III) можно представить в виде уравнения:



Щелочную среду создают с помощью NaOH или KOH. Эту реакцию часто применяют для обнаружения хрома (III) в растворе.

Способ выполнения. В микропробирке. К (0,5-1,0) см³ исследуемого раствора добавляют избыток раствора щелочи и PbO₂ в твердом виде на кончике шпателя. Раствор кипятят (1-2) минуты и дают осадку осесть. В присутствии ионов хрома раствор становится желтым. Для подтверждения наличия в растворе CrO₄²⁻-ионов проводят поверочную реакцию на капельной пластинке: к (1-2) каплям полученного раствора хромат-ионов добавляют по одной капле уксусной кислоты и ацетата свинца. Образуется желтый кристаллический осадок PbCrO₄. Кристаллы характеризуются прямым погасанием и желто-зеленым плеохроизмом. Если образуется мелкокристаллический осадок, то его необходимо промыть водой, немного подсушить, добавить каплю щелочи. Образуются характерные друзы и крестики.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,02 мкг Cr (VI)

Предельное разбавление 1: 50 000

Реактивы

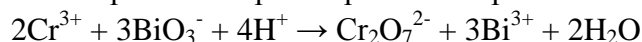
- 1 PbO₂, мелкодисперсный порошок;
 2 NaOH, KOH, 2 н. раствор;
 3 PbAc₂, 0,5 н. раствор;
 4 HAc, 0,5 н. раствор.

Окисление в кислой среде

1 Висмутат натрия

NaBiO₃

Аналитический сигнал - образование раствора желто-оранжевого цвета

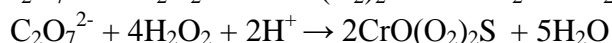


Данная реакция окисления протекает в кислой среде при нагревании. Висмутат натрия добавляют в твердом виде. Реакцию лучше проводить в микропробирке, *поверочную реакцию* проводят - как в случае с PbO₂, см. выше.

2 Пероксид водорода

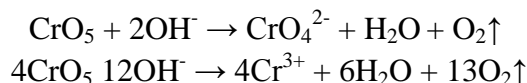
H₂O₂

В кислой среде пероксид водорода окисляет хромат-ионы до пероксосоединений различного состава: CrO(O₂)₂S - голубого цвета, где S-молекулы растворителя, или CrO(O₂)₂OH⁻ - фиолетового цвета:



Некоторые авторы считают, что образуется пероксид хрома CrO₅ или надхромовые кислоты состава: H₂CrO₆, H₃CrO₈, H₇CrO₁₀. Пероксидные соединения устойчивы только в

среде органического растворителя, а в водном растворе синяя окраска этих соединений исчезает очень быстро:



Способ выполнения. В микропробирке. К (2-3) каплям охлажденного (!) раствора хромат-ионов, полученного при окислении хрома (III) пероксидом водорода в щелочной среде, добавляют каплю раствора пероксида водорода, несколько капель диэтилового эфира (амилового, изоамилового спирта) и энергично встряхивают. Не давая отстояться, к раствору добавляют избыток любой минеральной кислоты (HCl, HNO₃, H₂SO₄). Перекисные соединения хрома (VI) экстрагируются в органический растворитель, на поверхность водного раствора при отстаивании всплывает синее кольцо органического растворителя. При малых концентрациях хрома окрашенное кольцо появляется на границе раздела фаз. Синяя окраска довольно быстро исчезает, особенно при повышенных температурах.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 10 мкг Cr (VI)

Предельное разбавление 1: 50 000

Реакция малочувствительна, но селективна для хрома. Ванадий мешает обнаружению хрома при соотношении Cr : V =1:5; висмут (III), железо (III) - при соотношении 1:15. Остальные катионы всех аналитических групп не мешают даже при соотношении 1:100.

Реактивы

1 H₂O₂ (Na₂O₂), 3%-ный раствор (в твердом виде);

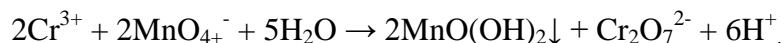
2 HCl, 2 н. раствор;

3 Диэтиловый эфир, х.ч.;

4 Амиловый (изоамиловый) спирт, х.ч.

3 Перманганат калия

KMnO₄



Реакция окисления хрома протекает при нагревании до кипения. Марганцовая (IV) кислота выпадает в виде темно-коричневого осадка, который отфильтровывают. В фильтрате хром (VI) можно обнаружить по образованию надхромовых соединений при действии пероксида водорода или пероксида натрия.

Способ выполнения. В микропробирке. К (3-4) каплям анализируемого раствора добавляют (1-2) капли азотной кислоты и избыток раствора KMnO₄ до розовой окраски. Полученную смесь несколько минут нагревают на водяной бане. Если малиновая окраска раствора исчезла, то снова добавляют KMnO₄ и нагревают. Затем раствор с осадком центрифугируют, осадок отбрасывают. К охлажденному раствору добавляют (3-4) капли диэтилового эфира, сильно взбалтывают, приливают (5-6) капель пероксида водорода. Избыток перманганат-ионов восстанавливается до MnO(OH)₂ или Mn²⁺, а дихромат-ион образует перекисные соединения синего цвета, переходящие в слой органического растворителя.

Чувствительность реакции

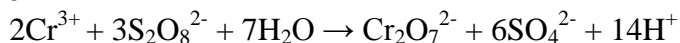
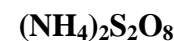
Мешают хлорид-ионы, которые при нагревании проявляют восстановительные свойства. Поэтому для подкисления *не рекомендуется* использовать соляную кислоту. Слишком сильно подкислять раствор не следует, поскольку KMnO₄ разлагается до MnO(OH)₂ и свободного кислорода.

В присутствии ионов железа (II) необходим достаточно большой избыток KMnO_4 , поскольку сначала окисляются ионы железа (II).

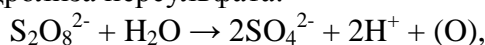
Реактивы

- 1 KMnO_4 , 0,5 н. раствор;
- 2 HNO_3 , 2 н. раствор;
- 3 H_2O_2 , 3%-ный раствор;
- 4 Диэтиловый эфир, х.ч.

4 Персульфат аммония



Использование персульфата аммония в качестве окислителя предпочтительнее перманганата калия, поскольку в этом случае не образуется никаких осадков, а раствор реагента - бесцветный. Реакция ускоряется при нагревании и в присутствии ионов серебра (I). Они катализируют реакцию гидролиза персульфата:



которая даже при нагревании протекает крайне медленно. Каталитическое действие ионов серебра связано с образованием ионов серебра (II), которые неустойчивы, очень реакционноспособны, что способствует образованию активного кислорода в момент выделения.

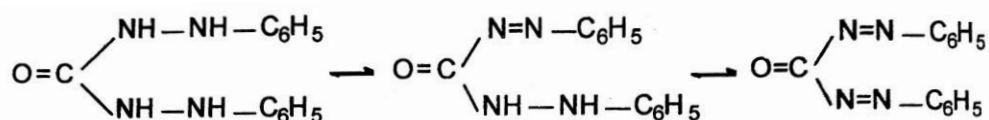
Образующиеся хромат- (дихромат)-ионы можно обнаружить по образованию перекисных соединений в присутствии пероксида водорода.

Способ выполнения. В микропробирке. К (5-6) каплям раствора персульфата аммония добавляют по капле растворов серной кислоты и соли серебра, затем вводят (2-3) капли анализируемого раствора соли хрома (III) и нагревают. Содержимое пробирки охлаждают, добавляют диэтиловый эфир и пероксид водорода. При перемешивании содержимого пробирки органический слой окрашивается в синий цвет.

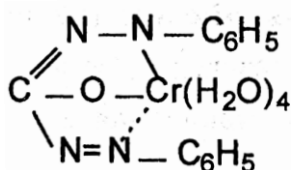
Реактивы

- 1 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,5 н. раствор;
- 2 H_2SO_4 , 2 н. раствор;
- 3 H_2O_2 , 3%-ный раствор;
- 4 Диэтиловый эфир, х.ч.

При наличии в исследуемом растворе следов хрома обнаружение хромат-ионов, после образования их по реакции с персульфатом аммония, рекомендуется проводить по образованию красно-фиолетового соединения с дифенилкарбазидом: в кислых растворах хромат-ионы окисляют дифенилкарбазид до бесцветного дифенилкарбазона, а затем - до светло-желтого дифенилкарбадиазона:



При этом хромат-ионы переходят в ионы хрома (II), которые в свою очередь образуют красно-фиолетовую комплексную соль с енольной формой карбазона [2]



Это случай уникального сочетания, когда в комплексном соединении стабилизируется аномальная степень окисления и происходит аномальная редокс-реакция: ни с карбазидом, ни с карбадиазоном ионы хрома (II) не дают соединения фиолетового цвета.

Способ выполнения. На капельной пластинке. Каплю исследуемого раствора смешивают с каплей раствора персульфата и каплей раствора нитрата серебра. Через (2-3) минуты (!) добавляют каплю раствора дифенилкарбазида. Красно-фиолетовая окраска раствора исчезает при длительном стоянии.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,8 мкг Cr

Предельное разбавление 1: 62 500

Проведению реакции мешают перманганат-ионы. Галогенид-ионы должны отсутствовать в реакционной смеси, поскольку они осаждают ионы серебра (I).

Реактивы

1 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, насыщенный раствор;

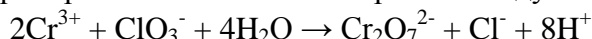
2 AgNO_3 , 0,1 н. (2%) раствор;

3 Дифенилкарбазид, 1%-ный спиртовой раствор.

5 Перхлорат калия (бертолетова соль)

KClO_3

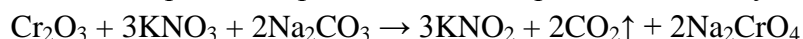
Процесс окисления перхлоратом калия можно выразить следующим образом:



Реакцию проводят в присутствии концентрированной азотной кислоты и при нагревании. Ее можно использовать для окисления хрома после отделения ионов никеля (II) и кобальта (II), но до разделения остальных ионов данной группы. Одновременно с хромом окисляются и ионы железа (II).

Окисление сплавлением

Реакцию окисления хрома (III) «сухим путем» чаще всего ведут с помощью KNO_3 или KClO_3 в присутствии Na_2CO_3 . Уравнение реакции можно представить следующим образом:



Способ выполнения. На крышке фарфорового тигля. Немного сухого исследуемого вещества смешивают с шестикратным количеством окисляющей смеси и сплавляют на крышке фарфорового тигля. Охлажденная после сплавления масса в присутствии хрома окрашена в желтый цвет. Для дальнейшего исследования сплав растворяют в воде, нерастворившийся осадок отфильтровывают, подкисляют уксусной кислотой до кислой реакции и добавляют (2-3) капли AgNO_3 . В присутствии хрома образуется кирпично-красный осадок хромата серебра.

Чувствительность реакции

Реакция считается весьма чувствительной, может быть применена для исследования растворимых и нерастворимых соединений. В этих же условиях окисляется и марганец до манганата (VI). Поэтому в присутствии марганца сплав окрашивается в зеленый цвет, а после его растворения раствор окрашен в кислой среде в розовый цвет. Но с AgNO_3 осадок не образуется, поэтому марганец, как и другие катионы данной группы, не мешают обнаружению хрома.

Реактивы

1 Окислительная смесь $\text{KNO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:2$;

- 2 Окислительная смесь $\text{KClO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : 6$ (при большем количестве KClO_3 смесь взрывоопасна !);
3 НАс, 0,5 н. раствор.

Марганец

В зависимости от условий проведения редокс-реакции ионы марганца (II) под влиянием окислителей могут образовывать разнообразные соединения в различных степенях окисления:

- Mn (IV) – $\text{MnO}(\text{OH})_2$ или MnO_2 - темно-коричневый осадок;
- Mn (VI) – MnO_4^{2-} - раствор зеленого цвета;
- Mn (VII) – MnO_4^- - раствор красно-фиолетового цвета.

Окисление марганца, как и хрома, можно проводить «мокрым» и «сухим» путем; для этого используют следующие окислители:

- в щелочной среде: Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 , Na_2O_2 , AgCl ;
- в кислой среде: PbO_2 , NaBiO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$;
- сплавлением: NaNO_3 , KClO_3 .

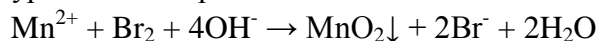
Окисление в щелочной среде

1 Галогены, пероксид водорода

Cl_2 , Br_2 , H_2O_2

Гидроксид марганца (II) обладает большой склонностью к окислению даже кислородом воздуха. В присутствии окислителей в растворе в щелочной среде реакция протекает легко и быстро.

Окисление ионов марганца (II) в щелочной среде этими окислителями может быть представлено следующими уравнениями реакций:



Способ выполнения. В микропробирке. К (5-6) каплям анализируемого раствора добавить равное количество раствора щелочи. К полученному осадку добавить (2-3) капли раствора окислителя (хлорная, бромная воды, раствор пероксида водорода) и нагреть до кипения. Выпадает осадок темно-коричневого цвета.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,05 мкг Mn

Предельное разбавление 1: 20 000 000

Реакция невозможна в присутствии ионов Co (II), Ni (II), Ag (I), Cu (II), Hg (I, II), дающих черные или цветные осадки.

В некоторых случаях реакция окисления ионов марганца (II) в щелочной среде может протекать с образованием перманганат-ионов, например, в присутствии ионов меди (II), которые служат катализатором данной реакции. Реакцию необходимо проводить при нагревании раствора до кипения. Внешний признак - окрашивание раствора в малиново-фиолетовый цвет. При этом смесь должна отстояться, поскольку при фильтровании через бумажный фильтр окраска перманганат-ионов может исчезнуть из-за их взаимодействия с бумагой фильтра.

Реактивы

- 1 Хлорная вода;
- 2 Бромная вода;

- 3 H₂O₂, 3%-ный раствор;
4 CuSO₄, 0,5 н. раствор.

Соединения марганца (IV) в аммиачной среде окисляют бензидин C₁₂H₈(NH₂)₂ до бензидиновой сини, что удобно использовать для идентификации осадка после окисления ионов Mn (II) галогенами или пероксидом водорода. Для этого осадок MnO(OH)₂ помещают на фильтровальную бумагу, обрабатывают его каплей раствора аммиака и действуют каплей уксуснокислого раствора бензидина. В присутствии соединений марганца (IV) пятно синее (см. аналогичную реакцию с CrO₄²⁻-ионами),

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум	0,15 мкг Mn ²⁺
Предельное разбавление	1: 330 000

Реактивы

- 1 NH₃·H₂O, 2 н. раствор;
2 Бензидин, уксуснокислый раствор.

2 Хлорид серебра

AgCl

Хлорид серебра восстанавливается ионами марганца (II) до металлического серебра в щелочной среде:



Способ выполнения. На фильтровальной бумаге (капельная реакция проф. Н.А.Тананаева). В центр фильтровальной бумаги помещают каплю раствора HCl. В центр влажного пятна вносят каплю раствора нитрата серебра (I). Осадок промывают до тех пор, пока диаметр пятна не увеличится в (2-3) раза. Для этого капилляр с водой помещают в центр осадка AgCl. Промытый осадок AgCl смачивают каплей исследуемого раствора и действуют каплей щелочи. В присутствии ионов Mn (II) пятно чернеет.

Чувствительность реакции

Достаточно высокая.

Реактивы

- 1 AgNO₃, 0,5 н. раствор;
2 HCl, 2 н. раствор;
3 NaOH, концентрированный раствор.

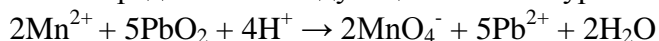
Окисление в кислой среде

1 Оксид свинца (IV)

PbO₂

Аналитический сигнал – появление красно-фиолетовой окраски раствора.

Процесс окисления можно представить следующим ионным уравнением:



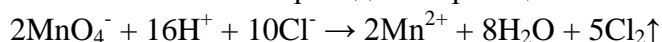
Реакцию применяют для открытия ионов марганца (II).

Способ выполнения. В микропробирке. В пробирку помещают (3-4) капли азотной или серной кислоты и крупинку диоксида свинца, а затем (1-2) капли очень разбавленного раствора соли марганца (II). Смесь нагревают до кипения, дают осадку PbO₂ осесть. В присутствии марганца раствор окрашивается в красно-фиолетовый цвет.

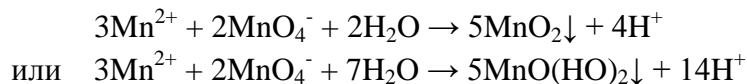
Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум	0,05 мкг Mn
------------------------	-------------

Реакция очень чувствительна. Мешают проведению реакции Cl^- -ионы:



Поэтому необходимо проводить дополнительные исследования, чтобы убедиться в отсутствии Cl^- -ионов в анализируемом растворе. Азотная кислота не должна содержать оксиды азота, которые разрушают перманганат-ионы. Большой избыток ионов марганца (II) мешает основной реакции:



Фильтрация раствора от избытка PbO_2 должно быть исключено. Можно применять только декантацию или центрифугирование (!).

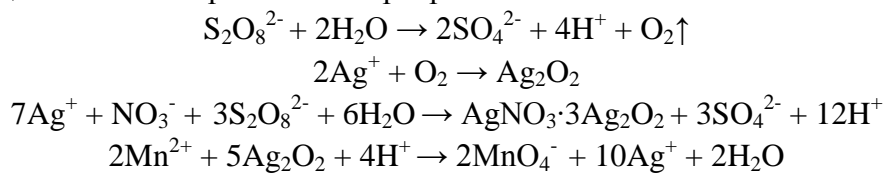
Реактивы

- 1 HNO_3 , 6 н. раствор;
- 2 PbO_2 , кристаллический.

2 Персульфат аммония (калия) и нитрат серебра ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и AgNO_3)

Аналитический сигнал – появление красно-фиолетовой окраски раствора.

При действии персульфат-ионов на соли марганца (II) происходит образование диоксида марганца и немного перманганат-ионов, увеличение выхода которых можно провести с помощью катализатора - ионов серебра:



Способ выполнения. а) *На капельной пластинке.* Каплю исследуемого раствора помещают в углубление пластинки, добавляют каплю азотной кислоты, несколько кристаллов персульфата аммония (калия) и каплю нитрата серебра. Несмотря на то, что реакция идет на холоду, предпочтительнее проводить ее при нагревании. Для этого, раскаленную докрасна платиновую проволоку, опускают в раствор. В присутствии марганца раствор окрашивается в малиновый цвет.

б) *В микропробирке.* К (5-6) каплям раствора персульфата аммония добавляют каплю раствора серной кислоты (или азотной), (1-2) капли фосфорной кислоты - для стабилизации перманганат-ионов, 2 капли раствора нитрата серебра. Полученный раствор нагревают до (60-70) °С. В горячую смесь вносят на кончике стеклянной палочки или, что лучше, алюминиевой проволоки очень небольшое количество исследуемого раствора, не содержащего Cl^- -ионы, и перемешивают. Если выпадает бурый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$, то это означает, что концентрация марганца в исследуемом растворе велика. Опыт следует повторить с более разбавленным раствором.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 500 000

Проведению реакции мешают восстановители. Ионы хрома (III), церия (IV) несколько снижают чувствительность реакции. Ионы, осаждающие катионы серебра (I), мешают реакции: галогенид-, хромат-ионы и т.д.

Реактивы

- 1 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,5 н. раствор;

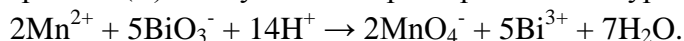
- 2 H₂SO₄, HNO₃, 2 н. растворы;
 3 H₃PO₄, концентрированная;
 4 AgNO₃, 1% -й водный раствор.

3 Висмутат натрия



Аналитический сигнал – появление красно-фиолетовой окраски раствора.

Окисление ионов марганца (II) висмутатом натрия протекает по уравнению:



Эта реакция протекает на холоду, поэтому небольшие количества хлорид-ионов не мешают.

Способ выполнения. В микропробирке. К (1-2) каплям исследуемого раствора добавляют (3-4) капли раствора азотной кислоты, (5-6) капель воды и немного порошка висмутата натрия. После перемешивания раствор центрифугируют и наблюдают красно-фиолетовое окрашивание раствора.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,2 мкг Mn

Чрезвычайно высока чувствительность

Реактивы

- 1 NaBiO₃, в твердом виде;
 2 HNO₃, 6 н. раствор (пл. 1,2 г/см³).

В рассмотренных реакциях образуются анионы марганцовой кислоты, которые можно идентифицировать с помощью различных реакций:

* Метиленовый синий



Способ выполнения. Под микроскопом. На предметном стекле смешивают каплю раствора MnO₄⁻-ионов и каплю раствора метиленового синего. Выпадают красивые, крупные связки синих или сине-фиолетовых игл. Из очень разбавленных растворов выпадают отдельные иглы. Кристаллы постепенно меняют свой цвет; зеленый, желто-зеленый, бурый и, наконец, образуется бурый осадок MnO₂.

Чувствительность реакции

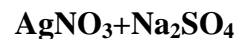
Обнаруживаемый минимум 0,15 мкг MnO₄⁻

Предельное разбавление 1: 14 000

Реактивы

Метиленовый синий, 0,15 % -й раствор в 3 %-ом растворе NaAc.

* Нитрат серебра и сульфат натрия



Способ выполнения. Под микроскопом. На предметное стекло наносят каплю анализируемого раствора, в которую вводят кристаллик сульфата натрия (калия), а затем крупинку нитрата серебра. Выпадают кристаллы, изоморфные Ag₂SO₄·nAgMnO₄, по форме такие же, как Ag₂SO₄, но, в зависимости от концентрации MnO₄⁻-ионов, окрашенные в черный, фиолетово-бурый, фиолетовый, серо-фиолетовый, розовый цвет.

Чувствительность реакции

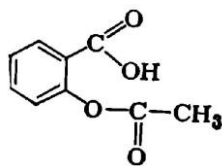
Обнаруживаемый минимум 0,01 мкг MnO₄⁻

Предельное разбавление 1: 280 000

Реактивы

- 1 AgNO₃, в твердом виде;
- 2 Na₂SO₄ (K₂SO₄), в твердом виде.

*Ацетилсалициловая кислота (аспирин) и пероксид водорода $C_9H_8O_4 + H_2O_2$



Способ выполнения. На капельной пластинке. В углубление пластинки помещают каплю нейтрального или слабокислого раствора аналита, добавляют по капле растворов аспирина и пероксида водорода. В присутствии ионов марганца появляется красное окрашивание, при значительном содержании марганца - бурый осадок.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 500 000

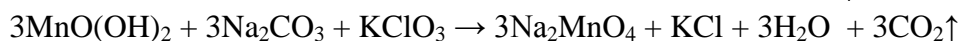
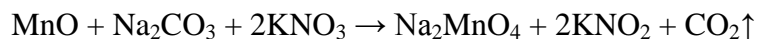
В больших концентрациях проведению реакции мешают ионы Ag⁺, Hg⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Co²⁺, и Ni²⁺.

Реактивы

- 1 Ацетилсалициловая кислота, насыщенный раствор в 15 %-ном аммиаке;
- 2 H₂O₂, 15 %-й раствор.

Окисление сплавлением

Окислительное сплавление соединений Mn (II и IV) приводит к образованию манганата щелочного металла зеленого цвета:



Способ выполнения. Получение перла. Ушком нагретой платиновой проволоочки захватить немного окислительной смеси и подержать в окислительном пламени горелки до вспучивания. Затем этой массой прикоснутся анализируемого вещества и сплавить в пламени горелки. Окрашивание перла в изумрудно-зеленый или голубой цвет указывает на присутствие марганца.

Чувствительность реакции

Выполнению реакции мешают катионы металлов, дающие черные или цветные перлы (кобальт, никель, медь и т.д.). Если сплав растворить в небольшом количестве подкисленной воды (H₂SO₄ или HAc), то раствор окрашивается в малиновый цвет:

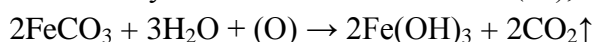


Реактивы

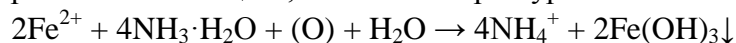
- 1 Окислительная смесь Na₂CO₃: KNO₃ = 1: 5;
- 2 Окислительная смесь Na₂CO₃: KClO₃ = 6: 1;
- 3 H₂SO₄, 2 н. раствор.

Железо

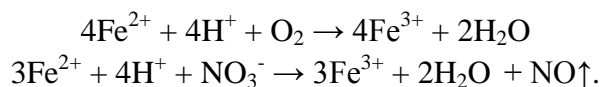
Все соединения железа (II) представляют собой довольно сильные восстановители и способны окисляться во влажном воздухе до соединений железа (III), например:



Окисляются на воздухе и растворы железа (II). Аммиачные растворы на воздухе мутнеют, осадок приобретает зеленый цвет, а затем быстро буреет:



В кислой среде окисление ионов железа (II) происходит с образованием ионов железа (III), осадок не выпадает:



Нейтральные растворы железа (II), окисляясь на воздухе, образуют осадки основных солей железа (III) бурого цвета. В присутствии окислителей в растворе железо (II) переходит в железо (III) гораздо легче. Для этого возможно применение различных окислителей:

- в щелочной среде: Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 , Na_2O_2 ;
- в кислой среде: HNO_3 (конц), KClO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.

Окисление в щелочной среде

Окисление проводят в присутствии щелочи или карбонатов, то есть аналогично окислению хрома или марганца, например:



Окисление в кислой среде

1 Азотная кислота

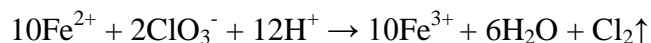


Способ выполнения. В микропробирке. К 2-3 каплям раствора железа (II) добавляют 2 капли серной или соляной кислоты и нагревают до кипения. К кипящему раствору прибавляют по каплям азотную кислоту до появления желто-бурой окраски раствора.

Реактивы

- 1 HNO_3 , концентрированная;
- 2 H_2SO_4 , 2 н. раствор.

2 Хлорат калия



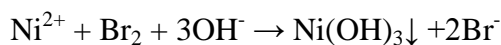
Способ выполнения. В микропробирке. Раствор железа (II) предварительно концентрируют упариванием. (2-3) капли раствора Fe^{2+} нагревают, добавляют 3 капли концентрированной соляной кислоты и несколько кристалликов хлората калия. Конец реакции определяют по появлению запаха хлора.

Реактивы

- 1 HCl , концентрированная;
- 2 KClO_3 , в твердом виде.

Никель

Ионы никеля (II) в водных растворах не окисляются в отличие от кобальта ионов (II) в аммиачной и кислой среде, а только в щелочной среде. В качестве окислителей обычно применяют хлор или бром:



Аналитический сигнал - почернение светло-зеленого осадка $\text{Ni}(\text{OH})_3$.

Способ выполнения. На капельной пластинке. В углубление пластинки поместить каплю анализируемого раствора, каплю раствора щелочи и (1-2) капли хлорной или бромной воды.

Чувствительность реакции

Реакция протекает быстро и без нагревания. Мешают ионы кобальта.

Реактивы

- 1 NaOH (KOH), 2 н. раствор;
- 2 Хлорная или бромная вода.

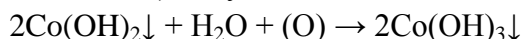
Кобальт

Ионы кобальта (II), в отличие от ионов никеля (II), легко окисляются до ионов кобальта (III). Окисление протекает в кислой, щелочной и аммиачной средах.

Окисление в щелочной среде

Аналитический сигнал - переход окраски осадка от розовой к темно-коричневой.

В щелочной среде ионы кобальта (II) могут легко окисляться даже кислородом воздуха:



Аналогичная реакция протекает легко **в присутствии окислителей: Cl₂, Br₂, J₂(KJ₃), H₂O₂**. При проведении реакции окисления с помощью пероксида водорода щелочную среду можно создать с помощью гидрокарбоната натрия. В результате реакции образуется комплексная соль трикарбонатокобальта (III) кобальта (III) - Co[Co(CO₃)₃]. Вместо пероксида водорода предпочтительнее использовать пероксид натрия.

Способ выполнения. *На капельной пластинке.* В углубление капельной пластинки помещают (1-2) капли нейтрального раствора, содержащего ионы кобальта (II). Затем добавляют каплю раствора гидрокарбоната натрия, несколько крупинок пероксида натрия и каплю глицерина для стабилизации окраски. Все перемешивают стеклянной палочкой. После прекращения выделения газа появляется зеленое окрашивание.

Чувствительность реакции

<i>Обнаруживаемый минимум</i>	0,4 мкг/см ³
<i>Предельное разбавление</i>	1: 2 500 000

Проведению реакции не мешают ионы элементов Zn, Mn, Cd, Fe (Fe²⁺), Ni²⁺; ионы Cr³⁺, Cu²⁺, Fe²⁺ не мешают до соотношения 1:100. Мешают собственной окраской ионы CrO₄²⁻, C₂O₇²⁻, VO₂⁺.

Реактивы

- 1 NaHCO₃, насыщенный раствор;
- 2 Na₂O₂, в твердом виде;
- 3 Глицерин, ч.д.а. или х.ч.

Окисление в аммиачной среде

Гидроксид кобальта (II), как и никеля (II), растворим в аммиаке с образованием аммиачных комплексов, особенно в присутствии аммонийных солей. На воздухе аммиачный раствор кобальта (II) способен окисляться с образованием аммиачных комплексов кобальта (III); при действии окислителей этот процесс идет быстрее. Раствор из темно-красного становится грязно-желтым. Щелочи не могут разрушить прочные комплексы кобальта (III). Щелочи разрушают аммиачные комплексы Ni (II), образуя нерастворимый гидроксид Ni(OH)₂. Этим отличием ионов кобальта и никеля можно воспользоваться для открытия никеля в присутствии кобальта по методу, разработанному В.И.Петрашением.

Способ выполнения. В микропробирке. К (1-2) каплям исследуемого раствора добавляют (5-6) капель аммиачного буферного раствора (смесь NH_4Cl и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Раствор нагревают, добавляют (2-3) капли раствора H_2O_2 и снова подогревают.

Затем раствор разбавляют водой, охлаждают и действуют (2-3) каплями щелочи. В присутствии никеля (II) образуется светло-зеленый осадок, а ионы кобальта (III) остаются в растворе. Полное разделение никеля и кобальта этой реакцией не удается.

Необходимое условие - полное окисление кобальта, в противном случае осадок $\text{Co}(\text{OH})_2$ в присутствии пероксида водорода переходит в темный осадок $\text{Co}(\text{OH})_3$ и маскирует осадок $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Реактивы

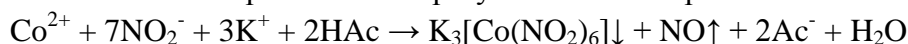
- 1 H_2O_2 , 3 % -й раствор;
- 2 NaOH , KOH , 2 н. растворы;
- 3 Аммиачный буферный раствор, $\text{pH} \sim 9$.

Окисление в кислой среде

Нитрит калия

KNO_2

Окисление основано на взаимодействии ионов кобальта (II) с нитрит-ионами в кислой среде. В присутствии избытка нитрита калия образуется желтый кристаллический осадок:



Эту реакцию можно использовать для разделения ионов кобальта и никеля, поскольку соединение $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$ растворимо в воде и не способно окисляться.

Способ выполнения. Под микроскопом. К капле анализируемого раствора добавляют крупинку KNO_2 , нагревают до кипения, подкисляют (1-2) каплями уксусной кислоты. При медленном охлаждении выпадают желтые небольшие кубы и друзы $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум	0,1 мкг Co^{2+}
Предельное разбавление	1: 10 000

Предложена следующая модификация методики проведения этой реакции: к 1 капле исследуемого раствора добавляют 1 каплю уксусной кислоты и кристаллик NaNO_2 (!), а затем кристалл уротропина. Довольно быстро образуются крупные желтые кристаллы нитрокобальтата уротропина в форме дендритов, трех четырех-шестилучевых звезд, октаэдров, кубов.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум	0,008 мкг Co^{2+}
Предельное разбавление	1: 5 000

В присутствии солей магния (II), марганца (II), железа (II) и никеля (II) в осадок выпадают изоморфные кристаллы.

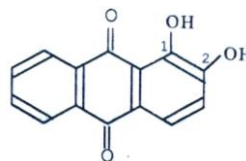
Реактивы

- 1 KNO_2 (NaNO_2), кристаллический;
- 2 HAc , 1 н. раствор;
- 3 Уротропин, кристаллический.

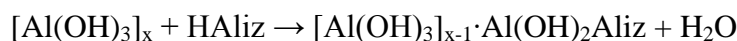
Частные реакции

Реакции ионов Al^{3+}

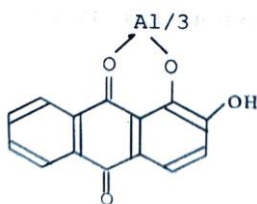
1 Ализарин (1,2-диокснантирахинон)



Аналитический сигнал - фиолетовый аммиачный раствор ализарина образует с солями алюминия красно-фиолетовый осадок комплексной соли, нерастворимой в разбавленной уксусной кислоте. Предполагают [2], что осадок представляет собой адсорбционную систему (лак) гидроксида алюминия и ализарина, в которой ализарин связывается на поверхности частичек геля $Al(OH)_3$:



То есть алюминий связывает ализарин, оставаясь в составе частиц геля:



Взаимодействие происходит вследствие образования хелатных связей, но не приводит к образованию ализарината $Al(Aliz)_3$ в качестве отдельной фазы.

Способ выполнения. а) *На фильтровальной бумаге.* В центр бумаги наносят каплю раствора соли алюминия, сверху помещают каплю реагента и обрабатывают влажное пятно парами аммиака. Пятно окрашивается в ярко-розовый цвет. Если концентрация алюминия мала, бумагу следует подсушить в сушильном шкафу.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,15 мкг Al^{3+}

Предельное разбавление 1: 333 000

Реактивы

1 Ализарин, 0,02 %-й спиртовой раствор;

2 Аммиак, 10 %-й раствор.

б) *В микропробирке.* К (2-3) каплям раствора, содержащего алюминий, добавляют (2-3) капли раствора ализарина и твердый ацетат натрия до слабокислой реакции. Раствор нагревают. Выпадает красный хлопьевидный осадок.

Чувствительность реакции

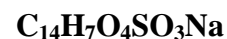
Окрашенные ализариновые лаки образуют также ионы железа, хрома и марганца, поэтому они мешают проведению данной реакции на ионы алюминия.

Мешающее влияние ионов можно устранить добавлением гексацианоферрата калия:

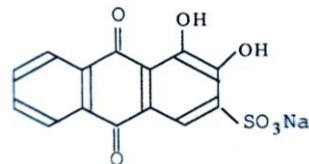
На фильтровальной бумаге. В центр бумаги наносят каплю 5%-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. На влажное пятно наносят каплю анализируемого раствора, касаясь бумаги кончиком капилляра. Осадок малорастворимых ферратов остается в центре пятна. Чтобы вымыть из него адсорбированные ионы алюминия, в центр наносят каплю воды. Алюминий вымывается в зону вне осадка. Влажное пятно обрабатывают парами аммиака и по периферии обводят капилляром с раствором ализарина, а затем снова обрабатывают парами

аммиака. На фиолетовом фоне появляется розовое кольцо на периферии влажного пятна. Чтобы избавиться от фиолетового цвета пятна ализарина, бумагу высушивают над пламенем горелки. При этом аммиак улетучивается и ализарин меняет цвет на желтый, что не мешает наблюдению красного кольца.

1' Ализарин С (ализариновый красный С)



(Натриевая соль 1,2-диоксиантрахинон-3-сульфо кислоты)



Аналитический сигнал - как и ализарин, ализарин С образует комплексную соль красного цвета в присутствии разбавленной уксусной кислоты.

Способ выполнения. На фильтровальной бумаге. К капле раствора, наносимой в центр бумаги, добавляют каплю реагента, пятно обрабатывают парами аммиака. Фиолетовое пятно промывают на часовом стекле разбавленной уксусной кислотой. В присутствии алюминия пятно меняет окраску на кирпично-красную.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1:100 000

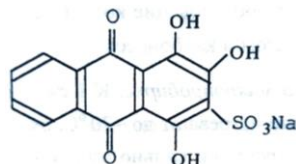
Реактивы

- 1 Ализарин С , 0,02 %-й водный
- 2 Аммиак, 10%-й раствор
- 3 Уксусная кислота , 0,02 н. раствор

1'' Ализариновый красный PS



(Натриевая соль 1,2,4-триоксиантрахинон-3-сульфо кислоты)



Способ выполнения. В микропробирке. К капле анализируемого раствора добавляют каплю раствора реагента и каплю раствора аммиака. Раствор нагревают до кипения и добавляют 2 капли раствора уксусной кислоты. В присутствии ионов алюминия появляется яркая красная окраска, а в УФ-свете - желтая флуоресценция.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1 : 100 000

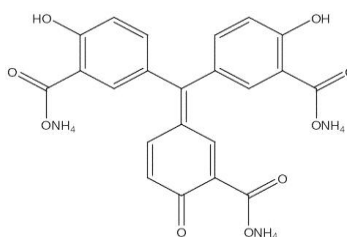
Красное окрашивание не специфично, так как многие катионы дают похожую окраску, тогда как флуоресценция довольно селективна. Мешают ионы висмута, железа.

Реактивы

- 1 Ализариновый красный PS, 0,1 %-ный водный раствор;
- 2 Аммиак, 0,5 н. раствор;
- 3 Уксусная кислота , 0,5 н. раствор.

2 Алюминон

(аммонийная соль ауриINTRикарбоновой кислоты)



Аналитический сигнал - образование комплексного соединения красного цвета, которое не разрушается аммиаком и карбонатом натрия.

Способ выполнения. В микропробирке. К 1 см³ анализируемого раствора добавляют 3 капли реагента. Раствор нагревают до 70 °С, охлаждают и добавляют 2 см³ этилового спирта. Содержимое пробирки сильно взбалтывают. Появление розового окрашивания указывает на присутствие алюминия.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 500 000

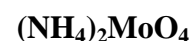
Мешает большое количество фосфатов, оксалатов, фторидов. Ионы хрома (III) и кобальта (II) мешают своей окраской. Fe³⁺ и Ca²⁺ также образуют красные лаки. Лак, образованный ионами хрома или кальция, разрушают NH₃·H₂O и Na₂CO₃.

Ионы железа (III) предварительно устраняют экстракцией в виде роданидного комплекса Fe(CNS)₃ или отделяют избытком щелочи.

Реагенты

- 1 Аллюминон, 0,01 %-ный раствор;
- 2 Этиловый спирт, 96%-ный раствор;
- 3 NH₄OH, 2 н. раствор;
- 4 NaCO₃, (NH₄)₂CO₃, 0,5 н. раствор.

3 Молибдат аммония



Аналитический сигнал - образование белого кристаллического осадка 3(NH₄)₂O·Al₂O₃·12MoO₃·19H₂O

Способ выполнения. Под микроскопом. В каплю слабокислого анализируемого раствора вводят по крупинке реагента и хлорида аммония. Наблюдают появление осадка, выпадающего как бесцветные тонкие пластинки в виде ромбов.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,6 мкг Al³⁺

Предельное разбавление 1: 32 000

Большое количество в растворе ионов железа (III) и хрома (III) дают аналогичный осадок. Из сильноокислых растворов образуются кристаллы молибденовой кислоты в виде пучков тонких игл.

Реактивы

- 1 (NH₄)₂MoO₄·4H₂O, растирают в порошок;
- 2 NH₄Cl, растирают в порошок.

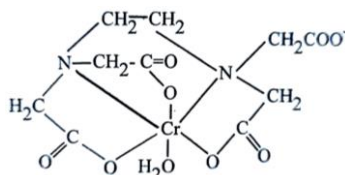
Реакции ионов Cr³⁺

1 Этилендиаминтетраацетат натрия



(ЭДТА, Na₂H₂Y, трилон Б, комплексон III)

Аналитический сигнал – образование комплексного соединения мольного состава 1:1 фиолетового цвета при pH (4-5):



В диапазоне рН (7 - 9) окраска раствора меняется на синюю вследствие образования гидроксиокомплекса $\text{Cr}(\text{OH})\text{Y}^{2-}$.

Способ выполнения. В микропробирке. В пробирку помещают (3-4) капли анализируемого раствора, 3-5 капель раствора уксусной кислоты, (3-4) капли раствора ЭДТА (рН 4-5) и нагревают на водяной бане. Через некоторое время в присутствии ионов хрома (III) появляется фиолетовая окраска.

Чувствительность реакции

Проведению реакции мешают катионы, обладающие хромофорными свойствами (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}). Мешают также оксалат и цитрат-ионы.

Реактивы

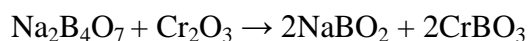
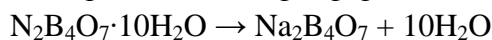
1 ЭДТА, 0,5 н. раствор

2 Уксусная кислота, 30 %-ный раствор

2 Образование перлов



Аналитический сигнал - соединения хрома (III) дают окрашенные в зеленых цвет сплавы («стекла») с тетраборатом натрия и солями фосфорной кислоты:



или



Способ выполнения. Ушко платиновой или нихромовой проволоки накаляют докрасна, опускают в порошок буры, далее соль вносят в пламя горелки. Прокаливают до тех пор, пока масса не перестанет вспучиваться. Образуется прозрачное стекло. На остывшее стекло кладут крупинку анализируемого вещества и вновь вносят в пламя горелки. Образуется окрашенное в изумрудно-зеленый цвет стекло.

Чувствительность реакции

Мешают катионы железа (III), марганца (II), никеля (II) и кобальта (II).

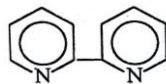
Реактивы

1 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, кристаллический;

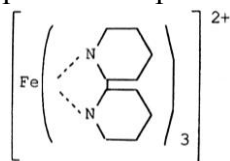
2 $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, кристаллический.

Реакции ионов железа (II, III)

1 α, α' - Дипиридил



Аналитический сигнал - образование растворимого в воде розового комплексного соединения:



Способ выполнения. На капельной пластинке. Предварительно ионы железа полностью переводят в степень окисления +2. Для этого в углубление пластинки помещают каплю анализируемого раствора и несколько кристаллов солянокислого гидроксилamina. Затем добавляют по капле реагента и аммиака. В присутствии ионов железа (II) в зависимости от его количества раствор окрашивается в карминово-красный или розовый цвет.

Чувствительность реакции

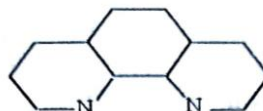
Предельное разбавление 1: 1 500 000

Реакция абсолютно специфична. Чувствительность снижается в присутствии ионов Co^{2+} (из-за его собственной окраски) и Cu^{2+} (образование окрашенного комплекса) в соотношении 1:100.

Реактивы

- 1 α, α' - Дипиридил, 0,02%-ный раствор в 3 н. HCl;
- 2 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, кристаллический;
- 3 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 10%-ный раствор.

2 о-Фенантролин



$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$

Аналитический сигнал - образование комплексного соединения $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ красного цвета.

Способ выполнения. На капельной пластинке. В углубление пластинки помещают каплю анализируемого раствора, несколько кристаллов солянокислого гидроксилamina и каплю реагента. В присутствии железа раствор окрашивается в красный цвет.

Чувствительность реакции

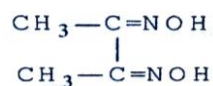
Предельное разбавление 1:5 000 000

Реакция превосходна и специфична. Ионы Cu^{2+} при соотношении 1:50 мешают реакции.

Реактивы

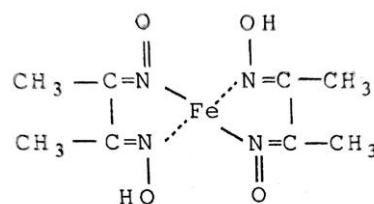
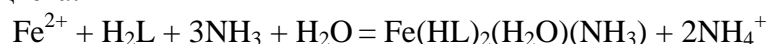
- 1 о-Фенантролин, 0,025 М водный раствор;
- 2 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, кристаллический.

3 Диметилглиоксим (H_2L) (Реактив Чугаева)



$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$

Аналитический сигнал - образование растворимого в воде комплексного соединения карминово-красного цвета:



Молекулы комплекса имеют псевдооктаэдрическую структуру: две молекулы основания (NH_3 и H_2O) расположены над и под плоскостью, в которой находятся ионы железа (II) и две молекулы диметилглиоксима.

Способ выполнения. На капельной пластинке. В углубление пластинки помещают каплю анализируемого раствора, несколько кристаллов солянокислого гидроксилamina (для довосстановления ионов железа до степени окисления +2, по 1 капле растворов реагента и аммиака. В присутствии ионов железа (II) раствор окрашивается в карминово-красный цвет. При стоянии на воздухе окраска исчезает из-за окисления ионов железа (II) до степени окисления +3.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,4 мкг Fe^{2+}

Предельное разбавление 1: 125 000

Проведению реакции мешают ионы Ni^{2+} , большие количества Cu^{2+} , Co^{2+} . Ионы Fe^{3+} можно замаскировать винной, лимонной или щавелевой кислотой.

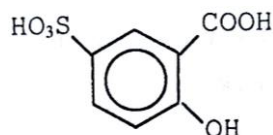
Реактивы

1 Диметилглиоксим, 1 %-ный раствор в этиловом спирте;

2 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, кристаллический;

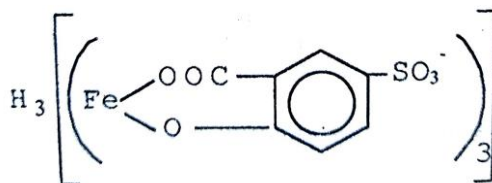
3 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 10%-ный раствор.

4 Сульфосалициловая кислота



$\text{C}_7\text{H}_6\text{SO}_6$

Аналитический сигнал - образование комплексной кислоты фиолетового цвета.



Способ выполнения. На капельной пластинке. В углубление пластинки помещают каплю анализируемого раствора, несколько кристаллов персульфата калия (аммония) и каплю раствора реагента. В присутствии ионов железа (III) появляется фиолетовая окраска раствора.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,125 мкг Fe^{3+}

Предельное разбавление 1: 300 000

Реакция превосходна и почти специфична. Ионы F^- , PO_4^{3-} , жирных кислот маскируют железо (III) и мешают реакции обнаружения.

Реактивы

1 Сульфосалициловая кислота, 5%-ный водный раствор;

2 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, кристаллический.

5 Роданид калия (аммония)

KCNS (NH₄CNS)

Аналитический сигнал - образование красных комплексных соединений ионов железа (III) различного мольного состава. При концентрации железа выше концентрации роданид-ионов образуются катионные комплексные соединения $[\text{Fe}(\text{CNS})]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{CNS})_2]^+$. При достаточно высоких значениях концентраций роданид-ионов образуются интенсивно окрашенные анионные комплексы $[\text{Fe}(\text{CNS})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{CNS})_5]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$.

В равновесии с анионными формами находится нейтральный комплекс $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, который экстрагируется эфиром, изоамиловым спиртом и т.п. При этом все ионы железа (III) переходят в виде комплексов $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ или $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CNS})_6]$ в органическую фазу, окрашивая ее в красный цвет.

Способ выполнения. В микропробирке. К (2-3) каплям анализируемого раствора добавляют (1-2) капли реагента и (3-4) капли диэтилового эфира или изоамилового спирта.

В присутствии ионов железа (III) кольцо органического растворителя окрашивается в кроваво-красный цвет. При малых концентрациях ионов железа (III) кольцо имеет розовую окраску.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,25 мкг Fe³⁺

Предельное разбавление 1: 200 000

Катионы кобальта (II), никеля (II), хрома (III) и меди (II) в больших концентрациях понижают чувствительность реакции. Фториды, фосфаты, оксалаты и органические соединения, образующие прочные комплексные соединения с ионами железа (III), сильно мешают реакции.

Реактивы

1 KCNS (NH₄CNS), 0,5 М раствор

2 Изоамиловый спирт, ч.д.а или х.ч.

3 Диэтиловый эфир, ч.д.а или х.ч.

Отделение алюминия, хрома и железа

К исследуемому раствору добавляют HCl для отделения хлоридов катионов подгруппы серебра. Осадок отделяют. Через раствор пропускают сероводород, затем разбавляют в несколько раз водой и при нагревании снова пропускают сероводород. Осадок сульфидов подгруппы меди отфильтровывают. Фильтрат досуха выпаривают, растворяют в 2 н. HCl и в присутствии аммиачного буферного раствора добавляют сульфид аммония. В осадок выпадает подгруппа алюминия. Осадок отделяют, промывают сначала водой, содержащей немного сульфида аммония, а затем чистой водой, растворяют в 2 н. HCl и фильтруют. В осадке остаются сульфиды кобальта и никеля.

Раствор кипятят с несколькими каплями концентрированной азотной кислоты для доокисления железа (II), охлаждают, проводят осаждение избытком аммиака и фильтруют. В осадке находятся гидроксиды алюминия, железа и хрома, которые затем идентифицируют.

Часть осадка растворяют в (1-2) каплях 2 н. раствора соляной кислоты и проводят реакцию на железо (III) - образование берлинской лазури.

Часть осадка окисляют сплавлением с пероксидом натрия, плав растворяют в воде, отфильтровывают $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Фильтрат подкисляют до pH (4-5) азотной кислотой и проводят реакции на хромовую кислоту.

Если в анализируемом образце содержатся большие количества хрома и железа, то их необходимо отделить. Для этого осадок гидроксидов прокаливают до темно-красного каления и из прокаленного осадка 3%-ной азотной кислотой извлекают только оксид алюминия.

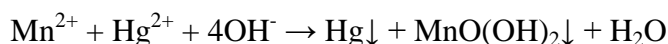
Алюминий открывают поверочными реакциями. Если количество ионов железа (III) и хрома (III) незначительно, алюминий можно обнаружить микрокристаллоскопически с молибдатом аммония.

Реакции ионов Mn^{2+}

Нитрат ртути (II)



Аналитический сигнал - образование темно-коричневого осадка $MnO(OH)_2$ в щелочной среде:



Способ выполнения. На фильтровальной бумаге. В центр бумаги помещают по капле анализируемого раствора, раствора соли ртути и раствора щелочи. Появляется темно-бурое пятно.

Чувствительность реакции

Весьма высокая. Но в присутствии гидроксида аммония реакция не идет.

Реактивы

1 $Hg(NO_3)_2$, 0,5 н. раствор;

2 $NaOH$, 2 н. раствор.

Аналогично протекает реакция в присутствии нитрата серебра (I) ($m=0,7$ мкг Mn^{2+} в $0,025$ см³ раствора). Эта реакция применима для открытия марганца в присутствии всех катионов (III-V) групп, особенно при открытии марганца в стали.

Реакции ионов Zn^{2+}

1 Тетрароданомеркурат аммония



Аналитический сигнал - образование белого кристаллического осадка комплексной соли $Zn[Hg(CNS)_4]$ из уксуснокислого раствора ($pPP = 6,66$).

Способ выполнения. а) На предметном стекле. Под предметное стекло помещают черный фон, наносят на стекло каплю анализируемого раствора, подкисленного уксусной кислотой, и каплю раствора реагента. Осадок образуется в виде характерных бесцветных крестов и дендритов. При подкислении минеральными кислотами и из разбавленных растворов цинка (II) осадок образуется в виде неравносторонних треугольников или клиньев. Кристаллы характеризуются прямым погасанием.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,2 мкг Zn^{2+} (pH 7) и 0,5 мкг Zn^{2+} (0,5 М HCl)

Предельное разбавление 1: 10 000.

Данной реакцией цинк можно открывать в присутствии алюминия. Рекомендуется для обнаружения цинка в сплавах. В присутствии солей щелочных металлов осадок растворяется и реакция не удаётся. В сильноокислой среде осадок также растворим. Щелочи разлагают реагент до HgO . Присутствие солей многих катионов либо видоизменяет форму кристаллов (например, ионы Cd^{2+}), либо придает им различную окраску (Cu^{2+} - фиолетовую, Co^{2+} -

синюю или голубую), вследствие образования смешанных кристаллов комплексных солей типа $Zn[Hg(CNS)_4] \cdot Co[Hg(CNS)_4]$

б) В микропробирке. К (2-3) каплям сильно разбавленного раствора соли Co^{2+} приливают равный раствор реагента и потирают стеклянной палочкой ~1/2 мин. Осадок не должен появиться. Затем добавляют каплю раствора аналита, содержащего ионы цинка (II) и вновь потирают стеклянной палочкой. Быстро выпадает голубой осадок. Реакции мешает присутствие в растворе солей серноватистой кислоты, щелочей и аммиака. Соли аммония понижают чувствительность.

Реактивы

1 $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$, 0,5 н. раствор в 0,5 н. HCl;

2 $CoCl_2$, 0,02 % -ный раствор;

3 $CuSO_4$, 0,1 % -ный раствор.

Данная реакция может быть использована для дробного обнаружения цинка. Для этого (1-2) капли анализируемого раствора осаждают при нагревании каплей сульфида аммония. Осадок промывают водой и обрабатывают каплей соляной кислоты и каплей реагента. Сульфиды цинка, железа (II) и марганца (II), а также гидроксиды алюминия и хрома (III) растворяются в HCl, но с реагентом образует осадок только хлорид цинка. Образовавшийся осадок рассматривают под микроскопом. Можно добавить соли кобальта для получения осадка голубого цвета.

Предельные отношения:

$Zn^{2+} : Fe^{3+} = 1 : 200$ при 0,1 мкг Zn^{2+} ;

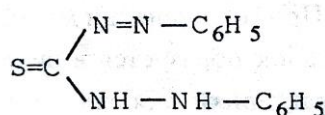
$Zn^{2+} : Al^{3+} = 1 : 300$ при 0,07 мкг Zn^{2+} ;

$Zn^{2+} : Cr^{3+} = 1 : 300$ при 0,07 мкг Zn^{2+} ;

$Zn^{2+} : Mn^{2+} = 1 : 300$ при 0,07 мкг Zn^{2+} .

Другие катионы практически не мешают обнаружению цинка.

2 Дитизон (дифенилтиокарбазон)



Аналитический сигнал - образование пурпурно-красного комплексного соединения, растворимого в органических растворителях (четырёххлористый углерод, хлороформ) без изменения цвета. Комплекс образуется в уксуснокислых, нейтральных и щелочных растворах.

Способ выполнения. а) На фильтровальной бумаге. На часовое стекло помещают 3-4 капли анализируемого раствора и обрабатывают их несколькими кристалликами пероксида натрия. После прекращения бурной реакции в растворе могут быть такие ионы как ZnO_2^- , AlO_2^- и CrO_4^{2-} . Капилляром отбирают немного этого раствора и наносят в центр фильтровальной бумаги. Затем влажное пятно обводят по периферии капилляром, заполненным раствором дитизона. В присутствии цинка появляется характерное малиново-красное кольцо, если цинка(II) в растворе нет — кольцо окрашено в оранжевый цвет (холостой опыт!).

б) В микропробирке. Каплю анализируемого раствора встряхивают с каплей раствора дитизона. Окраска слоя органической фазы меняется от зеленой до пурпурно-красной.

Чувствительной реакции

Обнаруживаемый минимум 0,025 мкг Zn^{2+} в нейтральных растворах

Предельное разбавление 1: 10 000

Реакция рекомендуется для обнаружения ионов цинка в присутствии ионов никеля или алюминия. Данная реакция чувствительна, но не специфична, более селективной становится в щелочных растворах, хотя чувствительность снижается. Ионы меди и ртути рекомендуется осадить сероводородом. Мешающее влияние катионов серебра, ртути (II), свинца, меди (II), висмута, кадмия, кобальта (II), никеля можно устранить тиосульфатом натрия (pH 4-4,5).

Реактивы

1 Дитизон, 1-2 мг в 100 см³ CCl₄;

2 Na₂O₂, в твердом виде.

3 Пиридин



Аналитический сигнал - образование белого кристаллического осадка в присутствии роданид- или бромид-ионов: $[Zn(C_5H_5N)_4](CNS)_2$ или $[Zn(C_5H_5N)_4]Br_2$.

Способ выполнения. Под микроскопом. На предметное стекло помещают каплю анализируемого раствора и каплю пиридина. В край образовавшейся капли вводят кристаллик NH₄CNS или KBr. Образуются кристаллы в виде тонких игл с косым погасанием и слабым плеохроизмом.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 1,0 мкг Zn^{2+} (в присутствии KBr)

0,05 мкг Zn^{2+} (в присутствии NH₄CNS)

Катионы кадмия (II) образуют призматические кристаллы. Кристаллические осадки могут также образовывать катионы железа (II), меди (II) и никеля (II).

Реактивы

1 Пиридин

2 NH₄CNS, кристаллический;

3 KBr, кристаллический.

Реакции ионов Co^{2+}

1 Роданид (тиоцианат) калия, аммония



Аналитический сигнал - образование синих комплексных соединений различного состава $Co(CNS)_n^{(2-n)+}$ (n=1-4), растворимых в кислородсодержащих органических растворителях (эфир, ацетон, изоамиловый спирт и т.п.). Реакцию проводят в слабокислой или нейтральной среде.

Способ выполнения. а) В микропробирке. К (2-3) каплям анализируемого раствора добавляют (3-4) микрошпателя тиоцианата калия в твердом виде, (5-6) каплей органического растворителя и встряхивают. Органический слой окрашивается в синий цвет.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 3 мкг Co^{2+}

Предельное разбавление 1: 1 000 000

Мешают реакции ионы железа (III), которые образуют красные комплексы с роданид-ионами. Железо (III) маскируют, добавляя фторид натрия в твердом виде. Другие катионы

(Cu^+ , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{5+} , Mo^{3+} , W^{3+} , VO_2^+) также образуют окрашенные комплексы, поэтому их следует предварительно удалять из раствора.

б) *На фильтровальной бумаге* (реакция проф. Н.А.Тананаева). В центр бумаги помещают каплю анализируемого раствора, сверху - каплю насыщенного раствора роданида аммония (калия). Окраска синего пятна при обработке водой исчезает, поскольку комплексы неустойчивы и при разбавлении диссоциируют.

При высушивании пятна над пламенем горелки интенсивность окраски увеличивается.

Эта реакция очень чувствительна и позволяет обнаруживать кобальт и в присутствии всех элементов (III – V) групп.

в) *На газетной бумаге*. В присутствии лигнина, который содержится в газетной бумаге, роданидные комплексы кобальта становятся более прочными и не разрушаются водой. Газетную бумагу предварительно пропитывают раствором роданида аммония и фторида натрия, а затем высушивают. При нанесении капли анализируемого раствора в присутствии ионов кобальта (II) на бумаге появляется синее пятно.

г) *На фарфоровой пластинке* (реакция проф. Н.А.Тананаева). Реакция очень эффектна в присутствии SnCl_2 и анилина - образование бирюзового малорастворимого комплексного соединения. На пластинку помещают каплю анализируемого раствора, по капле растворов KCNS , SnCl_2 , затем анилина. Образующийся осадок очень объемный; комплекс непрочен, окраска исчезает при разбавлении водой и от паров аммиака.

Ионы никеля (II) дают аналогичную реакцию.

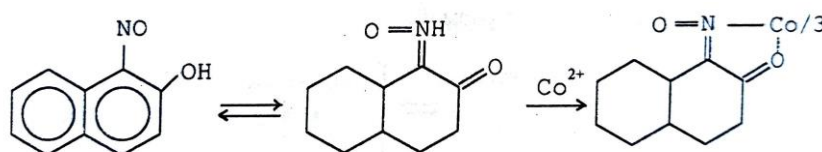
Реактивы

- 1 KCNS (NH_4CNS), насыщенный раствор (кристаллический);
- 2 NaF , насыщенный раствор, кристаллический;
- 3 Диэтиловый эфир (ацетон, изоамиловый спирт);
- 4 SnCl_2 , 0,5 н. раствор в HCl ;
- 5 Анилин.

2 1-Нитрозо-2-нафтол (реактив Ильинского)



Аналитический сигнал - образование красно-бурого осадка внутрикомплексной соли кобальта (III), нерастворимой в минеральных кислотах.



Окисление ионов кобальта (II) до ионов кобальта (III) происходит под влиянием реагента и кислорода воздуха. Реакция проходит в уксуснокислой, нейтральной или аммиачной среде.

Способ выполнения. *На фильтровальной бумаге.* В центр бумаги наносят последовательно каплю уксуснокислого или нейтрального анализируемого раствора и раствора реагента. В присутствии ионов кобальта появляется коричневое пятно.

Чувствительность реакции

<i>Обнаруживаемый минимум</i>	0,05 мкг Co^{2+}
<i>Предельное разбавление</i>	1: 1 000 000

Ионы железа (III) образуют с реагентом черно-бурый осадок. Их мешающее влияние устраняют добавлением 10%-ного раствора фосфата натрия. Ионы меди (II) образуют коричневый осадок. Поэтому их предварительно осаждают в виде CuI , добавляя каплю йодида калия и кристаллик сульфита натрия (для удаления избытка йода). При действии $(NH_4)_2S$ осадок с $Co(III)$ разлагается до CoS . Ионы никеля с реагентом не взаимодействуют.

Реактивы

1 1-Нитрозо-2-нафтол, 1%-ный раствор в уксусной кислоте (1:2) (в ацетоне или в этаноле);

2 Na_3PO_4 , 10%-ный раствор;

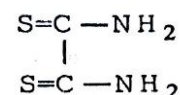
3 KJ , 10%-ный раствор;

4 Na_2SO_4 , кристаллический;

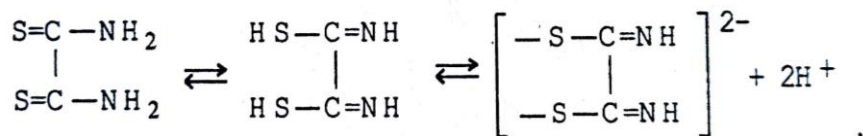
5 $NaAc$, насыщенный раствор;

Динатриевая соль α -нитрозо- β -нафтолдисульфокислоты (нитрозо-R-соль) взаимодействует с ионами кобальта аналогично реактиву Ильинского, но образует комплексное соединение, растворимое в воде.

3 Рубеановая (рубеановодородная) кислота (дитиооксамид)



Аналитический сигнал - рубеановодородная кислота в растворах находится в равновесии со своим таутомером - ациформой:



с которой катион кобальта (II) в слабокислом (ацетат натрия) или в аммиачном растворе образует малорастворимое комплексное соединение красно-коричневого цвета.

Если концентрация кислой формы достаточно велика, то образуются нерастворимые в воде полиядерные координационные полимеры. Реакция осаждения протекает количественно. Полимерная форма не растворяется в минеральных кислотах.

Способ выполнения. На фильтровальной бумаге. В центр бумаги помещают каплю слабокислого анализируемого раствора и каплю аммиака (pH~7). Пятно сушат достаточно быстро над пламенем горелки и добавляют каплю реагента. В присутствии катионов кобальта (II) образуется коричневое пятно с красноватым оттенком.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,03 мкг Co^{2+}

Предельное разбавление 1: 1 600 000

Ионы аммония, цинка, хрома (III) не мешают до соотношения 1:100. Мешают катионы железа (III), серебра (I), никеля (II) и меди (II), а также большой избыток аммонийных солей.

Реактивы

1 Рубеановодородная кислота, 1%-ный раствор в 96 % этиловом спирте;

2 $NH_3 \cdot H_2O$, 2 н. раствор.

4 Тетрароданомеркурат аммония



Аналитический сигнал - образование ярко-синего кристаллического осадка $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* На предметное стекло помещают каплю слабокислого или нейтрального анализируемого раствора и выпаривают досуха. К сухому остатку добавляют каплю раствора реагента. В зависимости от концентрации ионов кобальта (II) достаточно быстро выпадают интенсивно-синие кристаллы в форме призм и неравносторонних треугольников.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,2 мкг Co^{2+}

Предельное разбавление 1: 5 000

Реакция превосходна и специфична.

Катионы никеля (II) 1:10 мешают реакции (образуются сферолиты). Реакция не удается при большом избытке солей щелочных металлов.

В присутствии катионов цинка (II) или кадмия (II) образуются смешанные голубые кристаллы. При этом чувствительность реакции повышается:

Обнаруживаемый минимум 0,02 мкг Co^{2+}

Предельное разбавление 1: 50 000

Если в анализируемом растворе присутствуют ионы железа(III), то до добавления реагента в каплю вводят крупинку фторида натрия. Реакцию образования смешанных кристаллов можно выполнить в присутствии большого избытка солей щелочных металлов.

Реактивы

1 $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, 5%-ный водный раствор;

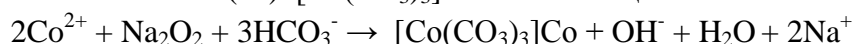
2 ZnSO_4 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), 0,5%-ный водный раствор;

3 NaF , кристаллический.

5 Пероксид натрия и гидрокарбонат натрия



Аналитический сигнал - образование внутрикомплексной соли трикарбонатокобальтиат кобальта (III) $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]\text{Co}$ зеленого цвета:



Способ выполнения. *На капельной пластинке.* В углубление пластинки к (1-2) каплям кислого или нейтрального анализируемого раствора добавляют каплю концентрированного раствора гидрокарбоната натрия, несколько кристаллов пероксида натрия и перемешивают стеклянной палочкой. Можно использовать в качестве окислителя 3%-ный раствор пероксида водорода. После прекращения вспенивания появляется зеленое окрашивание. Для стабилизации окраски добавляют каплю глицерина.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,4 мкг Co^{2+}

Предельное разбавление 1: 2 500 000

Чувствительность реакции не меняется в присутствии катионов железа (III), хрома (III), меди (II), никеля (II) до соотношения 1:100. Ионы Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} реакции не мешают. Ионы ванадия (V) и хрома (III, VI) мешают собственной окраской.

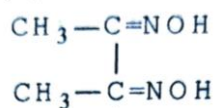
Реактивы

1 Na_2O_2 , кристаллический;

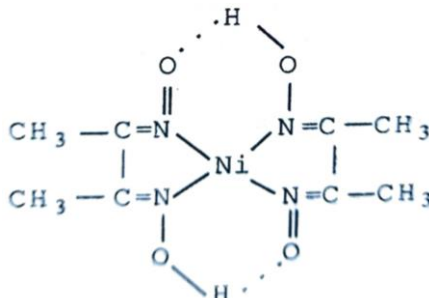
- 2 NaHCO₃, насыщенный водный раствор;
- 3 H₂O₂, 3%-ный раствор;
- 4 Глицерин.

Реакции ионов Ni²⁺

1 Диметилглиоксим (ДМГ) (диацетилдиоксим)



Аналитический сигнал – ДМГ, как и другие α-диоксимы, образует с катионами никеля (II) ярко-красное малорастворимое комплексное соединение при pH (5-10):



Комплекс имеет плоскую квадратную структуру, лиганды связаны в комплексе между собой водородными связями, что обуславливает высокую устойчивость комплекса NiL₂. Комплексное соединение мало растворимо в воде.

Способ выполнения. а) На фильтровальной бумаге (на капельной пластинке). На бумагу наносят каплю исследуемого раствора и каплю раствора ДМГ. Бумагу держат некоторое время в парах аммиака. В присутствии ионов никеля (II) образуется пятно или кольцо на бумаге (образование осадка на пластинке).

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум	0,16 мкг Ni ²⁺
Предельное разбавление	1: 300 000

Чувствительность реакции повышается, если использовать бумагу, пропитанную ДМГ (m = 0,015 мкг Ni²⁺). Малые количества ионов железа (III), меди (II), кобальта (II) не мешают. Большие количества ионов железа (II) окисляют до железа (III), Со (II) - до Со (III), ионы железа (III) затем маскируют, добавляя тартрат натрия.

В присутствии больших количеств Со (II), Си (II) или Mn (II) используют бумагу, пропитанную реагентом: на бумагу наносят каплю анализируемого раствора, затем погружают ее в аммиак, где ее осторожно приводят в движение. Диметилглиоксиматы Со (II) и Си (II) растворяются, на бумаге остается красное пятно комплекса никеля. Образующийся MnO₂ промывают в карбонате аммония.

Реактивы

- 1 ДМГ, 1%-ный раствор в 96 %-ном спирте;
- 2 NH₃·H₂O, 10%-ный раствор;
- 3 Na₂C₂H₄O₆, насыщенный водный раствор;
- 4 Na₂CO₃, насыщенный водный раствор.

б) *Под микроскопом.* К капле раствора на предметном стекле добавляют каплю аммиачного раствора ДМГ. Оседают красные иглы, имеющие прямое погасание и голубой или синий плеохроизм.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,002 мкг Ni²⁺

Предельное разбавление 1: 1 000 000.

Если эту реакцию сочетать с индуцированным осаждением Ni²⁺ в виде смешанных кристаллов с Zn[Hg(CNS)₄] и Ni[Hg(CNS)₄], то удается открыть 0,01 мкг Ni²⁺ в 20 см³ раствора.

Предельное разбавление 1: 2 000 000 000

Соли кобальта (II), как и соли железа (II) не мешают. Большие количества Со(II) удаляют осаждением в виде K₃[Co(NO₂)₆]. Мешающее влияние катионов можно устранить действием Na₂HPO₄: в центр бумаги помещают каплю раствора Na₂HPO₄, в центр пятна помещают каплю анализируемого раствора. Затем пятно обводят по периферии капилляром с раствором ДМГ и обрабатывают парами аммиака. В присутствии ионов никеля (II) образуется розовое кольцо, в центре пятна - нерастворимые фосфаты.

Реактивы

1 ДМГ, насыщенный раствор в 10 % - ном растворе NH₃·H₂O;

2 NH₃·H₂O, 10 % - ный раствор;

3 Na₂HPO₄, 2 н. раствор.

2 Нитрит калия и ацетат свинца



Аналитический сигнал - образование желто-коричневого осадка K₂Pb[Ni(NO₂)₆].

Способ выполнения. *Под микроскопом.* К капле уксуснокислого анализируемого раствора добавляют кристалл KNO₂, перемешивают. Затем добавляют кристалл PbAc₂ или ацетата Ba²⁺ (Sr²⁺, Ca²⁺). Через некоторое время появляются желто-коричневые кубы.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,008 мкг Ni²⁺

Предельное разбавление 1: 125 000

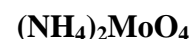
Соли меди (II) дают более крупные черные кристаллы.

Реактивы

1 KNO₂, кристаллический;

2 PbAc₂, кристаллический.

3 Молибдат аммония



Аналитический сигнал - образование NiMoO₄ в слабокислых растворах зеленого осадка

Способ выполнения. *Под микроскопом.* К капле анализируемого раствора добавляют избыток раствора реагента и нагревают до 70°C. Достаточно быстро образуется осадок в виде небольших пластинок, частично с усеченными углами.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 5 000

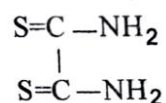
Аналогичный осадок дают катионы цинка (II). Кристаллы молибдатов кадмия и марганца (II) не похожи на соль никеля (II). Катионы алюминия (III) мешают реакции. Ионы железа (III) маскируют фторид-ионами.

Реактивы

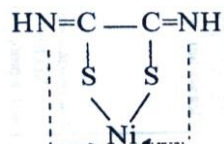
1 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, свежеприготовленный насыщенный раствор в воде;

2 NaF, кристаллический.

4 Рубеановая кислота (дитиооксамид)



Аналитический сигнал - образование синего комплексного соединения, малорастворимого в воде:



Способ выполнения. На фильтровальной бумаге. В центр бумаги помещают каплю уксуснокислого анализируемого раствора и каплю раствора реагента. Образуется пятно темно-синего цвета. Реакция хорошо получается и в аммиачной среде.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,012 мкг Ni^{2+} в 0,015 см³

Предельное разбавление 1: 1 250 000

Мешают ионы меди (II), серебра (I), ртути (I), образующие черные осадки. Ионы железа (III) маскируют фторидом натрия, ионы Co^{2+} не мешает.

Реактивы

1 Рубеановая кислота, 1 %-ный спиртовой раствор;

2 NaF, кристаллический.

5 Роданид калия и хлорид олова(II)



Аналитический сигнал - образование сине-зеленого комплексного соединения.

Способ выполнения. На фильтровальной бумаге. В центр бумаги помещают каплю исследуемого раствора, по капле растворов роданида калия и хлорида олова (II), а затем - каплю анилина. Образуется пятно зеленого или голубого цвета.

Чувствительность реакции

Реакция малочувствительна.

Реактивы

1 KCNS, насыщенный раствор;

2 SnCl_2 , раствор в HCl;

3 Анилин.

Таблица 14 Общие реакции катионов Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

Реагент Катион	$(NH_4)_2S$	H_2S (кислая среда)	$NaOH, KOH$	$NH_3 \cdot H_2O$
Al^{3+}	Белый студенистый осадок $Al(OH)_3$, растворимый в разбавленных кислотах	Осадка нет	Белый студенистый осадок $Al(OH)_3$, растворимый в избытке реагента. Свежесосажденный растворим в кислотах	Белый студенистый осадок $Al(OH)_3$, нерастворимый в избытке реагента
Cr^{3+}	Серо-зеленый или фиолетовый студенистый осадок $Cr(OH)_3$, растворимый в кислотах	Осадка нет	Серо-зеленый или фиолетовый осадок $Cr(OH)_3$, растворимый в избытке реагента, в кислотах	Серо-зеленый или фиолетовый осадок $Cr(OH)_3$. Полное осаждение достигается при кипячении, немного растворим в избытке реагента
Fe^{3+}	Черный аморфный осадок Fe_2S_3 или FeS и S , растворимый в разбавленных кислотах, восстанавливаясь до $Fe(II)$	В осадке - сера. Ионы $Fe(III)$ восстанавливаются до $Fe(II)$	Красно-коричневый студенистый осадок $Fe(OH)_3$ растворимый в разбавленных кислотах; нерастворим в избытке реагента	Красно-коричневый студенистый осадок $Fe(OH)_3$; нерастворим в избытке реагента
Fe^{2+}	Черный аморфный осадок FeS , растворимый в разбавленных кислотах, окисляющийся на воздухе до соединений $Fe(III)$	Осадка нет	Белый осадок $Fe(OH)_2$, растворимый в разбавленных кислотах, нерастворим в избытке реагента. Легко окисляется на воздухе до $Fe(OH)_3$	Белый осадок $Fe(OH)_2$. Осаждение неполное; в присутствии достаточного количества солей NH_4^+ осадка нет. Легко окисляется на воздухе
Mn^{2+}	Аморфный осадок телесного цвета MnS , растворимый в разбавленных кислотах. Легко окисляется на воздухе до $Mn(IV)$	Осадка нет	Белый осадок $Mn(OH)_2$, растворим в кислотах; нерастворим в избытке реагента. Легко окисляется на воздухе до $MnO(OH)_2$	Белый осадок $Mn(OH)_2$. Осаждение неполное; в присутствии достаточного количества солей NH_4^+ осадка нет. Легко окисляется на воздухе
Zn^{2+}	Белый аморфный осадок ZnS , нерастворимый в разбавленных кислотах, щелочах и аммиаке	Белый осадок ZnS только в уксуснокислом растворе. В присутствии минеральных кислот осадка нет	Белый осадок $Zn(OH)_2$, растворимый в разбавленных кислотах, в избытке реагента	Белый осадок $Zn(OH)_2$, растворимый в избытке реагента. В присутствии достаточного количества солей NH_4^+ осадка нет
Co^{2+}	Черный аморфный осадок CoS , нерастворимый в разбавленных кислотах на холоду, растворим в концентрированных кислотах, в «царской водке», окисляется на воздухе до $CoSO_4$	Осадка нет	Синий осадок основной соли $CoOHCl$ (в избытке реагента и при нагревании - розовый осадок $Co(OH)_2$). Растворим в разбавленных кислотах; нерастворим в избытке реагента. Окисляется на воздухе до $Co(OH)_3$	Синий осадок основной соли $CoOHCl$. В присутствии достаточного количества солей NH_4^+ осадка нет. Растворим в избытке реагента. Окисляется на воздухе
Ni^{2+}	Черный аморфный осадок NiS , нерастворимый в разбавленных кислотах на холоду, растворим при нагревании, а также в концентрированных кислотах, «царской водке», в присутствии солей $NH_3 \cdot H_2O$, растворим в $(NH_4)_2S$. Окисляется до $NiSO_4$ на воздухе	Осадка нет	Светло-зеленый осадок соли $Ni(OH)_3$, растворимый в разбавленных кислотах, нерастворим в избытке реагента	Светло-зеленый осадок основной соли, растворимый в избытке реагента. В присутствии достаточного количества солей NH_4^+ осадка нет.

Общие реакции катионов Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

Реагент Катион	Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(NH_4)_2CO_3$	$K_4[Fe(CN)_6]$	$K_3[Fe(CN)_6]$	Реакции окисления	Сплавление и прокаливание	Окрашиван ие перлов
Al^{3+}	Белый осадок $Al(OH)_3$, нерастворимый в избытке реагента, растворим в разбавленных кислотах и щелочах	Осадок нет	Осадок нет	-	а) Для перевода в растворимое состояние Al_2O_3 сплавляют с $KHSO_4$ или с KOH , или Na_2CO_3 ; б) Соединения, дающие при прокаливании Al_2O_3 , смоченные раствором $Co(NO_3)_2$, при сильном прокаливании образуют наплавную массу синего цвета – «тенарову синь»	Бесцветные
Cr^{3+}	Серо-зеленый или фиолетовый осадок $Cr(OH)_3$, растворимый в разбавленных кислотах и щелочах	Осадок нет	Осадок нет	Окислители переводят ионы $Cr(III)$ в хромат- или дихромат-ионы, которые можно обнаружить специфическими реакциями	Для перевода в растворимое состояние Cr_2O_3 сплавляют с $(Na_2CO_3 + KNO_2)$ или с $KHSO_4$	Изумрудно-зеленые
Fe^{3+}	Красно-коричневый осадок гидрокарбоната $Fe(III)$. Нерастворим в избытке реагента, растворим в разбавленных кислотах	Темно-синий осадок $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (берлинская лазурь), нерастворим в HCl	Бурое окрашивание раствора $Fe[Fe(CN)_6]$	-	для перевода в растворимое состояние оксиды железа сплавляют с $KHSO_4$	В окислительной части пламени – желто-бурые. В восстановительной части пламени с бурой - зеленые; с фосфатом – желто-бурые
Fe^{2+}	Белый осадок гидрокарбоната. Осаждение карбонатом аммония неполное. Легко окисляется на воздухе. Растворим в разбавленных кислотах и солях аммония	Белый осадок $Fe_2[Fe(CN)_6] + K_2Fe[Fe(CN)_6]$ на воздухе окисляется и синеет	Темно-синий осадок $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ (турнбулевая синь) нерастворимый в HCl	В присутствии влаги окисление происходит кислородом воздуха. Для быстрого окисления применяют различные окислители	Для перевода в растворимое состояние оксиды железа сплавляют с $KHSO_4$	Аналогично ионам железа (III)
Mn^{2+}	Белый осадок $MnCO_3$, растворимый в разбавленных кислотах, в аммониевых солях и аммиаке, нерастворим в избытке $(NH_4)_2CO_3$	Белый осадок $Mn[Fe(CN)_6]$, малорастворим в разбавленных кислотах	Бурый осадок	В зависимости от pH раствора окисление происходит с образованием соединений в различных степенях окисления	Сплавление соединений марганца со смесью $Na_2CO_3 + KNO_2$ дает зеленый сплав манганатов, который при растворении в кислых растворах образует малиновые перманганаты	В окислительной части пламени – фиолетовые, в восстановительной части пламени – бесцветные

Продолжение таблицы 14

Zn^{2+}	Белый осадок гидрокарбоната, растворимый в разбавленных кислотах, щелочах, в аммиаке, в избытке $(NH_4)_2CO_3$ солях аммония	Белый осадок $Zn_2[Fe(CN)_6]$, нерастворим в разбавленных кислотах, растворим в щелочах	Светло-желтый осадок	-	Соединения, которые при прокаливании образуют ZnO , смоченные $Co(NO_3)_2$, при сильном прокаливании образуют неплавкую массу зеленого цвета – «ринманову зелень»	В окислительной части пламени – бесцветные; в восстановительной части пламени – серые
Co^{2+}	Фиолетово-розовый осадок основных солей, растворимый в разбавленных кислотах, солях аммония, аммиака, в избытке $(NH_4)_2CO_3$	Зеленый осадок	Темно-красный осадок	В зависимости от окислителя и pH среды образуются различные соединения кобальта(III)	-	Синие
Ni^{2+}	Светло-зеленый осадок гидрокарбоната, растворимый в разбавленных кислотах, солях аммония, аммиака, в избытке $(NH_4)_2CO_3$.	Светло-зеленый осадок $Ni[Fe(CN)_6]$	Желто-бурый осадок	Окисляется только в щелочной среде с образованием черного осадка $Ni(OH)_3$	-	В окислительной части пламени – красные; в восстановительной части пламени – серые

Таблица 15 Частные реакции катионов Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}
1 Ализарин – при действии паров NH_3 на фильтровальной бумаге образуется красное пятно на фиолетовом фоне (или лак-раствор)	1 ЭДТА – при pH~5 образование фиолетового комплекса $CrЭДТА$	1 Сульфосалициловая кислота – фиолетовый комплекс состава 1:3	1 Дипиридил – красный комплекс состава 1:3 в восстановительной среде	1 $Hg(NO_3)_2$ – окисление до K_2MnO_4 темно-коричневого цвета (как $AgNO_3$)	1 $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ – белый кристаллический осадок, окрашенный в присутствии цветных катионов	1 Реактив Чугаева – розовый осадок комплексной соли при pH 5-10	1 $KCNS$ – синие комплексные соединения, растворимые в органических растворителях
2 Аллюминон – в спиртовом растворе комплекс красного цвета	2 Образование зеленых перлов бурой или гидрофосфата натрия – аммония	2 $KCNS$ – красные комплексы экстрагируемые в органический слой	2 о-фенантролин – красный комплекс в восстановительной среде (1:3)	2 Бензидин – в щелочной среде образование синего комплекса	2 Дитизон – пурпурно-красное комплексное соединение, растворимое в органических растворителях	2 $KNO_2 + PbAc_2$ – желто-бурый осадок комплексной соли $K_2Pb[Ni(NO_2)_6]$	2 Реактив Ильинского – красный осадок комплексной соли

3. При сжигании бумаги, смоченной солями Al^{3+} и Co^{2+} образуется зола голубого цвета («тенарова синь»)	3 Бензидин – синий комплекс в окислительной среде	3 Диметилглиоксим - карминово-красный комплекс в восстановительной аммиачной среде (1:2)			3 Пиридин - белый кристаллический осадок	3 $(NH_4)_2MoO_4$ – зеленый осадок $NiMoO_4$	3 Рубеано-водородная кислота - красный осадок комплексной соли
	4 Дифенилкарбазид – сине-фиолетовый комплекс в окислительной среде				4 При сжигании бумага, смоченной солями Zn^{2+} и Co^{2+} образуется зола голубого цвета (“риманова зелень”)	4. Рубеано-водородная кислота - синий комплекс	4 $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ - ярко-синий осадок комплексной соли
						5 $KCNS + SnCl_2$ + анилин – сине-зеленое комплексное соединение	5 $H_2O_2 + NaHCO_3$, - образование зеленой комплексной соли $[Co(CO_3)_3]Co$

Вопросы для самопроверки

1 Какие равновесия существуют в растворе сульфида аммония, используемого для осаждения сульфидов?

2 С какой целью перед осаждением сульфидов к раствору добавляют аммиак и хлорид аммония?

3 Почему при осаждении катионов данной группы сульфидом аммония некоторые из катионов выпадают в осадок в виде гидроксидов?

4 Какие катионы этой группы образуют гидроксиды, нерастворимые в избытке аммиака? Какие катионы образуют гидроксиды, растворимые в аммиаке, и чем объясняется их растворимость?

5 Какие катионы этой группы образуют гидроксиды, растворимые в присутствии солей аммония, и чем объясняется их растворимость?

6 Что произойдет, если раствор сульфида аммония, взятый для отделения катионов данной группы от катионов щелочных, щелочно-земельных металлов и магния, будет содержать карбонат или сульфат аммония?

7 Гидроксиды каких катионов этой группы амфотерны? Где используется в анализе смеси катионов явление амфотерности?

8 Почему в присутствии органических кислот или солей этих кислот нельзя достигнуть полноты осаждения гидроксидов катионов этой группы?

9 В какой последовательности выпадут в осадок сульфиды при постепенном добавлении сульфида аммония к раствору, содержащему в равных концентрациях катионы цинка (II), железа (II), марганца (II), кобальта (II) и никеля (II)?

10 Как реагирует раствор соли хрома (III) с едкими щелочами и почему действие едких щелочей не используется для отделения хрома от железа и алюминия?

11 Хром (III) может существовать в водном растворе в катионной и анионной форме. Можно ли различить эти растворы по внешнему виду?

12 В какой среде (кислой или щелочной) хром (III) легче окисляется до хрома (VI)?

13 Почему в присутствии ионов цинка и марганца (II) нельзя действием едких щелочей перевести в раствор гидроксид хрома (III)?

14 Как следует поступить для отделения хрома от других катионов данной группы?

15 Как действуют растворы сульфида аммония, карбонатов щелочных металлов на растворы хрома(III)?

16 Каковы аналитические признаки гидроксида хрома (III), хромат-иона?

17 Почему растворы слабых кислот осаждают из растворов солей хрома (III) всегда один и тот же осадок? Какой?

18 Какие анионы образует хром (III) при окислении в кислой и щелочной среде? Какими окислителями это можно сделать? Составьте уравнение реакции.

19 Почему растворы солей хромовой кислоты при подкислении их сильными кислотами меняют цвет от желтого до оранжевого, а при действии щелочью снова принимают желтый цвет?

20 В какой среде соли хрома (III) легко переходят в хромовую кислоту?

21 Напишите уравнения реакций, приводящих к взаимному превращению хромат ↔ дихромат.

22 В какой среде хромовая кислота является сильным окислителем?

23 Что произойдет, если к соли хромовой кислоты прилить крепкую соляную кислоту и нагреть раствор?

24 Какого состава выпадает осадок, если на слабо подкисленный раствор хромовой кислоты подействовать сероводородом?

25 Какими свойствами обладает смесь дихромата калия и крепкой серной кислоты? Почему эта смесь применяется для мытья лабораторной посуды, загрязненной труднорастворимыми и органическими соединениями?

26 Можно ли действием соляной кислоты и пероксида водорода окислить гидроксид хрома(III) до хромовой кислоты?

27 Почему из солянокислого раствора хромовой кислоты не выпадают от действия нитрата серебра цветные осадки хромата и дихромата серебра?

28 Каков специфический эффект реакции обнаружения хрома действием пероксида водорода в щелочной среде?

29 Опишите процесс превращения катиона хрома (III) в надхромовую кислоту. Какие окислители используются в процессе этого превращения? Можно ли одним окислителем осуществить переход хром(III) → надхромовая кислота? Оцените данную реакцию по ее чувствительности и специфичности.

30 Чем чаще всего экстрагируют надхромовую кислоту? Почему синее окрашивание, получающееся в слое органического растворителя, сравнительно быстро исчезает?

31 Напишите формулу бензидина и его окисленной формы («бензидиновая синь»). Значение стандартного редокс-потенциала бензидина близко к значению для дифениламина (0,76 В). Подберите окислители, в присутствии которых в растворе будет наблюдаться посинение бензидина: пероксид водорода, пероксид натрия, оксид марганца (IV), алюминий

(III), хлорид висмута, висмутат натрия, железо (III), оксид свинца (IV), кобальт (III), серебро (II).

32 Опишите технику проведения реакции обнаружения хрома капельным методом на бумаге с помощью пероксида натрия и бензидина из раствора, содержащего, кроме ионов хрома (III), ионы железа (III), марганца (II), свинца (II), кобальта (II).

33 Оцените окисляющие свойства пероксида водорода и пероксида натрия (в водном растворе). Какие реакции происходят при окислении хрома (III) при смешивании раствора его соли с пероксидом натрия? По константе равновесия редокс-реакции сделайте вывод о полноте окисления хрома (III) в хромат.

34 Составьте уравнение реакции окисления хрома (III) серебром (I). Каковы признаки протекающей реакции? В какой среде она может происходить? Какими методами можно обнаружить продукты окисления хрома (III)? Можно ли заменить серебро (I) солями меди (II), ртути (II), марганца (II), никеля (II), олова (II), олова (IV)?

35 Почему сульфиды никеля (II) и кобальта (II) не растворяются в соляной кислоте? Почему тем не менее эти осадки не выпадают в кислой среде? Как перевести в раствор кобальт (II) и никель (II) из осажденных сульфидов?

36 Напишите уравнения реакций растворения сульфида никеля (II) в азотной кислоте и в смеси соляной кислоты с пероксидом водорода.

37 При действии водного аммиака на раствор соли никеля (II) сначала выпадает зеленоватый осадок, который в избытке реактива растворяется с образованием голубого раствора. Составьте уравнения происходящих реакций.

38 Почему о присутствии никеля при его реакции с диметилглиоксимом можно заключить лишь по розовому осадку, а не по розовому окрашиванию раствора?

39 Какие катионы могут до некоторой степени мешать обнаружению никеля реактивом Чугаева?

40 Какими способами можно провести реакцию обнаружения никеля (II) реактивом Чугаева?

41 Охарактеризуйте чувствительность и специфичность реакции никеля с диметилглиоксимом.

42 Почему реакцию с диметилглиоксимом не проводят в кислой среде? Какими реактивами в этом случае следует создавать необходимое для реакции значение $pH > 5$?

43 Охарактеризуйте микрокристаллоскопические реакции обнаружения никеля (II).

44 Для образования кристаллов $K_2Pb[Ni(NO_2)_6]$ в каплю исследуемого раствора вводят крупинку нитрита калия, перемешивают и прибавляют крупинку ацетата свинца. Через некоторое время появляются характерные желтые кристаллы. Какой катион присутствует в растворе, если желтые кристаллы образуются сразу вслед за добавлением нитрита калия?

45 Какие органические реагенты, кроме диметилглиоксима, используются для обнаружения никеля (II)? Приведите их формулы, объясните условия образования комплексов.

46 Образованием каких комплексов обычно обнаруживают кобальт (II)?

47 Как обнаружить кобальт (II) в присутствии железа (III)?

48 Составьте уравнения реакции окисления гидроксидов кобальта (II) и железа (II) кислородом воздуха.

49 По величине стандартных редокс-потенциалов оцените устойчивость соединений кобальта (II) в кислой, аммиачной и щелочной средах к окислению на воздухе.

50 Катион кобальта (II) наряду с ионами меди (II) и никеля (II) в избытке аммиака образует амминокомплексы. Но в отличие от меди и никеля с кобальтом (II) при этом происходит дополнительная реакция. Какая?

51 В 1885 году для определения кобальта впервые был применен органический реагент, по имени автора получивший название: «реагент Ильинского». Приведите его формулу, таутомерные формы, продукт взаимодействия с кобальтом (II). Какие типы химических реакций происходят при взаимодействии кобальта(II) с реагентом Ильинского?

52 Обнаружению кобальта с 1-нитрозо-2-нафтолом в виде красно-коричневого осадка мешают ионы железа (III) и меди (II). Почему? Какие предварительные реакции осаждения следует провести для их отделения?

53 Объясните малую растворимость комплекса кобальта с нитрозо-нафтолом.

54 Отрицательной чертой 1-нитрозо-2-нафтола является его низкая растворимость в воде, что может явиться помехой в анализе на кобальт. Избыток реактива выпадает в виде бурого осадка, который можно принять за осадок от кобальта. Какие водорастворимые аналоги нитрозо-нафтола вам известны? Каковы признаки реакции обнаружения кобальта в этом случае?

55 При взаимодействии с роданидами кобальт(II) образует комплексы состава $Co(CNS)_x$, где $x=1-4$. Охарактеризуйте эту реакцию по специфичности и чувствительности. Назовите 2-3 катиона, мешающие ее проведению, и способы устранения их мешающего действия.

56 Назовите (2-3) способа повышения чувствительности реакции обнаружения кобальта(II) в виде роданидных комплексов. Какие из этих комплексов способны переходить в органическую фазу при экстракции?

57 Какие микрокристаллоскопические реакции обнаружения кобальта (II) вам известны?

58 Реакция с тетрароданомеркуратом аммония при низких концентрациях кобальта (II) развивается медленно. Какими катионами можно ускорить реакцию осаждения кобальта? Какова роль этих катионов? Признаки обнаружения кобальта данной реакцией.

59 Образование каких малорастворимых комплексных соединений может служить для обнаружения кобальта (II) в растворе?

60 К капле раствора, предположительно содержащего кобальта (II), на стекле добавили крупинку нитрита натрия. Выпал мелкий желтый осадок. Какой катион, кроме кобальта, находился в растворе? Каков состав осадка?

61 Рубеановодородная кислота (дитиооксамид) образует прочные малорастворимые комплексы с кобальтом (желто-коричневый), никелем (синий), медью (черно-зеленый), образующиеся в аммиачной среде. Имея в виду, что по скоростям диффузии аммонийных солей в тонких слоях бумаги названные катионы располагаются в следующем порядке: никель > медь > кобальт, опишите методику обнаружения кобальта, никеля и меди капельной реакцией на бумаге с помощью рубеановодородной кислоты.

62 Какие реакции обнаружения кобальта (II) приводят к его окислению до кобальта (III)?

63 Почему при действии на железо (II) смесью аммиака и хлорида аммония нельзя добиться полного осаждения гидроксида железа?

64 При каком значении pH раствора из него происходит полное осаждение $Fe(OH)_3$?

65 Приведите примеры реагентов, введение которых в раствор соли железа (III) создает необходимую для полного осаждения гидроксида железа (III) кислотность?

66 Почему вопрос о степенях окисления железа в растворе необходимо решить до осаждения катионов в виде сульфидов?

- 67 Как объяснить причину образования осадка сульфида железа (II) при добавлении сульфида натрия к раствору железа (II)?
- 68 Охарактеризуйте окислительную способность иона железа (III).
- 69 Что будет выступать в качестве окислителя при взаимодействии Fe(III)/Fe(II) с $J_2/2J^-$?
- 70 Составьте уравнения реакций:
 $Fe^{2+} + H_2S \rightarrow$; $Fe^{2+} + MnO_4^- \rightarrow$; $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow$; $Fe^{2+} + NO_3^- \rightarrow$.
- 71 Какие катионы могут помешать обнаружению железа(III) реакцией окисления иодида?
- 72 Какими способами можно окислить железо (II) до железа (III)?
- 73 Какими способами можно восстановить железо (III) до железа (II)?
- 74 Перечислите окрашенные соединения железа (II) и (III), по образованию которых можно судить о присутствии железа в растворе.
- 75 Что препятствует полноте отделения марганца (II) от железа (III) действием смеси аммиака и хлорида аммония?
- 76 Каков внешний эффект действия на железо (II) гексацианферрат (III)-иона?
- 77 Что за реакция происходит и какого состава выпадает осадок белого цвета при действии сероводорода на раствор хлорида железа (III)?
- 78 Укажите реакции, приводящие к образованию гидроксида железа (III).
- 79 Какая из реакций на железо (II) является наиболее чувствительной: с гексацианферратом м(III) калия, дипиридиллом или диметилглиоксимом?
- 80 Почему вреден большой избыток реактива при действии на железо (III) гексацианферрата (II) калия?
- 81 Как осуществить реакцию обнаружения железа (III) совместным действием иодида калия с красной кровяной солью?
- 82 Каков состав и цвет растворимых роданидных комплексов железа (III)?
- 83 Почему при обнаружении кобальта действием роданидов аммония в присутствии ионов железа (III) последние мешают обнаружению кобальта, а присутствие карбоната натрия или гидрокарбоната калия-натрия или фосфорной кислоты делает возможным обнаружение кобальта этой реакцией?
- 84 Почему при действии на роданидные комплексы железа (III) фторидом красная окраска раствора исчезает?
- 85 Почему реакции железа (III) с роданид-ионами мешает присутствие фосфорной, щавелевой, винной, лимонной кислот, ионов ртути, меди, кобальта?
- 86 Почему в присутствии азотной, азотистой кислот, пероксида водорода нельзя установить по реакции с роданидом присутствие ионов железа (III)?
- 87 Какими способами можно провести реакцию обнаружения железа (III) тиоцианатом аммония?
- 88 Чем похожи и чем различаются признаки реакции с диметилглиоксимом ионов железа (II) и никеля (II)?
- 89 Приведите формулу диметилглиоксима, диметилглиоксимата железа (II) и диметилглиоксимата никеля (II). Объясните разницу в растворимости диметилглиоксимов.
- 90 Как поступить, если в растворе обнаружены ионы железа (II), мешающие обнаружению никеля реактивом Чугаева?
- 91 Какие катионы, кроме железа (II), также образуют с диметилглиоксимом растворимые в воде окрашенные комплексы?

92 С какой целью при проведении реакции обнаружения железа (II) с ДМГ перед добавлением аммиака рекомендуется ввести в раствор винную кислоту?

93 Приведите формулу комплексного соединения железа (II) с дипиридилем. Объясните его растворимость.

94 Какого цвета и состава соединение образуется при гидролизе ацетата железа?

95 Приведите формулу сульфосалицилата железа (III). Охарактеризуйте реакцию его образования по селективности и чувствительности. Какие ионы мешают этой реакции?

96 Как изменится редокс-потенциал пары Fe^{3+}/Fe^{2+} при добавлении фторида, этилендиаминтетраацетата, дипиридила?

97 Приведите формулу фенантролинового комплекса железа (II). Охарактеризуйте реакцию его образования с аналитической точки зрения.

98 Можно ли различить ионы железа (II) и (III) действием таких реагентов общего действия как едкие щелочи, водный аммиак, сульфид натрия, сероводород?

99 Как ион цинка (II) относится к действию сероводорода, сульфида натрия?

100 Как достигнуть полного осаждения цинка из раствора, содержащего катионы никеля (II), хром (II), кобальта (II), алюминия (III), железа (II) и (III), меди (II)?

101 В каких условиях при осаждении сероводородом цинк может выпасть в осадок вместе с катионами группы сульфидов, нерастворимых в кислотах (подгруппы Cu и Ag)?

102 Как относится сульфид цинка к щелочам, к кислотам?

103 Почему, действуя избытком крепких щелочей на соли цинка, нельзя получить гидроксид цинка?

104 Каковы условия образования и свойства гидроксида цинка?

105 Отношением к какому реагенту цинкаты отличаются от алюминатов?

106 Почему при действии сероводорода на цинкат сразу же выпадает белый осадок? Каков его состав?

107 Какие реактивы применяются для обнаружения цинка?

108 Каков внешний эффект обнаружения цинка тетрароданомеркуратом аммония в присутствии ионов кобальта, меди?

109 Сравните реакции цинка с сероводородом, гексацианоферратом (II) калия тетрароданомеркуратом (II) аммония по специфичности и чувствительности.

110 Назовите и опишите микрокристаллоскопические реакции обнаружения цинка.

111 Какие органические реагенты могут служить для обнаружения цинка в растворе?

112 Приведите примеры реакций обнаружения или отделения цинка, в которых проявляется амфотерность его гидроксида.

113 Для цинка и алюминия характерны реакции окрашивания зола, оставшейся после сжигания полоски фильтровальной бумаги, смоченной растворами солей цинка в кобальта (II). В какие цвета окрашена зола? Какие химические реакции происходят при этом? Какие исторические именные названия закрепились за окрашенными продуктами?

114 Опишите технику проведения реакции обнаружения цинка дитизоном в присутствии железа, меди, кобальта, никеля, алюминия, хрома.

115 Зная, что характерной реакцией обнаружения бария является образование желтого осадка при действии хромата, а для цинка показательно образование белого осадка сульфида, аналитик при анализе раствора на присутствие цинка и бария поступил следующим образом. В присутствии ацетатного буфера действием хромата калия выделил желтый осадок, проверил полноту осаждения и отделил осадок. Оставшийся раствор подкислил формиатным

буфером и пропустил через него сероводород. Появилась белая муть. Был сделан вывод о присутствии в растворе бария и цинка. В чем ошибка заключения?

116 Почему, осаждая алюминий из раствора хлорида аммония действием водного аммиака, следует избегать избытка последнего, добавлять соли аммония и кипятить раствор?

117 Почему, желая получить гидроксид алюминия, осаждение ведут аммиаком, а не едкими щелочами?

118 Что такое алюминат и какими способами можно из его раствора осадить $\text{Al}(\text{OH})_3$?

119 Почему раствор алюмината калия не разлагается нагреванием, а алюмината аммония разлагается с выделением гидроксида алюминия?

120 Как протекает реакция между алюминатом калия и хлоридом аммония?

121 Какие катионы мешают обнаружению алюминия ализарином? Каким образом можно отделить мешающие ионы при проведении реакции капельным методом на бумаге?

122 При каком значении pH происходит полное осаждение гидроксида алюминия? Каким способом проще всего создать нужную кислотность?

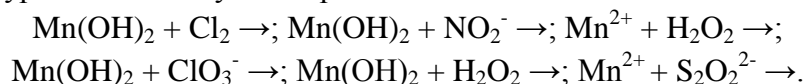
123 Приведите примеры реакций обнаружения алюминия, проводимые сухим путем.

124 Сравните химические формулы ализарина и алюминона. Выделите сходные части в структуре реагентов, ответственные за взаимодействие с алюминием. Почему реакции выполняются в присутствии аммиака? Какие посторонние катионы мешают проведению той или иной реакции?

125 Каков характерный внешний эффект реакции на марганец (II) с персульфатом аммония? Какова роль ионов серебра в этой реакции?

126 Почему при действии смесью аммиака и хлорида аммония на раствор, содержащий марганец(II), осадка гидроксида марганца (II) не образуется?

127 Составьте уравнения следующих реакций:



128 Сравните устойчивость ионов марганца (II, IV, VI, VII) в различных условиях.

129 Как провести окисление марганца (II) в щелочной среде? Подберите окислители, назовите продукты реакции.

130 Действием каких реагентов можно марганец (II) окислить до перманганата? Приведите не менее трех реагентов.

131 Почему свежесаженный сульфид марганца (II) (цвет?) становится на воздухе коричневым?

132 Почему, обнаруживая марганец реакцией окисления в перманганат, необходимо убедиться в отсутствии соляной кислоты?

133 Почему раствор перманганата калия от действия сероводорода, хлороводорода, сернистого газа обесцвечивается?

134 Как, пользуясь только сероводородом и соляной кислотой, разделить смесь катионов калия, марганца (II), цинка, никеля (II)?

135 Весьма чувствительная реакция обнаружения соединений марганца (II) основана на окислении производных марганца (II) с образованием фиолетового иона перманганата. Можно ли: а) для осуществления этого превращения применить в качестве окислителя персульфат аммония; б) использовать для создания среды концентрированную соляную кислоту? Ответ подтвердите приведением редокс-потенциалов.

136 Что будет в растворе и что будет в осадке, если на раствор, содержащий ионы железа (III), марганца (II), цинка, хрома (III), кобальта (II), алюминия (III) подействовать:

- избытком едкого натра на холоду; - избытком едкого натра при кипячении;
- избытком едкого натра и пероксида водорода при кипячении;
- избытком водного аммиака; - раствором ацетата натрия при кипячении?

137 Как различить гидроксиды магния (II) и марганца (II)?

138 В какой среде (кислой, щелочной, нейтральной) марганец (II) более способен окисляться кислородом воздуха? Обоснуйте ответ приведением редокспотенциалов.

139 Реакция восстановления серебра (I) с помощью гидроксида марганца (II) является специфичной для марганца. Опишите методику ее проведение на бумаге капельным методом. Нельзя ли заменить нитрат серебра (I) нитратом ртути?

140 Окисление бензидина в бензидиновую синь является характерной реакцией обнаружения марганца (II), который предварительно, после осаждения аммиаком, окисляют кислородом воздуха. Можно ли для ускорения реакции окисления марганца (II) добавить пероксид натрия или пероксид водорода? Присутствие каких посторонних катионов в последнем случае помешает обнаружению марганца, образуя тоже бензидиновую синь?

141 Каким образом можно освободиться от мешающего действия ионов серебра (I) при проведении реакции марганца с бензидином?

4.2.2 Катионы, образующие нерастворимые в разбавленных кислотах сульфиды.

IV аналитическая группа

Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , As(III) , As(V) , Sb(III) , Sb(V) , Sn(II) , Sn(IV) , V(V) , Mo(VI) , W(VI)

В IV аналитическую группу входят катионы *d*-элементов, расположенных в больших периодах: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} (IVа группа, подгруппа меди), (IVб группа, подгруппа мышьяка), V(V) , Mo(VI) , W(VI) (IVв группа), которые осаждаются в виде малорастворимых сульфидов действием группового реагента на IV аналитическую группу - сероводородом H_2S при $\text{pH} = 0,5$ (HCl).

Эти элементы, имеют многоэлектронный внешний слой: 18 или (18+1или 2) электронов на внешнем уровне), являются сильными поляризаторами, легко поляризуются сами, имеют переменную степень окисления, способны к комплексообразованию, многие соединения имеют характерную окраску. При анализе катионов IV группы большое значение имеют их окислительно-восстановительные свойства и склонность к образованию комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами, к образованию малорастворимых соединений. Сульфиды катионов подгруппы меди обладают основным характером и не растворяются в щелочах. Гидроксиды катионов этой группы являются сравнительно слабыми основаниями, поэтому их соли в водных растворах подвержены гидролизу и имеют кислую реакцию.

Элементы подгруппы мышьяка проявляют свойства, определяющие кислотный характер их оксидов и сульфидов. Кислотный характер всего сильнее выражен у элементов в высших степенях их окисления +5 (мышьяк, сурьма), у олова кислотный характер соединений выражен слабее, поэтому сульфид SnS является основным сульфидом и тиосолей не образует. Сульфиды ионов этой подгруппы растворяются в щелочах, кроме сульфида Sn^{2+} , который растворяется только в полисульфиде аммония, поскольку при этом

окисляется до Sn^{IV} . (Полисульфид аммония является окислителем, он представляет собой смесь $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_3$ и другими аналогичными соединениями, его готовят, растворяя серу в сульфиде аммония).

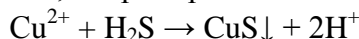
4.2.2.1 Катионы сульфидов, не образующие растворимые в воде тиосоли IVa аналитическая группа катионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+}

Общегрупповые реакции

1 Сероводород

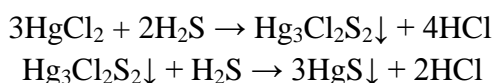
H_2S

Образование аморфных осадков сульфидов, способных переходить в коллоидное состояние. особенно склонен CuS . Из растворов солей меди (II) и висмута (III) осадки сульфидов образуются непосредственно, например:



Катионы ртути (II) и кадмия (II) при действии сероводорода могут первоначально образовать промежуточные соединения. Так, с катионами ртути (II) образуются двойные соли $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgS}$ или $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgS}$. Катионы кадмия (II) из азотнокислых растворов образуют сульфид, а из солянокислых растворов - двойную соль $\text{CdCl}_2 \cdot \text{CdS}$.

При дальнейшем действии сероводорода двойные соли переходят в сульфиды, например:



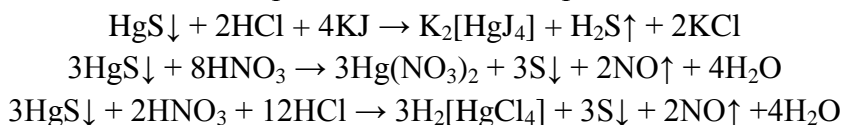
Аналитические сигналы:

CuS - черный аморфный осадок ($\text{pPP} = 35,85$), частично окисляющийся на воздухе, несколько растворим в полисульфиде аммония, нерастворим в сульфидах аммония, натрия, разбавленных соляной и серной кислотах. Растворяется в разбавленной азотной кислоте:



Для ускорения растворения реакцию ведут в присутствии нитрата натрия (калия). Образующиеся оксиды азота каталитически ускоряют реакцию растворения.

HgS - черный аморфный осадок ($\text{pPP}=51,8$). Промежуточные осадки двойных солей, образующиеся в солянокислых или азотнокислых растворах, имеют белый цвет. Сульфид ртути (II) на воздухе не окисляется, не растворим в сульфиде и полисульфиде аммония. В сульфиде натрия растворим, особенно в присутствии щелочей. В разбавленных растворах соляной и азотной кислот сульфид ртути (II) нерастворим, но растворим в разбавленной соляной кислоте при кипячении в присутствии пероксида водорода или KJ . Растворяется в концентрированной азотной кислоте при кипячении и в «царской водке»:



Bi₂S₃ - темно-коричневый аморфный осадок ($\text{pPP}=97,0$); не окисляется на воздухе, не растворяется в сульфидах и полисульфидах аммония и натрия, нерастворим в разбавленных растворах соляной и серной кислот, но растворим в разбавленной азотной кислоте.

CdS – ярко-желтый аморфный осадок ($\text{pPP}=27,19$); осадок двойной соли $\text{CdCl}_2 \cdot \text{CdS}$ также желтого цвета. Сульфид кадмия (II) не окисляется на воздухе, не растворяется в сульфидах и полисульфидах аммония и натрия, легко растворяется в разбавленных

минеральных кислотах, даже в соляной, в присутствии NaCl или NH₄Cl вследствие образования хлоридных комплексов.

Сульфид и полисульфид аммония также осаждают катионы меди (II), ртути (II), висмута (III), кадмия (II) в виде сульфидов. В систематическом методе анализа полисульфид аммония применяют для отделения этой группы катионов от катионов группы соляной кислоты.

Применение в анализе

Для отделения катионов меди (II), ртути (II), висмута (III) и кадмия (II) от катионов других групп необходимо соблюдение следующих правил:

1 Анализируемый раствор должен иметь достаточно кислую реакцию для предотвращения образования коллоидных растворов, а также осаждения катионов остальных групп (pH~0,5). Кислую среду создают добавлением соляной кислоты. При этом предварительно отделяют хлориды ионов серебра (I), ртути (I) и свинца (II). Концентрация соляной кислоты должна быть достаточно высокой, чтобы в осадок не увлекался сульфид цинка. Применение концентрированной соляной кислоты не желательно, поскольку многие сульфиды, особенно кадмия (II), растворимы в концентрированных кислотах.

Поскольку невозможно применение подходящей буферной смеси с pH=0,5 или какого-либо индикатора, то для установления необходимой концентрации ионов водорода можно поступить следующим образом (В.Н.Алексеев). Имеющуюся в анализируемом растворе кислоту сначала нейтрализуют, а затем добавляют равный объем 0,6 н. раствора HCl. При этом концентрация H⁺ становится равной 0,3 М, то есть достигается значение pH~0,5.

2 Осаждение сульфидов необходимо проводить из горячих растворов для ускорения реакции. Это также препятствует образованию коллоидных растворов.

3 Ток сероводорода через анализируемый раствор должен быть достаточно медленным, чтобы сероводород успевал растворяться в воде.

4 В конце осаждения раствор разбавляют дистиллированной водой и вновь пропускают сероводород. Этим достигается охлаждение раствора и понижение концентрации ионов водорода, что способствует более полному осаждению сульфида кадмия.

5 Необходимо проводить поверочную реакцию на полноту осаждения в отдельной порции раствора.

6 Убедившись в полноте осаждения, осадок сульфидов меди (II), ртути (II), висмута (III), кадмия (II) отделяют от раствора, промывая его горячей сероводородной водой, содержащей ацетат аммония, чтобы не допустить окисления сульфидов и перехода их в коллоидное состояние.

7 Промытый осадок сульфидов растворяют в горячей разбавленной 2н. азотной кислоте. Все сульфиды, кроме HgS, растворяются. Это служит реакцией отделения ионов ртути (II) от других катионов.

Реактивы

1 HCl, 2 н. раствор; 0,6 н. раствор;

2 H₂S, газ;

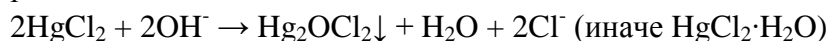
3 HNO₃, 2 н. раствор.

2 Едкие щелочи

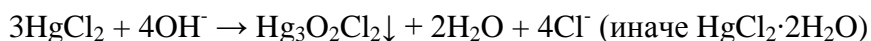
NaOH, KOH

Образование аморфных осадков гидроксидов Cu(OH)₂, Cd(OH)₂, Bi(OH)₃ и оксида HgO. Гидроксид ртути в момент образования отщепляет воду и переходит в безводный оксид

(аналогично ионам серебра (I) и ртути (I)). При недостатке щелочи хлорид ртути (II) образует осадок гидроксохлорида:



или

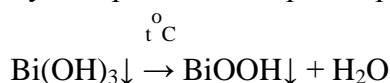


Аналитические сигналы:

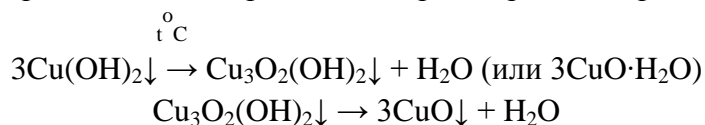
- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ - осадок голубого цвета (рПР=19,08), чернеет при нагревании вследствие образования CuO ;
- $\text{Bi}(\text{OH})_3$ - осадок белого цвета (рПР=35,52);
- $\text{Cd}(\text{OH})_2$, - осадок белого цвета (рПР=13,66);
- HgO - осадок желтого цвета (рПР=25,52);
- Hg_2OCl_2 и $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ - осадки красно-бурого цвета.

Свойства осадков гидроксидов $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ и оксида HgO :

- **Действие кислот.** Все осадки легко растворяются в разбавленных кислотах.
- **Действие едких щелочей.** В разбавленных растворах щелочей осадки нерастворимы. В сильно концентрированных растворах щелочей гидроксиды меди и висмута частично растворяются, особенно при нагревании, с образованием купратов или висмутатов (III).
- **Действие аммиака.** Гидроксиды меди и кадмия легко растворимы в аммиаке, образуя хорошо растворимые аммиакаты: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.
- **Нагревание.** Гидроксид висмута переходит в нерастворимый гидроксид висмутила желтого цвета:



Голубой осадок гидроксида меди переходит в нерастворимый черный оксид:



Реактивы

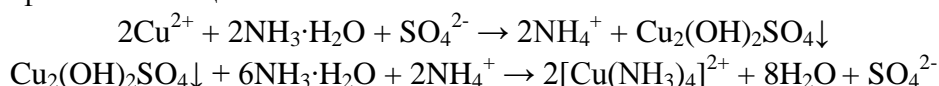
NaOH , KOH , 2 н. раствор.

3 Аммиак

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

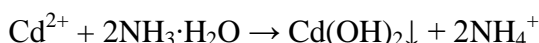
Аналитические сигналы:

Катионы данной группы взаимодействуют с водным раствором аммиака различным образом: ионы меди (II) образуют зеленовато-голубой осадок основной соли, который при дальнейшем добавлении аммиака растворяется с образованием раствора комплексного аммиаката сине-фиолетового цвета:



Осадок основной соли растворим и в минеральных кислотах.

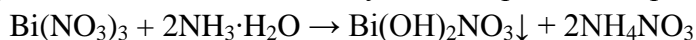
Ионы кадмия (II) сначала образуют белый осадок гидроксида, который растворяется в избытке аммиака с образованием бесцветного раствора хорошо растворимого в воде комплексного соединения - аммиаката:





Гидроксид кадмия растворим также в минеральных кислотах, но нерастворим в растворах щелочей.

При действии аммиака на растворы солей висмута (III) образуются основные соли, состав которых бывает различен в зависимости от условий проведения реакции, например:

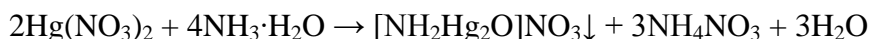


Осадки основных солей висмута растворимы в минеральных кислотах, но нерастворимы в растворах щелочей и аммиака.

В зависимости от анионного состава соли ртути (II) взаимодействуют с аммиаком с образованием осадков комплексных солей различного состава:



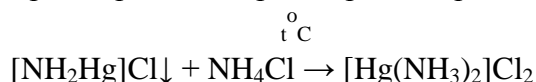
или



В избытке аммиака осадки не растворяются, как и в растворах щелочей. Эти осадки достаточно хорошо растворимы в растворах минеральных кислот:



Осадок растворим также при нагревании с раствором хлорида аммония:



Применение в анализе

Различное отношение рассматриваемой группы катионов к $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ используется для отделения катионов висмута (III) от катионов меди (II) и кадмия (II) в систематическом ходе анализа, а также для обнаружения катионов меди (II).

Для отделения висмута необходимо выполнение следующих условий:

1 Должны отсутствовать катионы свинца (II) и ртути (I, II): ионы свинца удаляют действием серной кислоты (см. «Общие реакции катионов группы соляной кислоты»).

Катионы ртути (I) удаляют действием HCl . Удаление катионов ртути (II) основано на малой растворимости сульфида в азотной кислоте.

2 Необходимо вести реакцию отделения висмута (III) при избытке аммиака до появления у раствора ясного запаха.

3 Нельзя делать вывод о наличии в анализируемом растворе катионов висмута (III) по появлению осадка при добавлении аммиака. Если в осадке сульфидов при допущенных ошибках в ходе анализа присутствуют катионы олова, алюминия, железа (III) и хрома (III), то они также образуют осадки с аммиаком. Начинаящие аналитики часто допускают ошибку, принимая эти осадки за наличие в растворе катионов Bi^{3+} . Всегда необходимо, промыв осадок, проделать с ним поверочные реакции на висмут.

Реактивы

$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 2 н. раствор.

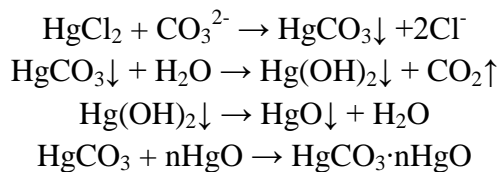
4 Растворимые карбонаты



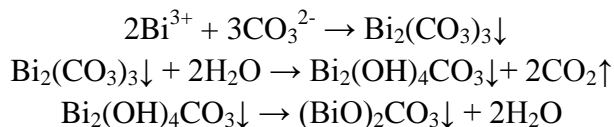
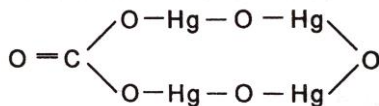
Аналитические сигналы - образование осадков карбонатов различного состава.

Катионы меди (II), висмута (III) и кадмия (II) образуют осадки основных карбонатов, состав которых сильно зависит от условий проведения реакции - от температуры,

концентрации и т.д. Катионы ртути (II) и висмута (III) образуют средние карбонаты, которые быстро разлагаются:

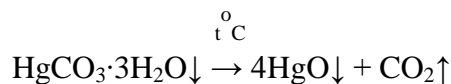


Если $n=3$, то $\text{HgCO}_3 \cdot 3\text{HgO}$ можно представить как



Если в качестве реактивов применять гидрокарбонаты, то катионы меди, висмута и кадмия образуют средние соли, хлорид ртути (II) не образует осадка, а нитрат ртути (II) образует среднюю соль.

Осадки висмута (III) и кадмия (II) - белые, ртути (II) - красно-коричневый, меди (II) - голубой и зеленый. При кипячении осадков с водой разложение карбонатов усиливается, они распадаются на углекислый газ и оксид, например:



Все осадки карбонатов легко растворяются в минеральных кислотах, а меди и кадмия - также и в аммиаке. Кроме того, осадок меди легко растворим в солях аммония, например в избытке карбоната аммония, тогда как осадок кадмия не растворяется.

Применение в анализе

Применение карбонатов в анализе данной группы катионов довольно ограничено. Иногда ими пользуются для отделения катионов кадмия от меди:

- отделение ведут избытком реактива карбоната аммония только после удаления катионов свинца (II), ртути (II) и висмута (III);

- доказательством присутствия меди в анализируемом растворе может служить появление раствора темно-синего цвета при добавлении избытка $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$;

- поскольку карбонат кадмия несколько растворим в солях аммония, то должны выполняться следующие условия:

а) отсутствие в анализируемом растворе солей и гидроксида аммония;

б) избыток карбоната аммония должен быть небольшим: только для полного растворения осадка меди.

В случае неполного предварительного отделения свинца (II), ртути (II), висмута (III), нельзя делать заключения о присутствии кадмия по одному лишь факту образования белого осадка от карбоната аммония. Необходимо растворить этот осадок в разбавленной соляной кислоте и получить желтый осадок сульфида кадмия, пропуская сероводород.

Реактивы

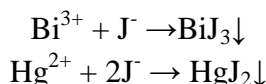
1 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 2 н. раствор;

2 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , 2н. растворы.

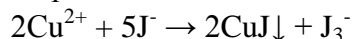
5 Йодид калия

КJ

Образование осадков йодидов меди (I), висмута (III) и ртути (II). Йодид кадмия хорошо растворим и не выпадает в осадок:



Соли меди (II) восстанавливаются реагентом:

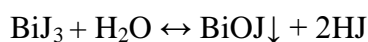


Аналитические сигналы:

CuJ - осадок цвета слоновой кости (рПР=11,96);

HgJ₂ - осадок ярко-красного цвета, легко растворимый в избытке реагента с образованием бесцветной комплексной соли [HgJ₄]²⁻;

BiJ₃ - осадок черного цвета (рПР=18,09). Йодид висмута (III) растворим в избытке реагента с образованием раствора желтого цвета комплексной соли [BiJ₄]⁻. При сильном разбавлении раствора комплексная частица разрушается, а осадок BiJ₃ подвергается гидролизу и выпадает оранжевый осадок основной соли:



Благодаря различной яркой окраске йодидов эти реакции могут служить поверочными на данные катионы при условии, чтобы исследуемый ион был отделен от других ионов.

Способы выполнения поверочных реакций

Катионы меди (II). *Под микроскопом.* Каплю разбавленного анализируемого раствора меди наносят на предметное стекло. В нее вводят каплю свежеприготовленного раствора реагента. Тотчас появляются синие, темно-зеленые и фиолетовые иглы, дендриты и звездочки продукта окисления бензидина.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,02 мкг Cu²⁺

Предельное разбавление 1: 50 000

Мешают окислители, катионы серебра, свинца, ртути, висмута, кадмия (дает белый осадок).

Реактивы

1 Бензидин, 1%-ный раствор в 5%-ной уксусной кислоте;

2 КJ, 2%-ный раствор.

Перед проведением реакции смешивают равные объемы этих реактивов.

Катионы ртути (II). *Под микроскопом.* На каплю раствора соли ртути (II), нанесенной на предметное стекло, действуют очень небольшой каплей раствора йодида калия. Выпадает сначала желтый, а затем красный осадок. При осаждении из горячего раствора или при перекристаллизации из горячей воды и медленном охлаждении выделяются хорошо сформированные, крупные темно-красные кристаллы.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,075 мкг Hg²⁺

Предельное разбавление 1: 13 000

Реактивы

КJ, 0,3 %-ный раствор

Катионы висмута (III). *а) Под микроскопом.* Реакция основана на образовании смешанных кристаллов йодидов свинца (II) и висмута (III). К капле анализируемого раствора добавляют каплю раствора соли свинца и несколько крупинок йодида натрия. Вначале выпадает осадок PbJ_2 , который должен полностью раствориться. Затем вносят кристаллик хлорида аммония - выпадают кристаллы $NH_4[PbJ_3]$ в виде длинных игл, которые наблюдают под микроскопом. В присутствии катионов висмута (III) кристаллы имеют желтую или оранжевую окраску. В отсутствие висмута осадок имеет бледно-желтую окраску.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,1 мкг Bi^{3+}

Предельное разбавление 1: 20 000

Соли олова (II) окрашивают кристаллы $NH_4[PbJ_3]$ в лимонно-желтый цвет.

Реактивы

1 $Pb(NO_3)_2$ или $PbAc_2$, 0,15 н. раствор;

2 NaJ, кристаллический;

3 NH_4Cl , кристаллический.

б) На фильтровальной бумаге [1]. В центр бумаги помещают каплю анализируемого раствора, сверху - каплю раствора йодида калия, в присутствии ионов висмута (III) пятно окрашивается в черный цвет (BiJ_3). От добавления избытка реагента пятно приобретает желтую или оранжевую окраску ($KBiJ_4$). Если в середину желтого пятна поместить каплю хлорида олова (II), то пятно обесцвечивается, а периферия его окрашивается в вишнево-красный цвет. При добавлении анилина окраска кольца становится более интенсивной.

Рекомендуется следующий порядок нанесения реактивов: раствор хлорида олова (II), раствор соли висмута (III), насыщенный раствор йодида калия, анилин.

Реактивы

1 KJ, насыщенный раствор;

2 $SnCl_2$, 0,5 н. раствор в HCl;

3 Анилин, спиртовой раствор 1:1, об..

в) В фарфоровой чашке. Этот способ выполнения реакции рекомендуется в присутствии катионов второй группы. В чашечку помещают каплю анализируемого раствора и избыток йодида калия. Присутствующие в исходном растворе катионы меди (II) и железа (III) окисляют йодид-ионы до свободного йода, который удаляют выпариванием раствора досуха. Сухой остаток смачивают водой и нагревают. Не исчезающее желтое (оранжевое) окрашивание раствора указывает на присутствие солей висмута (III).

Реактивы

KJ, насыщенный раствор.

Катионы кадмия (II). *а) На фильтровальной бумаге* – по Н.А.Тананаеву[1]. На фильтровальную бумагу помещают по капле растворов соли висмута (III), йодида калия и исследуемого раствора. Образуется черное пятно осадка BiJ_3 , нерастворимого в CdJ_2 , но растворимого в избытке йодида калия.

Реактивы

1 $Bi(NO_3)_3$, 0,5 н. раствор;

2 KJ, 10 % -ный раствор.

б) В микропробирке. К насыщенному раствору соли кадмия (II) добавляют раствор аммиака до полного растворения осадка, затем - раствор йодида калия. Через некоторое время выделяется белый осадок $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 10 000

Катионы других аналитических групп не будут мешать, если осадок их гидроксидов отфильтровать перед добавлением КJ. Реакция специфична.

Реактивы

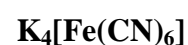
1 КJ, (30-40) % -ный свежеприготовленный раствор;

2 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 н. раствор.

Частные реакции

Реакции ионов Cu^{2+}

1 Гексацианоферрат(II) калия (желтая кровавая соль)



Аналитический сигнал - образование аморфного красно-коричневого осадка $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (рПР=15,89), нерастворимого в разбавленных кислотах. Щелочи разрушают осадок комплексной соли, причем на холоду образуется $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а при нагревании – CuO . Аммиак также разрушает гексацианоферрат (II) меди: осадок растворяется с образованием темно-синего раствора аммиаката меди.

Способ выполнения. Под микроскопом. На предметное стекло помещают каплю анализируемого раствора, рядом - каплю раствора гексацианоферрата (II) калия. Обе капли соединяют стеклянной палочкой. После испарения NH_3 выделяется осадок в виде светло-желтых или красноватых дендритов и пластинок с неправильными очертаниями, Реже наблюдаются квадраты и ромбы с прямым погасанием и слабым плеохроизмом.

При добавлении уксусной кислоты кристаллы сохраняют форму, но окрашиваются в интенсивный кроваво-красный цвет.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,1 мкг Cu^{2+}

Предельное разбавление 1: 100 000

Реактивы

1 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, насыщенный водный раствор;

2 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 10%-ный раствор.

2 Хромат калия

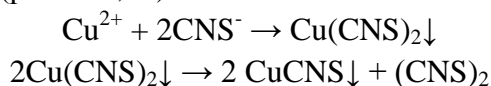


Аналитический сигнал - образование красно-бурого осадка CuCrO_4 (рПР=11,95), растворимого в уксусной кислоте (отличие от Ag_2CrO_4).

3 Роданид калия или аммония



Аналитический сигнал - образование черного осадка роданида меди $\text{Cu}(\text{CNS})_2$. Нерастворим в избытке реагента, при стоянии белеющий вследствие разложения на родан и роданид меди (II) белого цвета (рПР=14,32):



Способ выполнения. *Под микроскопом.* Для увеличения чувствительности реакции ее проводят в присутствии анилина. На предметное стекло наносят каплю анализируемого раствора и каплю реагента. Появляются зеленовато-желтые X-образные крупные кристаллы состава $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\cdot 5\text{H}_2\text{O}](\text{CNS})_2$. Из разбавленных растворов осадок выпадает через (2-3) минуты; характеризуется прямым погасанием и слабым плеохроизмом.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,05 мкг Cu^{2+}

Предельное разбавление 1:40 000

Присутствие катионов кадмия не мешает обнаружению катионов меди (II). Малые количества Cu^{2+} окрашивают выпадающие кристаллы соединения кадмия в желтый цвет вследствие образования смешанных кристаллов. По желтой окраске можно обнаружить даже 0,01 мкг Cu^{2+} в присутствии 100 мкг Cd^{2+} .

Одновременное присутствие ионов серебра (I), железа (II,III), цинка (II), марганца (II), кобальта (II), никеля (II), свинца (II), висмута (III) и небольших количеств ртути (I) не мешает реакции на медь. Мешают соли сурьмы (III) и олова (IV).

Реактивы

1 HCl, 0,1 н раствор;

2 Анилин;

3 NH_4CNS , кристаллический.

0,1 н. раствор соляной кислоты насыщают анилином. Полученный раствор насыщают роданидом аммония.

4 Тетрароданомеркурат аммония



Аналитический сигнал - образование кристаллического осадка $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ оливково-зеленого цвета.

Способ выполнения. *а) Под микроскопом.* На предметное стекло наносят каплю анализируемого раствора, слабо подкисленного уксусной кислотой. Сверху наносят каплю реактива. Оседают $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]\cdot \text{H}_2\text{O}$ в виде желто-зеленых розеток.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,1 мкг Cu^{2+}

Предельное разбавление 1: 10 000

При значительных концентрациях меди (II) наличие кислоты приводит к образованию очень крупных кристаллов (см. рисунки). В присутствии ионов цинка (II) осадок выпадает при ничтожно малых концентрациях ионов меди (II). При этом образуется практически нерастворимая двойная соль темно-фиолетового цвета $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]\cdot \text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$.

б) Под микроскопом. Пользуясь изоморфизмом кристаллов солей меди и цинка, можно значительно повысить чувствительность микрореакции на ионы меди (II). На предметном стекле каплю анализируемого раствора смешивают с каплей раствора сульфата или нитрата цинка. Добавляют каплю реагента. Выпадают смешанные фиолетовые кристаллы.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,15 мкг Cu^{2+}

Предельное разбавление 1: 130 000

Соли железа (III) также образуют смешанные фиолетовые кристаллы, поэтому до осаждения добавляют NH_4F или восстанавливают железо (III) до железа (II), вводя крупинку $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Следы ионов меди легко удается обнаружить в присутствии ионов кадмия (II). Выпадают крупные прозрачные кристаллы $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, окрашенные в фиолетовый цвет. При этом открываемый минимум достигает $0,005 \text{ мкг Cu}^{2+}$.

Эти реакции рекомендуются для обнаружения меди в сплавах.

Реактивы

- 1 $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, 1 н. раствор;
- 2 HAc , 2 н. раствор;
- 3 NH_4F , кристаллический;
- 4 $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, кристаллический;
- 5 ZnSO_4 , 0,25%-ный раствор.

в) На капельной пластинке. В углубление пластинки помещают каплю очень разбавленного анализируемого раствора, каплю раствора сульфата цинка, каплю серной кислоты и тетрароданомеркураата аммония. В присутствии ионов меди (II) белый осадок соли цинка окрашивается в фиолетовый цвет.

Чувствительность реакции

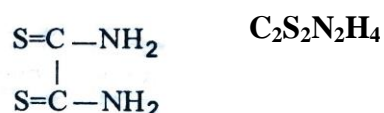
Обнаруживаемый минимум $0,3 \text{ мкг Cu}^{2+}$
 Предельное разбавление 1: 100 000.

Чувствительность реакции не уменьшается в присутствии ионов элементов Ag , Pb , Bi , Cd , Sb , Mo , W , V при предельном соотношении 100:1. Ионы кобальта и никеля мешают. Мешающее действие ионов железа (III) устраняют введением кристаллика щавелевой кислоты до реакции осаждения.

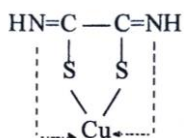
Реактивы

- 1 $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, 0,1 н. раствор;
- 2 ZnSO_4 , 10 % - ный раствор;
- 3 H_2SO_4 , 2 н. раствор.

5 Рубеановодородная кислота (дитиооксамид)

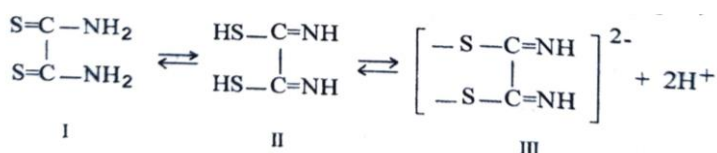


Аналитический сигнал - образование комплексного соединения зеленого цвета:



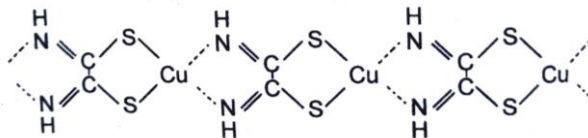
Из аммиачных или слабокислых растворов осаждается темно-зеленый, почти черный осадок рубеаната меди, нерастворимый в аммиаке, в органических растворителях.

Дитиооксамид реагирует в своей диимидоформе (II) (кислая форма):



В тех случаях, когда концентрация кислой формы дитиооксиамида достаточно велика (например, в аммиачных растворах), она образует с ионами металлов окрашенные, нерастворимые в воде полиядерные координационные полимеры.

В таких полимерах атом металла расположен так, что оказывается локализован от действия молекулы аммиака и не может образовать аминов. Структуру полимерного комплекса меди можно представить в виде линейного полимера.



Способ выполнения. *На фильтровальной бумаге.* В центр бумаги наносят каплю нейтрального (рН~7) анализируемого раствора, рядом наносят каплю раствора реагента, выдерживают бумагу в парах аммиака. Появление в зоне соприкосновения двух капель темно-синего или оливково-зеленого пятна указывает на присутствие ионов меди (II).

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,006 мкг Cu^{2+}

Предельное разбавление 1: 2 500 000.

Положительную реакцию дают даже следы меди (II), которые иногда присутствуют в дистиллированной воде. Поэтому необходимо проводить холостой опыт с водой.

Чувствительность реакции не уменьшается в присутствии ионов элементов Pb, Bi, Cd, Sb, Sn, Mo, W, V при предельном соотношении 100:1. Проведению реакции мешают ионы кобальта, соединение которого образует темно-коричневое пятно, ионы никеля - темно-фиолетовое пятно. В присутствии ионов серебра (I) и ртути (I, II) цвет пятен - черный или коричневый и мешают при больших концентрациях. В присутствии больших количеств ионов аммония чувствительность реакции снижается.

Реактивы

1 Рубеановодородная кислота, 1%-ный раствор в этаноле (свежеприготовленный);

2 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25%-ный раствор.

Но даже при относительно больших количествах ионов кобальта и никеля можно определить и следовые количества меди, если реакцию проводить на фильтровальной бумаге в присутствии уксусной кислоты. При этом используется капиллярное разделение (фракционное осаждение) [2]:

На фильтровальную бумагу, пропитанную рубеановодородной кислотой, наносят каплю анализируемого раствора, подкисленного уксусной кислотой. Возникают две зоны. В центре пятна, где концентрация уксусной кислоты наибольшая, осаждается только медь и образуется оливково-зеленое (черное) пятно. Никель диффундирует дальше и образует сине-фиолетовое кольцо вокруг центральной зоны. В присутствии кобальта центральная зона бывает окружена кольцом желто-коричневого цвета.

Чувствительность реакции

В присутствии 20 000-кратного количества никеля:

Обнаруживаемый минимум 0,05 мкг Cu^{2+}

Предельное разбавление 1: 1 000 000

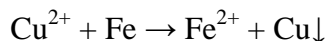
В присутствии 2 000-кратного количества никеля:

Обнаруживаемый минимум	0,25 мкг Cu ²⁺
Предельное разбавление	1: 200 000

6 Металлы

Al, Fe, Zn

Аналитический сигнал - выделение красноватого губчатого налета металлической меди на пластинке металла:

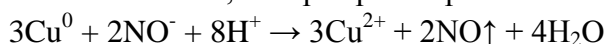


Способ выполнения. *Капельным методом.* Каплю исследуемого раствора, подкисленного серной кислотой, наносят на хорошо очищенную алюминиевую, цинковую или железную пластинку. Через некоторое время на пластинке под каплей образуется красноватое пятно металлической меди.

Чувствительность реакции

Катионы других аналитических групп не мешают.

Мешает присутствие азотной кислоты, которая растворяет металлическую медь:



Поэтому азотную кислоту необходимо предварительно удалять выпариванием раствора. Реакция может быть использована для отделения меди от кадмия: анализируемый раствор подкисляют серной кислотой, нагревают до (60-70)°С, добавляют порошок железа и встряхивают несколько минут. Быстро фильтруют, фильтрат разбавляют водой и немедленно пропускают сероводород для обнаружения кадмия (II). Промедление может вызвать окисление ионов железа (II) до ионов железа (III), которое при действии сероводорода вызывает образование свободной серы:



Осадок серы можно принять за сульфид кадмия.

Реактивы

- 1 Металлические пластинки Al, Fe, Zn;
- 2 H₂SO₄, 2 н. раствор;
- 3 Fe, опилки.

Реакции катионов Cd²⁺

1 Щавелевая кислота, оксалат аммония

H₂C₂O₄, (NH₄)₂C₂O₄

Аналитический сигнал - образование белого осадка CdC₂O₄·3H₂O (pPP=7.8) из нейтральных растворов.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* Нанести каплю нейтрального анализируемого раствора на капельную пластинку и ввести в нее крупинку щавелевой кислоты или оксалата аммония. Осаждаются кристаллы в виде длинных бесцветных призм, крестов и ромбов с косым погасанием и слабым плеохроизмом.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум	0,34 мкг Cd ²⁺
Предельное разбавление	1: 3 000

Мешают ионы меди (II), висмута (I) и цинка (II).

Реактивы

- 1 H₂C₂O₄·3H₂O, кристаллическая;
- 2 (NH₄)₂C₂O₄, кристаллическая.

2 Тетрароданомеркурат аммония



Аналитический сигнал - образование белого осадка $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ из нейтральных или слабокислых растворов.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* На капельную пластинку наносят по капле растворов соли кадмия(II) и реагента. Выпадают бесцветные призмы, квадраты.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 1 мкг Cd^{2+}

Предельное разбавление 1: 1 000

В присутствии солей кобальта (II), железа(II), железа(III) или цинка(II), образуются сметанные кристаллы. Поэтому меняется форма кристаллов и их цвет даже в присутствии очень малых примесей посторонних ионов.

Реактивы

1 $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, 1 н. раствор.

3 Дифенилкарбазид



Аналитический сигнал - образование адсорбционного комплексного соединения сине-фиолетового цвета в аммиачном растворе.

Способ выполнения. *На фильтровальной бумаге.* Фильтровальную бумагу пропитывают раствором реагента и высушивают. Затем в центр бумаги помещают каплю анализируемого раствора и держат над открытой склянкой с аммиаком в течение двух минут. Образуется сине-фиолетовое пятно.

Чувствительность реакции

Небольшие количества ионов ртути (I), свинца (II) и висмута (III) не мешают. Если реакцию проводят в присутствии ионов меди (II), то раствор реагента предварительно нужно насытить роданидом калия и прибавить кристаллический йодид калия.

Реактивы

1 Дифенилкарбазид, 1%-ный раствор в 96 %-ном спирте;

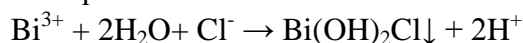
2 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25 %-ный раствор.

Реакции ионов Bi^{3+}

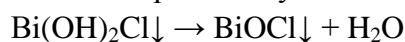
1 Вода (реакция гидролиза)



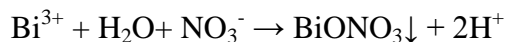
Аналитический сигнал - при разбавлении водой растворов солей висмута образование белого осадка основной соли висмута (III), растворимой в кислотах. Количество добавляемой воды зависит от кислотности раствора:



Эта соль неустойчива и переходит в хлорид висмутила:



При разбавлении растворов BiCl_3 висмут практически полностью осаждается, в виде BiOCl ($\text{pPP}=8,85$), особенно в присутствии NH_4Cl . Аналогично идет реакция гидролиза нитрата висмута (III):



и далее



Нитрат висмутила более растворим в воде, чем хлорид.

Способ выполнения. В микропробирке. К (2-3) каплям раствора соли висмута (III) добавляют (5-10) капель воды.

Чувствительность реакции

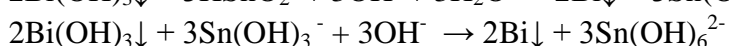
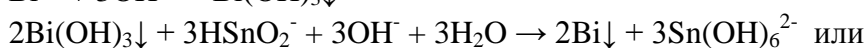
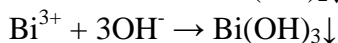
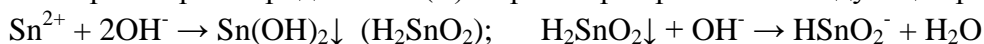
Предельное разбавление 1: 10 000

Мешают катионы сурьмы, олова, железа (III).

2 Хлорид олова (II) (щелочной раствор)

SnCl₂+KOH

Аналитический сигнал - образование черного осадка металлического висмута из щелочного раствора хлорида олова (II). В растворе протекают следующие реакции:



$$E^0 (\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}/(\text{HSnO}_2^-, \text{OH}^-)) = -0,93 \text{ В}$$

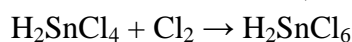
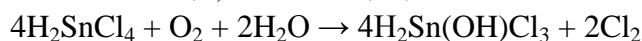
$$E^0 (\text{BiO}^+/\text{Bi}\downarrow) = 0,32 \text{ В}$$

Способ выполнения. а) В микропробирке (на холоду). К 2 каплям раствора хлорида олова (II) добавляют (8-10) капель раствора щелочи до растворения осадка гидроксида олова (II) с образованием станнита. К полученному щелочному раствору добавляют каплю раствора соли висмута (III).

Эту реакцию применяют как поверочную после отделения ионов висмута (III) действием аммиака и после растворения осадка в соляной кислоте.

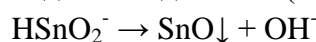
При проведении реакции необходимо выполнение следующих условий:

1 Необходимо применять свежеприготовленный раствор хлорида олова (II), так как при хранении происходит окисление олова (II) до олова (IV):



2 Исследуемый раствор должен содержать только катионы висмута (III).

3 Реакцию необходимо проводить на холоду, поскольку при нагревании станнит может разложиться с образованием черного осадка оксида олова (II):



б) На капельной пластинке. В углубление капельной пластинки помещают каплю анализируемого раствора соли висмута, добавляют 3 капли раствора щелочи и одну микрокаплю раствора хлорида олова (II).

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 20 000

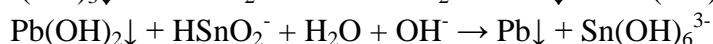
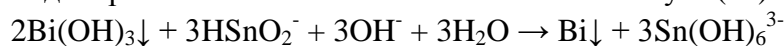
Мешают ионы Ag⁺, Hg²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺. Не мешают в предельном соотношении 100:1 катионы элементов Cu, Pb, Cd, Sb, Mo, W, V.

Реактивы

1 NaOH (KOH), 2 н. раствор;

2 SnCl₂, 5%-ный раствор в 2,5 н. HCl.

в) На капельной пластинке. Восстановление щелочным раствором олова (II) катионов свинца (II) ускоряется одновременным восстановлением следов висмута (III):



Восстановление свинца происходит очень медленно, осадок становится видимым спустя ~ 15 минут. В присутствии даже следовых количеств ионов висмута, которые сами по себе не дают видимого осадка металлического висмута, реакция восстановления свинца протекает мгновенно.

На капельную пластинку помещают последовательно по 1 капле растворов солей свинца, висмута, 3 капли раствора щелочи и микрокаплю раствора хлорида олова (II).

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,01 мкг Bi^{3+}

Предельное разбавление 1: 5 000 000

Мешают ионы Ag^+ и Hg^{2+} , рекомендуется холостой опыт.

Реактивы

1 NaOH (KOH), 2 н. раствор;

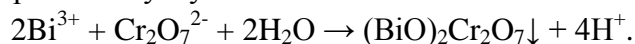
2 SnCl_2 , 5%-ный раствор в 2.5 и. HCl;

3 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$, 1%-ный раствор.

3 Дихромат калия



Аналитический сигнал - образование желтого осадка $(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, нерастворимого в щелочах и аммиаке, растворимого в уксусной кислоте:



Способ выполнения. В микропробирке или на капельной пластинке. К 1 капле анализируемого раствора соли висмута (III) добавляют каплю раствора дихромата калия.

Чувствительность реакции

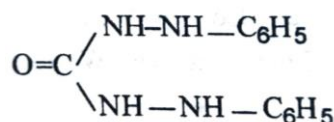
Мешают катионы Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} .

Реактивы

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,5 н. раствор.

Реакции ионов Hg^{2+}

1 Дифенилкарбазон



Аналитический сигнал - образование сине-фиолетового осадка комплексной соли ртути (II), растворимого в органических растворителях – бензоле, толуоле.

Способ выполнения. В микропробирке. К (1-2) каплям анализируемого раствора соли ртути (II) добавить по несколько капель раствора дифенилкарбазида и толуола (бензола). Смесь перемешать.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум (0,1-0,2) мкг Hg^{2+}

Предельное разбавление 1: 500 000 (250 000)

Реакция специфична, поскольку соединение ртути (I) нерастворимо в органическом растворителе.

Реактивы

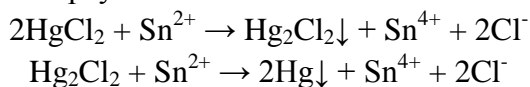
Дифенилкарбазид, 1%-ный спиртовой раствор;

2 Реакции восстановления

2а Хлорид олова (II)

SnCl₂

Аналитический сигнал - образование белого осадка хлорида ртути (I), переходящего в темн-серый осадок металлической ртути:



Реакцию проводят в присутствии анилина (проф. Н.А.Тананаев) для создания необходимого слабощелочного значения pH раствора. При этом подавляется аналогичная реакция катионов Sb (III) и Ag (I).

Способ выполнения. *На фильтровальной бумаге.* На бумагу помещают каплю раствора ртути (II), затем каплю раствора хлорида олова (II) и каплю анилина, образуется темное пятно металлической ртути.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 2 000

В присутствии ионов меди (II) на периферии черного пятна ртути появляется коричневая окраска. Ионы железа образуют пятно оранжевого цвета и мешают только в большой концентрации; в присутствии молибдена пятно окрашивается в сине-зеленый цвет.

Катионы элементов Ag, Cu, Bi, Cd, Sb, Sn, W, V не мешают при предельном соотношении 100:1.

Реактивы

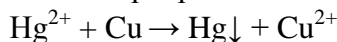
1 SnCl₂, 5%-ный раствор в 10%-ной HCl;

2 Анилин.

2б Медь металлическая

Cu

Аналитический сигнал - образование серебристого пятна металлической ртути:



Способ выполнения. *На медной пластинке.* На пластинку наносят (1-2) капли анализируемого раствора, которые убирают фильтровальной бумагой через некоторое время. На поверхности пластинки остается темно-серое пятно, при протирании фильтровальной бумагой оно становится серебристо-белым, а при нагревании ртуть испаряется и пятно исчезает (тяга!)

Чувствительность реакции

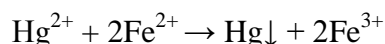
Высокая.

Проведению реакции мешают катионы ртути (I).

2в Сульфат железа (II)

FeSO₄

Аналитический сигнал - образование серого мелкодисперсного осадка металлической ртути:



Способ выполнения. *В микропробирке.* К капле анализируемого раствора добавляют (1-2) капли раствора соли железа (II).

Чувствительность реакции

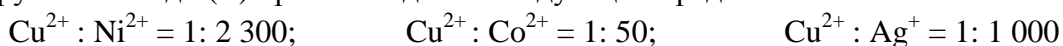
Проведению реакции мешают катионы ртути (I), дающие аналогичный аналитический сигнал.

Дробное обнаружение ионов меди и кадмия

(2-3) капли исследуемого раствора помещают на предметное стекло, добавляют избыток аммиака и фильтруют.

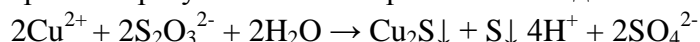
1 *Обнаружение ионов меди (II)* а) Каплю фильтрата подкисляют уксусной кислотой, вводят каплю 20%-ного раствора соли кадмия (II) и каплю раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. При наличии в исследуемом растворе ионов меди (II) выпадают фиолетовые смешанные кристаллы.

Присутствие ионов никеля (II), цинка (II), кобальта (II), серебра (I) не мешает обнаружению меди (II) при соблюдении следующих предельных соотношениях:



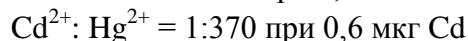
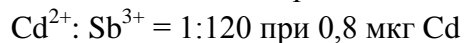
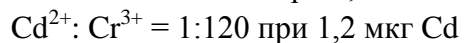
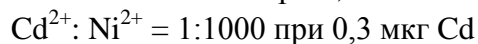
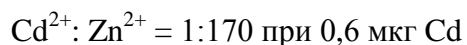
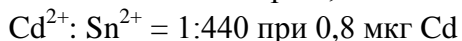
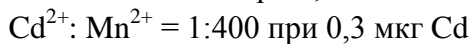
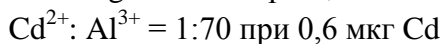
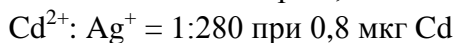
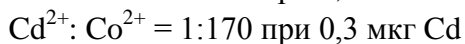
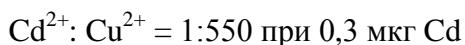
при содержании в растворе аналита ионов меди (II) 4; 10; 5 мкг, соответственно.

б) К подкисленному анализируемому раствору добавить (2-3) капли раствора тиосульфата натрия и нагреть. Образуется темно-коричневый осадок:



Ионы кадмия (II) остаются в растворе, поскольку в кислой среде не образуется осадок сульфида при действии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Реакцию можно использовать для отделения Cu^{2+} от Cd^{2+} .

2 *Обнаружение ионов кадмия (II)*. Каплю аммиачного фильтрата выпаривают и прокаливают для удаления следов ртути. Остаток растворяют в капле воды и добавляют каплю насыщенного раствора бруцина в разбавленной серной кислоте, а затем каплю 5%-ного раствора бромида калия. Образуется белый осадок. Под микроскопом наблюдается следующее: мелкие крупинчатые кристаллы, которые образуются вначале, перекристаллизуются и образуют быстро растущие розетки из игл. При стоянии эти розетки превращаются в розетки из ромбов и параллелограммов. Реакция удаётся при следующих предельных отношениях:



Реактивы

1 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3%-ный водный раствор;

2 $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, 0,5 н. раствор;

3 Бруцин, насыщенный раствор в 1,0 н. растворе H_2SO_4 ;

4 KBr , 5%-ный раствор;

5 HAc , 2 н. раствор.

Таблица 16 Общие реакции ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+}

Реагент	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Bi^{3+}	Hg^{2+}
H_2S, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Черный аморфный осадок CuS , нерастворимый в сульфидах NH_4^+ , Na^+ , разбавленных HCl , H_2SO_4 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, растворим в HNO_3 - особенно в присутствии нитритов	Желтый аморфный осадок CdS , нерастворимый в сульфидах и полисульфидах NH_4^+ , Na^+ , в HCl , H_2SO_4 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HNO_3 .	Темно-бурый аморфный осадок Bi_2S_3 , нерастворимый в сульфидах и полисульфидах NH_4^+ , Na^+ , в HCl , H_2SO_4 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, растворим в разбавленной HNO_3	Черный аморфный осадок HgS , нерастворимый в разбавленной HCl , HNO_3 , растворим в Na_2S (в присутствии OH^-), в концентрированных HNO_3 , HCl (в присутствии KJ или H_2O_2)
NaOH, KOH	Голубой аморфный осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$, растворимый в минеральных кислотах, в концентрированных растворах щелочей, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Белый аморфный осадок $\text{Cd}(\text{OH})_2$, растворимый в минеральных кислотах, в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Нерастворим в щелочах	Белый аморфный осадок $\text{Bi}(\text{OH})_3$, растворимый в минеральных кислотах, в концентрированных растворах щелочей, не растворим в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Желтый аморфный осадок HgO или красные осадки HgOCl_2 ; Hg_3OCl_2 , растворимые в минеральных кислотах, нерастворимы в растворах щелочей, в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Зеленовато-голубой осадок $[\text{Cu}(\text{OH})_2]\text{SO}_4$ основной соли, растворимый в избытке реактива	Белый осадок $\text{Cd}(\text{OH})_2$, растворимый в избытке реагента с образованием бесцветного аммиаката $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Белый осадок основной соли BiONO_3 , нерастворимый в избытке реагента, растворим в минеральных кислотах и щелочах	Образование осадков комплексных солей различного состава в зависимости от исходной соли ртути(II), нерастворимы в избытке реагента и щелочах, растворимы в минеральных кислотах и хлориде NH_4^+
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3, KCO_3	Зеленовато-голубой осадок основного карбоната. Легко растворим в минеральных кислотах, в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и солях NH_4^+	Белый осадок основного карбоната, растворимый в разбавленных кислотах и в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Белый осадок основного карбоната, растворимый в минеральных кислотах	Красно-бурый осадок основного карбоната, растворимый в минеральных кислотах Из $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - белый осадок
KJ	Осадок цвета слоновой кости, состоящий из смеси CuJ и J_2	-	Черный осадок BiJ_3 , растворимый в избытке реагента	Красный осадок HgJ_2 растворимый в избытке реагента

Таблица 17 Частные реакции ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+}

Реагент	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	K_2CrO_4	KCNS	$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	Дитиооксамид	Al, Fe, Zn
Cu^{2+}	Красно-бурый аморфный осадок $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ осадок растворимый в щелочах и в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; нерастворим в разбавленных кислотах	Красно-бурый осадок растворимый в CuCrO_4 , уксусной кислоте	Черный осадок CuCNS_2	Оливково-зеленый осадок $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	Зеленое комплексное соединение $\text{CuC}_2\text{S}_2(\text{NH}_2)_2$	Красная губка металлической меди на поверхности металла

Реагент	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	Дифенилкарбазид
Cd^{2+}	Белый осадок $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, растворимый в минеральных кислотах, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Осадок $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, растворимый в минеральных кисло	Образование сине-фиолетового соединения

Реагент	H_2O	K_2SnO_2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Bi^{3+}	Белый осадок основной соли висмута, растворимой в минеральных кислотах	Черный осадок металлического висмута	Желтый осадок $(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, растворимый в уксус. ной кислоте; нерастворимый в щелочах и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Реагент	Дифенилкарбазид	Реакции восстановления		
		$\text{SnCl}_2 + \text{анилин}$	Cu , метал.	FeSO_4
Hg^{2+}	Сине-фиолетовое комплексное соединение	Белый осадок Hg_2Cl_2 , переходящий в серый осадок металлической Hg^0	Сербристое пятно металлической Hg^0	Серый осадок металлической Hg^0

Вопросы для самопроверки

1 Какая из реакций обнаружения ионов меди (II) является более чувствительной: с аммиаком или с гексацианоферратом (II) калия? Каковы признаки этих реакций? Какие условия необходимо создать для проведения реакции с желтой кровяной солью?

2 Напишите уравнение реакции растворения сульфида меди (II) в азотной кислоте. Каковы признаки этой реакции?

3 Предложите способы разрушения аммиаката меди (не менее трех).

4 Нормальные электродные потенциалы восстановления катиона до свободного металла для алюминия (III), цинка (II), железа (II), кадмия (II) и меди (II) соответственно равны; -1,66; -0,76; -0,44, -0,40, +0,34 В. Почему из сернокислого раствора, содержащего ионы кадмия и меди, действием металлического алюминия, железа и цинка в свободном виде

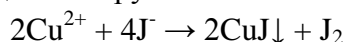
выделяется только медь? Можно ли таким способом отделить ионы кадмия (II) от ионов меди (II) в азотнокислом растворе? Можно ли отделить их от других металлов?

5 Почему, действуя сероводородом на цианистые комплексные соединения кадмия и меди, в осадке получают сульфид кадмия, но не сульфид меди?

6 Какие операции необходимо проделать с катионами подгруппы меди, чтобы отделить ее от ионов сурьмы и олова?

7 В ходе анализа ионы кадмия оказались в растворе вместе с ионами меди в виде аммиакатов. Какие методы разделения и обнаружения каждого из них можно предложить?

8 Объясните направление реакции обнаружения ионов меди (II):



9 Ионы железа (III), как и меди (II), окисляют I^- до I_2 . Как различить эти ионы по реакции с йодидом?

10 Охарактеризуйте микрокристаллоскопию меди (II).

11 Осадки хроматов меди (II) и серебра (I) похожи по цвету. Их можно различить по растворимости в уксусной кислоте. Сравнением ПР (рПР) сделайте вывод о возможности раздельного осаждения ионов серебра и меди хроматом.

12 Произведение растворимости сульфида меди (II) равно $6,3 \cdot 10^{-36}$. При какой кислотности раствора растворимость данной соли может быть достигнута величины 10^{-6}M ?

13 Присутствие ионов меди (II) мешает обнаружению ионов никеля (II) диметилглиоксимом и алюминия - ализарином. Почему? Какими методами можно отделить или замаскировать ионы меди перед проведением реакции на ионы никеля или алюминия?

14 Ввиду более низкой растворимости сульфида меди (II) по сравнению с сульфидом кадмия (II) в присутствии ионов меди не удастся получить желтый осадок сульфида кадмия при пропускании через анализируемый раствор сероводорода. Какими способами можно устранить мешающее влияние ионов меди (II)?

15 Как предотвратить выделение на активном металле кадмия вместе с медью?

16 Какие реакции обнаружения ионов меди (II) в растворе являются реакциями комплексообразования?

17 Какие из реакций обнаружения ионов меди (II) в растворе являются реакциями осаждения?

18 Что образуется при гидролизе хлорида висмута (III)? Почему нитрат висмута (III) гидролизуется в меньшей степени, чем хлорид, хотя обе соли растворимы? Каким образом можно повысить чувствительность реакции гидролиза при обнаружения висмута в азотнокислом растворе?

19 Наиболее характерными реакциями обнаружения ионов свинца (II) являются реакции с хроматом (дихроматом) и йодидом калия. Можно ли в присутствии ионов висмута обнаружить свинец этими реакциями?

20 Как в ходе систематического анализа можно разделить ионы свинца и висмута?

21 Почему, обнаруживая ионы висмута действием станнита, необходимо вести реакцию на холоду?

22 Можно ли обнаружить ионы висмута действием станнита калия, не удалив предварительно катионы ртути, катионы свинца?

23 При добавлении KJ к раствору соли висмута (III) сначала образуется черный осадок йодида висмута, который затем растворится с образованием оранжевого раствора комплекса $[\text{BiJ}_4]^-$. При добавлении воды к этому раствору снова появляется черный осадок йодида

висмута. Зная, что $lg\beta$ для $[BiJ_4]^-$ равен 15, оцените растворимость йодида висмута. Если количество воды, добавляемой к йодидному комплексу, увеличить, то вместо черного выпадает оранжевый осадок. Что это за осадок? Какая реакция происходит при этом?

24 С дихроматом калия ионы висмута (III) образуют желтый осадок, сходный с хроматами бария и свинца. Как различить эти осадки?

25 Можно ли восстановить ионы висмута (III) (Bi^{3+} , BiO^+ , $BiOCl$) солянокислым раствором олова (II)?

26 Охарактеризуйте микрокристаллоскопию висмута (III).

27 Объясните химизм реакции обнаружения ионов висмута (III) станнитом калия в присутствии ацетата свинца.

28 В каких вариантах реагент $K[PbJ_3]$ может быть использован при обнаружении висмута (III)?

29 Что общего и чем различаются реакции кадмия (II), меди (II) и цинка (II) со щелочами и аммиаком?

30 Охарактеризуйте дифенилкарбазид как фотометрический реагент на кадмий. В какой среде проводится реакция ионов кадмия (II) с дифенилкарбазидом? С какими другими катионами этот реагент также образует окрашенные соединения?

31 Охарактеризуйте тетраданомеркурат аммония как аналитический реагент для капельных и микрокристаллоскопических реакций. Какие катионы образуют с данным реагентом характерные кристаллы? Какие пары катионов способны к образованию с ним смешанных кристаллов?

32 Какой из перечисленных реагентов: сульфиды, дифенилкарбазид, тетраданомеркурат аммония, оксалат - наиболее специфичен для обнаружения ионов кадмия (II)?

33 Какого цвета получается осадок при взаимодействии ионов ртути (II) с йодидом калия, с хроматом калия, с аммиаком?

34 Почему пластинки меди, цинка, железа, опущенные в раствор ртутной соли, покрываются серым налетом, который после высушивания и растирания принимает серебряную окраску?

35 Напишите уравнение реакции растворения сульфида ртути (II) в царской водке.

36 В солянокислом растворе в равных концентрациях содержатся ионы меди (II) и ртути (II). Какой сульфид начнет выпадать первым, и почему, если через этот раствор пропускать сероводород?

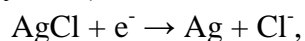
37 Как проводится обнаружение ионов ртути (II) реакцией Несслера?

38 Почему из раствора, содержащего ионы ртути (II) и KJ , при действии едкой щелочью не выпадает осадок оксида ртути?

39 Почему в осадке свинца, полученного его осаждением серной кислотой, может оказаться ртуть и в виде какого соединения?

40 Какими способами можно перевести в раствор сульфид ртути (II)?

41 Как влияет кислотность раствора на восстановление ионов ртути (II) действием хлорида олова (II)? Ответ обоснуйте значениями редокс-потенциалов. Можно ли этой реакцией отличить ионы ртути (I) и ртути (II)? Зная, что $E^0=0,22$ В для



сделайте вывод о поведении ионов серебра (I) при одновременном его присутствии в растворе с ионами ртути. Как отрегулировать кислотность раствора для избирательного восстановления оловом (II) только ионов ртути, но не серебра?

42 Какими восстановителями можно выделить из раствора металлическую ртуть?

43 В каких вариантах можно проводить реакцию обнаружения ионов ртути (II) в виде оранжевого осадка йодида ртути (II)?

44 Реакция ионов ртути (II) с хроматом (дихроматом) не обладает высокой чувствительностью и специфичностью. Как ее можно повысить?

45 Опишите особенности взаимодействия ионов ртути (II) и (I) с водным аммиаком.

46 Назовите окрашенные осадки, образуемые ионом ртути (I)?

47 Реакцией с дифенилкарбазидом можно обнаружить 1 мкг ионов ртути (II). Какие факторы снижают чувствительность данной реакции? Какие катионы мешают этой реакции?

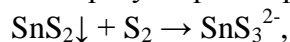
48 Опишите микрорекристаллоскопическую реакцию обнаружения ионов ртути (II).

4.2.2.2 Катионы сульфидов, образующих растворимые в воде тиосоли IVб аналитическая группа Sn (II,IV), Sb (III, V), As (III, V)

К данной аналитической группе катионов относятся ионы олова (II, IV), сурьмы (III, V) и мышьяка (III, V), которые осаждаются сероводородом в кислой среде (pH~0.5). Сульфиды этих катионов растворяются в щелочах и в полисульфиде аммония. Олово, мышьяк и сурьма расположены в главных подгруппах IV и V групп Периодической системы. Катионы As (III, V), Sb (III), Sn (IV), обладающие многоэлектронным внешним слоем (18 и 18 + 2), являются сильными поляризаторами и в то же время легко поляризуются сами. При взаимодействии подобных катионов с легко деформируемыми электронными оболочками сульфид-ионов происходит сильная поляризация обоих ионов и значительная деформация их внешних электронных оболочек. В соответствии с этим все катионы, обладающие внешней электронной структурой 18 или (18+2), как правило, образуют сульфиды с очень малыми значениями констант растворимости и потому принадлежат к одной аналитической группе.

Несколько обособленно в этой группе стоит катион олова (II), сульфид которого нерастворим в щелочах, сульфиде натрия и сульфиде аммония, он растворим только в полисульфиде аммония, поскольку SnS при этом окисляется до Sn(IV).

Сульфиды катионов этой подгруппы образуют растворимые в воде тиосоли, например:



то есть они представляют собой соли соответствующих тиокислот.

Сульфиды носят ярко выраженный кислотный характер, особенно у элементов в высших степенях окисления – As₂S₅, Sb₂S₅, SnS₂. Сульфид олова (II) является основным, поэтому тиосолей не образует.

Соли катионов этой группы в водных растворах сильно гидролизваны. Для соединений мышьяка характерна склонность к окислительно-восстановительным реакциям.

Другой особенностью катионов данной подгруппы является то, что в водных растворах они образуют главным образом анионы, тем не менее реакции обнаружения их рассматривают вместе с другими катионами.

Примечание Поскольку все соединения мышьяка являются высоко токсичными, то при выполнении лабораторного практикума студентам не предлагается работа с ними. В связи с этим в данном пособии реакции ионов мышьяка (III, V) не приводятся.

Общегрупповые реакции

1 Сероводород

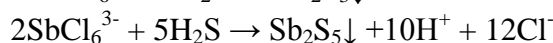
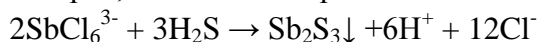
или сульфид натрия

H₂S

Na₂S

Аналитические сигналы - образование цветных аморфных осадков.

Sb (III, V) - образование аморфных оранжево-красных осадков сульфидов сурьмы в сильноокислых (6 М по HCl) растворах, способных переходить в коллоидное состояние:

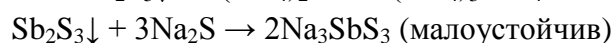
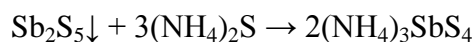


При осаждении сульфида сурьмы (V) сероводород действует частично и как восстановитель, поэтому одновременно образуется свободная сера и сульфид сурьмы (III):

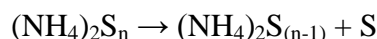


Сульфиды сурьмы легко растворяются в концентрированной соляной кислоте, в разбавленной - при кипячении. При нагревании с концентрированной азотной кислотой сульфиды Sb₂S₃ и Sb₂S₅ образуют белый осадок нерастворимой метасурьмяной кислоты HSbO₃.

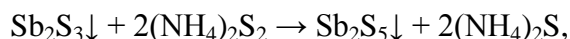
Осадки сульфидов сурьмы растворяются при нагревании в сульфидах натрия и аммония (бесцветном), образуя тиосоли:



Полисульфид аммония (желтый) (NH₄)₂S_n, где n=(2-5), способен отдавать часть своей серы:



Желтый полисульфид аммония взаимодействует с сульфидом сурьмы (V) так же, как и бесцветный сульфид аммония, то есть растворяет его с образованием тиосоли. При действии (NH₄)₂S_n, на сульфид сурьмы (III) происходит присоединение серы к последнему и переход его в высший сульфид



а затем - растворение с образованием тиосоли.

Сульфиды сурьмы (III, V) растворяются в щелочах, образуя тиосоли и тиооксосоли:



В водном растворе аммиака и карбоната аммония сульфиды сурьмы нерастворимы.

Способ выполнения. На часовом стекле. К двум каплям исследуемого раствора сурьмы (III) или (V) добавляют каплю концентрированной соляной кислоты и каплю раствора сульфида натрия.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум

0,25 мкг Sb(III); 0,1 мкг Sb(V)

Мешают ионы висмута (III).

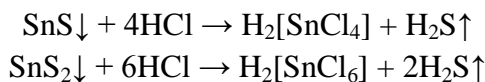
Реактивы

1 Na₂S, 2 н. раствор;

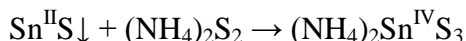
2 HCl, концентрированная.

Sn (II, IV) - образование темно-коричневого SnS и желтого SnS₂ аморфных осадков в солянокислых растворах (pH~0,5), которые способны переходить в коллоидное состояние.

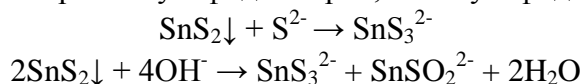
Эти сульфиды нерастворимы в растворах аммиака и карбоната аммония; при нагревании растворяются в концентрированной HCl:



Концентрированная азотная кислота окисляет оба сульфида и переводит их в нерастворимую в воде β-оловянную кислоту $[\text{H}_2\text{SnO}_3]_5$. Сульфид олова (II) имеет основной характер, нерастворим в щелочах и сульфидах натрия и аммония, но хорошо растворяется полисульфидом аммония:



Сульфид олова (IV) растворим в сульфиде натрия, полисульфиде аммония и в щелочах:



При действии соляной кислотой на раствор, содержащий тио- и тиооксосоли, вновь выделяется осадок SbS_2 .

Способ проведения. В микропробирке. К (2-3) каплям анализируемого раствора олова (II, IV), подкисленного соляной кислотой (pH~0.5), добавляют (2-3) капли сульфида натрия.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 1,5 мкг Sn

Мешают определению ионы сурьмы, меди, висмута, кадмия.

Реактивы

- 1 Na_2S , 2 н. раствор;
- 2 HCl, концентрированная.

Применение в анализе

Можно воспользоваться следующими способами отделения и обнаружения сурьмы из раствора смеси катионов всех аналитических групп.

1 К анализируемому раствору добавляют равный объем разбавленного раствора HNO_3 , затем разбавляют полученный раствор (2-4)-кратным объемом воды. В осадок выпадает только гидроксид сурьмы. Осадок отфильтровывают, промывают разбавленным (0,5-1,0) М раствором азотной кислоты и на фильтре «окуривают» сероводородом или обливают раствором H_2S . В присутствии сурьмы осадок покрывается оранжево-красным налетом.

2 К анализируемому раствору приливают раствор гидроксида (карбоната) щелочного металла. Образовавшийся осадок гидроксидов (карбонатов) отфильтровывают и несколько раз обрабатывают разбавленным раствором азотной кислоты. При этом на фильтре остается осадок только гидроксида сурьмы, который «окуривают» сероводородом или обрабатывают раствором H_2S .

Реакция образования сульфидов олова и сурьмы в кислом растворе служит для отделения катионов этой группы совместно с катионами подгруппы меди от всех остальных катионов. Для полноты осаждения необходимо выполнение следующих условий:

- осаждение сульфидов возможно только из сильноокислых растворов;
- для придания кислой реакции удобнее всего применять соляную кислоту;
- сероводород необходимо пропускать медленно через раствор, нагретый до 70°C .

После проведения реакции осаждения осадок сульфидов хорошо промывают сероводородной водой, которая должна быть подкислена небольшим количеством 2 н. раствора соляной кислоты.

Отделение катионов олова и сурьмы от ионов подгруппы меди основано на растворимости сульфидов Sn (II, IV) и Sb (III, V) в полисульфиде аммония, в то время как CuS, CdS и Bi₂S₃ (Bi₂S₅) в нем нерастворимы.

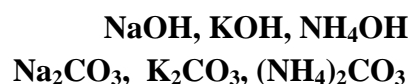
Данную операцию проводят следующим образом:

- осадок сульфидов переносят в фарфоровую чашку, обрабатывают желтым раствором полисульфида аммония при нагревании до 60 °С и перемешивании. Затем осадку дают отстояться, раствор сливают через фильтр, а операцию повторяют еще не менее двух раз для полного растворения сульфидов олова (II). Все порции раствора сливают вместе, в осадке остаются сульфиды подгруппы меди;

- раствор разбавляют водой и разбавленным раствором соляной кислоты до кислой реакции. Тиосоли при этом разрушаются, в осадок выпадают сульфиды олова, сурьмы и сера. Реакцию лучше всего вести при нагревании. Осадок сульфидов хлопьевидный, всегда окрашен в оранжево-красный цвет. Если осадок окрашен в молочно-белый цвет, то это служит признаком отсутствия обнаруживаемых катионов, поскольку в осадке находится только сера;

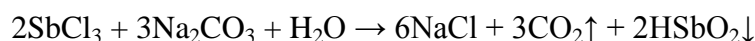
- сульфиды олова и сурьмы растворяют в концентрированной соляной кислоте и проводят поверочные реакции.

2 Щелочные реактивы

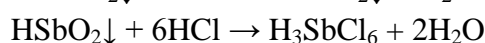
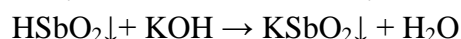
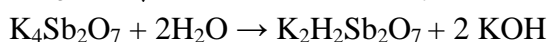
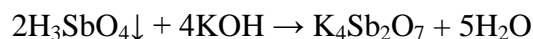


Аналитические сигналы - образование белых аморфных осадков.

Sb (III, V) - образование белых аморфных осадков метасурьмянистой HSbO₂ и ортосурьмянистой H₃SbO₄ кислот:



Осадки растворимы в HCl и в избытке щелочей:

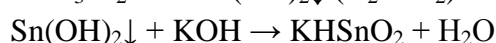


Способ выполнения. В микропробирке. К анализируемому раствору сурьмы (III, V) добавляют равный объем щелочного реактива.

Чувствительность реакции

Проведению реакции мешают все катионы кроме ионов щелочных металлов и аммония.

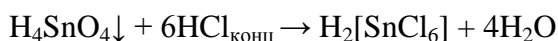
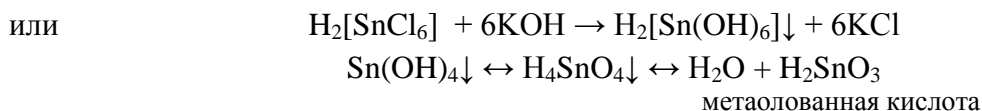
Sn (II, IV) - образование белых аморфных осадков гидроксидов олова, растворимых в HCl и щелочах:



или



ортооловянная кислота



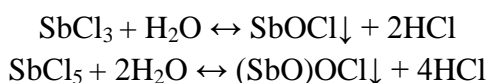
Способ проведения и чувствительность реакции – аналогичны реакции на ионы сурьмы.

3 Гидролиз

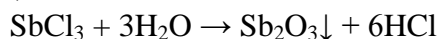
H₂O

Аналитические сигналы - образование белых аморфных осадков.

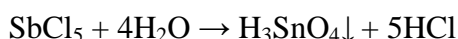
Sb (III, V) - образование белых осадков основных солей, которые включают группу антимонила SbO:



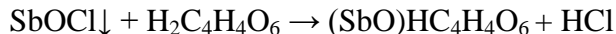
Свежеосажденные осадки основных солей растворимы в кислотах. При дальнейшем разбавлении водой раствора SbCl_3 наблюдается образование $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ или $(\text{SbO})_4\text{OCl}_2$ или $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SbOCl}$ – «альгаротового порошка». При кипячении с очень большим количеством воды образуется оксид Sb_2O_3 или $(\text{SbO})_2\text{O}$



При кипячении сильно разбавленных растворов SbCl_5 образуется сурьмяная кислота H_3SnO_4 ($\text{SbO}(\text{OH})_3$):



Важнейшее свойство антимонатных соединений - растворение в винной кислоте (отличие от основных солей висмута):



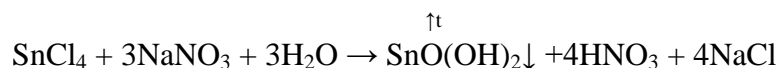
Реакция гидролиза используется как поверочная, а иногда и как предварительная реакция на ионы сурьмы. Реакцию лучше всего проводить из слабокислых растворов.

Способ выполнения. В микропробирке. К раствору содержащему ионы сурьмы, добавляют равный объем разбавленного раствора HNO_3 и (2-3)-х кратный объем воды.

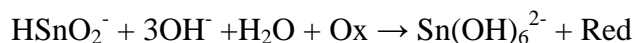
Чувствительность реакции

В солянокислых растворах соли висмута (III) подвергаются гидролизу одновременно с солями сурьмы.

Sn (II, IV) - образование белых осадков основных солей. Гидролиз солей олова (IV) наиболее полно протекает при нагревании в присутствии сульфатов или нитратов:



Осадки легко растворяются в растворах кислот и щелочей с образованием станнитов или станнатов. Станниты являются сильными восстановителями и легко окисляются до станнатов:



(описание реакции см. ниже в разделе частных реакций олова)

4 Окрашивание бесцветного пламени и перлов буры

Аналитические сигналы:

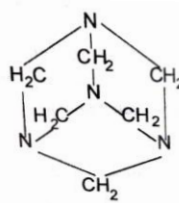
- Соли сурьмы - окрашивание пламени в бледно-голубой цвет;
- Соли олова - пламя не окрашивают;

- Соли сурьмы - перлы буры окрашиваются в серый цвет вследствие выделения свободного металла;
- Соли олова - перл буры, предварительно окрашенный небольшим количеством меди в голубоватый цвет, становится рубиново-красным. Реакция очень чувствительна.

Частные реакции

Реакции ионов сурьмы (III)

1 Уротропин (гексаметиленetetрамин)



Аналитический сигнал – образование белого характерного кристаллического осадка.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* К капле исследуемого раствора соли сурьмы (III) в разбавленной HCl добавляют кристалл уротропина или каплю раствора уротропина. Под микроскопом наблюдают образование крупных прямоугольников, часто с фигурами травления, октаэдры и др.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,4 мкг Sb (III)
Предельное разбавление 1: 5 000

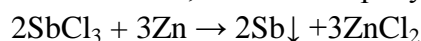
Реактивы

Уротропин 15%-ный водный раствор или кристаллический.

2 Металлы

Mg, Al, Zn, Sn, Fe

Аналитический сигнал - образование бархатисто-черного губчатого осадка металлической сурьмы на поверхности металла, стоящего в ряду напряжений до сурьмы:



Избирательность реакции повышается при проведении ее на металлическом олове. Выделяющаяся сурьма нерастворима в горячей концентрированной хлористоводородной кислоте, но растворима в азотной.

Способ выполнения. *На металлической пластинке.* На хорошо очищенную наждачной бумагой металлическую пластинку наносится капля подкисленного HCl анализируемого раствора сурьмы. Реакция протекает медленно.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,2 мкг Sb
 Мешают ионы Bi^{3+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} .

Реактивы

Металлы Mg, Al, Zn, Sn, Fe в виде пластинок

3 Фосформолибденовая кислота



Аналитический сигнал - образование раствора молибденовой сини, гетерополисини (смесь различных соединений молибдена).

Способ выполнения. а) На фильтровальной бумаге. Бумагу пропитывают раствором реактива и высушивают. В центр помещают каплю анализируемого раствора Sb(III). Затем бумагу выдерживают в горячих парах воды в течении нескольких минут. Пятно окрашивается в синий цвет.

б) В микропробирке. К 1 см³ анализируемого раствора ионов Sb (III) приливают (0,5-1,0) см³ раствора реактива. Содержимое пробирки слегка нагревают, добавляют органический растворитель, кольцо которого окрашивается в синий цвет.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 100 000

При соотношении 100:1 ионы элементов Au, Se, Te, Mo, W, Tl уменьшают чувствительность реакции. Мешают в больших количествах медь (II) и ванадий (V).

Сильные восстановители, такие как Sn (II), Fe (II) дают аналогичную реакцию.

Реактивы

1 H₃[PMo₁₂O₄] \cdot xH₂O, 5%-ный раствор в воде, свежеприготовленный;

2 Амиловый спирт или изоамиловый спирт.

Реакции ионов сурьмы (V)

1 Йодид калия

КJ

Аналитический сигнал - образование в растворе свободного йода:



Способ выполнения. В микропробирке. К анализируемому раствору сурьмы (V), подкисленному HCl, добавить (2-3) капли йодида калия. Наблюдают побурение раствора.

Чувствительность реакции

Присутствие окислителей и восстановителей мешает проведению реакции. Предел обнаружения сурьмы (V) можно понизить при добавлении хлороформа или сероуглерода. При этом йод растворяется в органическом растворителе и окрашивает его в фиолетовый цвет.

Реактивы

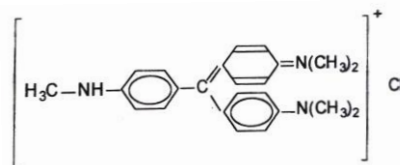
1 КJ, 0.5 н. раствор

2 HCl, 2 н. раствор

3 Хлороформ

4 Сероуглерод

2 Метилловый фиолетовый



Аналитический сигнал - образование тонкой суспензии кристаллов соли, образованной органическим катионом красителя с анионом SbCl₆⁻, в проходящем свете окрашенной в фиолетово-синий цвет.

Если в анализируемом растворе сурьма присутствует в виде Sb^{III}, то ее необходимо окислить до высшей степени окисления раствором KNO₂.

Способ выполнения. Капельным методом на стеклянной пластинке или фильтровальной бумаге. Предварительно в микропробирке к небольшой пробе анализируемого раствора добавляют (1-2)-кратный объем концентрированного раствора HCl

и (2-3) капли раствора KNO_2 . Через 2 минуты для разрушения избытка нитрита добавляют 2 капли раствора мочевины (или раствор кипятят около 2 мин).

После этого каплю полученного раствора помещают на капельную пластинку или фильтровальную бумагу и добавляют к ней (1-2) капли раствора метилового фиолетового. В присутствии ионов сурьмы (V) пятно приобретает фиолетово-синюю окраску. В их отсутствие - желто-зеленую.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 10 000 000

Ни один из катионов не мешает обнаружению сурьмы.

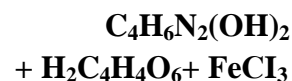
Реактивы

- 1 HCl , концентрированная;
- 2 KNO_2 , (NaNO_2), 1 н. раствор;
- 3 Мочевина, насыщенный раствор;
- 4 Метилвый фиолетовый, 0,06 %-ный водный раствор.

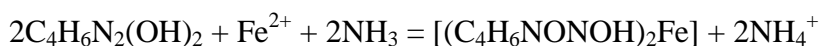
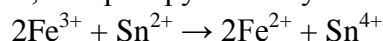
Реакции ионов олова (II, IV)

1 Диметилглиоксим

+винная кислота + хлорид железа (III)



Аналитический сигнал - образование смешанного комплексного соединения ионов железа (II) карминово-красного цвета, экстрагируемого бутанолом:



Способ выполнения. В микропробирке, Если в исследуемом растворе имеются ионы олова (IV), то их восстанавливают до двухвалентного состояния с помощью металлического алюминия и соляной кислоты. Затем раствор олова (II) переносят в микропробирку, добавляют каплю раствора хлорида железа (III), (0,5-1) см^3 раствора винной кислоты, 5 капель диметилглиоксима и около 1 см^3 водного раствора аммиака. Появляется красная окраска комплекса железа (II).

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 10 мкг Sn

Предельное разбавление 1: 1 000 000

Проведению реакции мешают ионы висмута, ванадия, кобальта, никеля, хрома, марганца, меди, молибдена, вольфрама.

Реактивы

- 1 Al, металлический;
- 2 HCl , 2 н. раствор;
- 3 FeCl_3 , 0,5 н. раствор;
- 4 $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, 5 %-ный водный раствор;
- 5 Диметилглиоксим, 1%-ный раствор в этиловом спирте;
- 6 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4 н. раствор.

2 Уротропин (гексаметиленetetрамин)



Аналитический сигнал - образование белого кристаллического осадка $\text{SnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* К капле анализируемого солянокислого раствора олова (II) добавить каплю раствора или кристаллик уротропина. Наблюдают появление кристаллического осадка, состоящего из иголок, собранных в розетки, шестиугольников и октаэдров.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,22 мкг Sn^{2+} ;

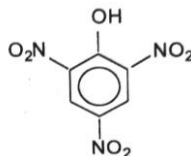
Предельное разбавление 1: 4 500

Проведению реакции мешают ионы висмута (III) и сурьмы (III), образующие аналогичные осадки.

Реактивы

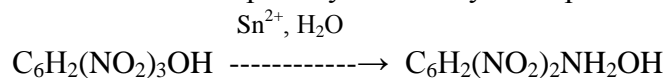
Уротропин, 15%-ный раствор или кристаллический.

3 Пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол)



Аналитический сигнал - образование красно-оранжевого раствора пикраминовой кислоты.

Ионы олова (II) восстанавливают пикриновую кислоту в пикраминовую:



Присутствие лигнина способствует протеканию этой реакции, поэтому лучше использовать не фильтровальную, а газетную бумагу.

Способ выполнения. а) *Капельным методом.* На бумагу наносят каплю пикриновой кислоты, затем - каплю исследуемого раствора олова (II). Для того, чтобы ускорить впитывание растворов, необходимо бумагу слабо нагреть. Наблюдают окрашивание пятна в оранжевый цвет.

б) *В микропробирке.* К 5 каплям исследуемого раствора олова (II) прибавляют каплю пикриновой кислоты и по каплям - раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до выпадения осадка гидроксида олова (II). Раствор нагревают. Наблюдают окрашивание содержимого пробирки в красный цвет.

Чувствительность реакции

Если в растворе присутствуют ионы олова (IV), их необходимо восстановить до ионов Sn (II) в солянокислой среде с помощью стружек магния или алюминия при нагревании.

Проведению реакции мешают ионы серебра и ртути, которые восстанавливаются до металлов, образуя черные осадки.

Реактивы

1 Газетная бумага;

2 Пикриновая кислота;

3 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 н. раствор.

4 Йодид калия

КJ

Аналитический сигнал - образование желтого кристаллического осадка с ионами олова (II, IV)

Способ выполнения. *Под микроскопом.* К капле солянокислого раствора олова (II, IV) добавить кристаллик КJ. Из разбавленных растворов наблюдается выпадение желтых кристаллов, а из концентрированных - зеленых игл, достигающих в длину (5-7) мм. При смачивании водой кристаллы приобретают красно-бурую окраску. Иногда можно наблюдать образование крупных шестиугольников.

Чувствительность реакции

Осадок растворяется в концентрированной соляной кислоте, но нерастворим в концентрированной серной кислоте. Соли сурьмы (III) мешают определению олова.

Реактивы

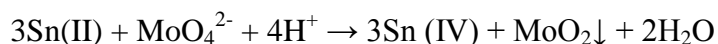
КJ, кристаллический.

5 Молибдат аммония (молибденовая жидкость)

(NH₄)₂MoO₄

Аналитический сигнал - образование соединений Мо (V) синего цвета («молибденовая синь») или MoO₂.

Большой избыток ионов олова (II) восстанавливает при больших концентрациях Мо (VI) до четырехвалентного состояния:



Выпадает темно-синий осадок оксида молибдена (IV).

Если концентрации ионов молибдена (VI) или олова (II) малы, то исследуемый раствор окрашивается в интенсивно-синий цвет, поскольку в этих условиях образуется пятивалентный молибден – «молибденовая синь», Этот раствор очень неустойчив. Окраска сохраняется не более (2-3) минут.

Способ выполнения. *Капельным методом.* На фильтровальную бумагу наносят каплю молибденовой жидкости, на нее каплю исследуемого раствора олова (II). Пятно окрашивается в синий цвет. При малом содержании Sn (II) - зеленое пятно.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 50 000

Очень чувствительная и специфическая реакция на ионы Sn (II). Катионы Sb (III), как и катионы всех других аналитических групп, не мешают.

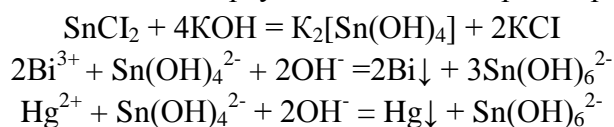
Реактивы

(NH₄)₂MoO₄, 0,5 н. раствор в HNO₃.

6 Соли Bi (III) и Hg (II)

Bi³⁺, Hg²⁺

Аналитический сигнал - образование черного бархатистого осадка металлического висмута или темно-серого - металлической ртути из щелочных растворов солей олова (II):



Способ выполнения. *В микропробирке.* К анализируемому раствору ионов олова (II) добавляют избыток щелочи до растворения осадка Sn(OH)₂ и фильтруют в раствор соли Bi³⁺ или Hg²⁺. Предварительно в солянокислом растворе стружками Al или Mg ионы Sn(IV) восстанавливают до ионов Sn(II). Проведению реакции мешают только ионы Sb(III).

Капельным методом. На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю соли Bi^{3+} или Hg^{2+} , а затем высушивают ее. Помещают на пятно каплю анализируемого раствора олова (IV) (не очень кислого), сверху каплю раствора анилина. Через некоторое время появляется темное пятно металлического Bi или Hg.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 12,5 мкг Sn

Реакцию можно проводить в присутствии всех катионов.

Реактивы

- 1 Al, Mg, металлические;
- 2 NaOH, 2 н. раствор;
- 3 Анилин;
- 4 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 0,5 н. раствор в 0,5 н. растворе HNO_3 ;
- 5 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, 0,5 н. раствор.

Таблица 18 Общегрупповые реакции ионов Sb (III, V) и Sn (II, IV)

Реагент	Sb(III)	Sb(V)	Sn(II)	Sn(IV)
H_2S (Na_2S) в кислом растворе	Оранжевый осадок Sb_2S_3 . Растворим в полисульфиде аммония с образованием тиосоли $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_3$, растворим в концентрированной HCl и не растворим в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Оранжевый осадок Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , S. Растворим в полисульфиде аммония с образованием тиосоли $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, растворим в концентрированной HCl и не растворим в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Бурый осадок SnS. Растворим в полисульфиде аммония с образованием тиосоли $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_2$, который разрушается в кислой среде с образованием осадка SnS ₂ ; растворим в концентрированной HCl и не растворим в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Бурый осадок SnS ₂ . Растворим в полисульфиде аммония с образованием тиосоли $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$, который разрушается в кислой среде с образованием осадка SnS ₂ ; растворим в концентрированной HCl и не растворим в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
NaOH, KOH, NH ₄ OH, Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃	Белый осадок HSbO ₂ , растворим в HCl и KOH	Белый осадок H ₃ SbO ₄ , растворим в HCl и KOH	Белый осадок Sn(OH) ₂ растворимый в HCl и KOH	Белый осадок Sn(OH) ₄ при повышении температуры легко переходит в H ₂ SnO ₃ . Растворимый в HCl и KOH
Уротропии	Белый кристаллический осадок	–	Белый кристаллический осадок	–
Окрашивание бесцветного пламени	Окрашивание в бледно-голубой цвет	Окрашивание в бледно-голубой цвет	Не окрашивает	Не окрашивает
Окрашивание перлов буры	Окрашивание в серый цвет	Окрашивание в серый цвет	В присутствии следов меди становится рубиново-красным	В присутствии следов меди становится рубиново-красным

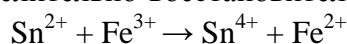
Таблица 19 Частные реакции ионов Sb (III, V) и Sn (II, IV)

Реагент	$H_3[PMo_{12}O_4 \cdot xH_2O]$	Mg, Al, Zn, Fe мет.	КJ	Метилловый фиолетовый
Sb (III)	Образование «молибдененовой сини»	Бархатисто-черный осадок Sb, нерастворимый в концентрированной HCl, растворим в HNO_3	–	–
Sb(V)	–	Бархатисто-черный осадок Sb, нерастворимый в концентрированной HCl, растворим в HNO_3	Выделение свободного йода	Фиолетовый осадок (в проходящем свете) в присутствии мочевины

Реагент	ДМГ+Tart ²⁻ +Fe ³⁺	$H_3[PMo_{12}O_4 \cdot xH_2O]$	Пикриновая кислота	$(NH_4)_2MoO_4$	Соли Bi ³⁺ и Hg ²⁺	КJ
Sn (II, IV)	Смешанный комплекс красного цвета, экстрагируется бутанолом	Образование «молибдененовой сини»	Красный раствор пикраминовой кислоты в присутствии лигнина и Sn(II)	образование «молибдененовой сини» в аммиачном растворе	Черный осадок Bi ⁰ и серый – Hg ⁰	Желтый осадок

Вопросы для самопроверки

- 1 Почему из раствора хлорида олова (II) в воде при стоянии выпадает осадок и каков его состав?
- 2 Чем отличаются внешний эффект и техника проведения реакции обнаружения олова (II) солями ртути (II) и висмута (III)?
- 3 Чем отличается сульфид олова(II) от сульфида олова (IV)?
- 4 Что такое «молибдененовая синь»? Присутствие каких ионов можно обнаружить по ее появлению?
- 5 Какими способами можно превратить олово (II) в олово (IV), олово (IV) в олово (II) ?
- 6 Действием сульфидов на соли олова образуются нерастворимые в воде сульфид олова (II) (черно-бурый) и сульфид олова (IV) (желтый). Действием крепкой азотной кислоты оба они превращаются в белое аморфное вещество. Что это за вещество?
- 7 Какие реакции восстановления характерны для ионов олова (II)? Объясните их возможности, исходя из ОВ-потенциалов олова (II, IV) в кислых и щелочных средах.
- 8 Какие реакции восстановления характерны и для олова (II) и для сурьмы (III)? По каким восстановительным реакциям их можно различить?
- 9 Для восстановления ионов Hg^{2+} до Hg^0 в солянокислом растворе требуется избыток олова (II). Обычно реакция останавливается на образовании Hg_2Cl_2 . В присутствии едкой щелочи (или аммиака, или даже анилина) для восстановления хлорида ртути (II) до металлической ртути требуется ничтожное количество олова (II). Чем это можно объяснить?
- 10 Какими реакциями можно отличить олово (II) от олова (IV)?
- 11 Микрокристаллоскопические реакции на олово (II)?
- 12 Чем отличаются признаки реакции обнаружения олова с помощью молибдененовой жидкости и с помощью фосфомолибдата аммония?
- 13 Обоснуйте направление окислительно-восстановительной реакции:



сравнением стандартных ОВ-потенциалов редокс-пар. Какими цветными реакциями можно зафиксировать переход Fe^{3+} в Fe^{2+} в присутствии ионов олова (II)? Какие ионы могут помешать этой реакции обнаружения олова (II)? Почему?

14 Какие реакции ионов сурьмы (III) и сурьмы (V) аналогичны по внешнему эффекту?

15 какие продукты реакции образуются при обработке осадков сульфидов Sb (III и V) концентрированной соляной кислотой; концентрированной азотной кислотой?

16 Действием едких щелочей или водного аммиака на растворы солей сурьмы (III и V) сначала выделяются белые осадки, которые при действии избытка реагента растворяются. Объясните происходящие явления.

17 Чем можно объяснить тот факт, что препараты сурьмы (III и V) обычно представлены не щелочными солями соответствующих кислот, а хлоридами сурьмы?

18 Характерны ли для ионов сурьмы (III и V) протолитические превращения в водном растворе?

19 Какими веществами можно восстановить катионы сурьмы до металлического состояния? Каков аналитический сигнал этой реакции? Катионы каких металлов дают такую же реакцию?

20 По каким реакциям можно отличить соль сурьмы (III) от соли сурьмы (V)?

21 Опишите характерную микрокристаллоскопическую реакцию на ион сурьмы (III).

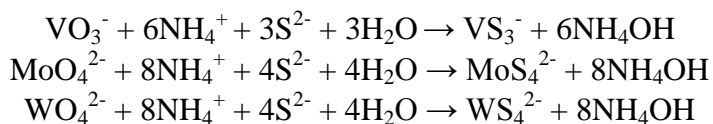
4.2.2.3 Катионы сульфидов, осаждаемые сульфидом аммония и образующие растворимые в воде тиосоли IV в аналитическая группа V (V), Mo (VI), W (VI)

Химия элементов ванадия, молибдена и вольфрама очень сложна, поскольку данные элементы, обладающие переменными степенями окисления, входят в состав соединений в качестве как катионов, так и анионов.

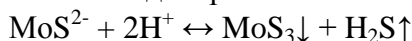
Особенно сложны для данных элементов вопросы их состояния в растворах, поскольку, в зависимости от кислотности растворов и их концентрации, сосуществуют разнообразные аква-, оксо- и гидроксокомплексы, а также полимерные ионы.

В данном пособии рассматриваются аналитические свойства ионов ванадия, молибдена и вольфрама в высших степенях окисления, поскольку именно они образуются при растворении сплавов этих металлов.

Ванадий (V), молибден (VI) и вольфрам (VI) по отношению к $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ не образуют отдельной аналитической группы катионов, аналогично мышьяку, сурьме и олову при взаимодействии с сульфидом аммония образуют растворимые тиосоли. Но от ионов Sb, Sn и As они отличаются отношением к сероводороду, а также разнообразием соединений нескольких степеней окисления.



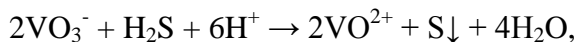
Эти тиосоли хорошо растворяются в воде и разлагаются кислотами:



Сульфиды данных элементов коричневого цвета, способны растворяться в сульфидах натрия и аммония с образованием тиосолей. Сероводородом осаждаются только молибдат-ионы:



Ионы ванадия (V) восстанавливаются H_2S до ванадил-ионов:



которые осаждаются сульфидом аммония в виде VOS.

Общегрупповые реакции

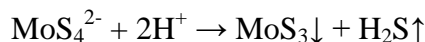
1 Сульфид аммония



Аналитические сигналы:

Ванадий (V) - при добавлении реагента небольшими порциями сначала выделяется коричневый осадок сульфида, медленно растворяющийся с образованием тиосоли VS_3^- .

Молибден (VI) - раствор буреет вследствие образования тиосоли $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, которая при подкислении разлагается:



Вольфрам (VI) - образование тиосоли WS_4^{2-} , которая при подкислении разлагается с образованием осадка сульфида WS_3 .

Все сульфиды при действии избытка $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ переходят в растворимые тиосоли.

2 Сероводород



Аналитические сигналы:

Ванадий (V) - восстановление до ионов ванадия (IV) синего цвета; реакция достаточно быстро протекает при нагревании. Аналогично действуют другие восстановители – SO_2 , Fe^{2+} .

Молибден (VI) - образование «молибденовой сини», затем - осадка сульфида:



Вольфрам (VI) - с сероводородом в кислых растворах не взаимодействует.

3 Минеральные кислоты



Ванадий (V) - бесцветные растворы ванадатов (V) при подкислении приобретают желто-оранжевую окраску вследствие образования поливанадатов $\text{H}_n\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{(6-n)}$ и вадил-ионов VO_2^+ .

Молибден (VI) - при подкислении растворов молибдат-ионов происходит их полимеризация: $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{OH})_8^{2-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ и др. При добавлении концентрированной соляной кислоты выделяется белый осадок молибденовой кислоты ($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), который растворяется в избытке концентрированной кислоты с образованием MoO_2Cl_2 .

Вольфрам (VI) - при добавлении кислоты образуется белый осадок $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который при нагревании желтеет, образуя моногидрат $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Образованию дигидрата мешают кислоты-комплексообразователи – HF , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, H_3Cit и др.

Частные реакции

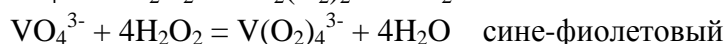
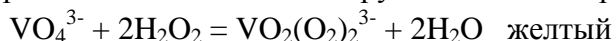
Реакции ионов V (V)

1 Пероксид водорода



Аналитический сигнал - образование пероксосоединений красного цвета в сильноокислых растворах: $\text{VO}(\text{O}_2)^+$, $\text{V}(\text{O}_2)^{3+}$; $\text{V}(\text{O}_2)_2(\text{SO}_4)^{3-}$ - в сильноокислом серноокислом растворе (2M H_2SO_4 и выше).

В щелочной среде пероксосоединения имеют другой состав и окраску:



Способ выполнения. На капельной пластинке. В углубление пластинки помещают каплю анализируемого раствора, каплю серной кислоты, а через (2-3) минуты - каплю

реагента. Появляется розовое или красное окрашивание пятна, в зависимости от концентрации ванадия (V).

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 2,5 мкг V (V)

Предельное разбавление 1: 20 000

Необходимо избегать избытка пероксида водорода, который приводит к исчезновению красной окраски и появлению желтой. Реакции мешают ионы MoO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , галогенид-ионы, Мешающее влияние молибдат-иона устраняют добавлением щавелевой кислоты, железа (III) - фосфат-ионов, пероксидных соединений хрома (VI) - экстракцией эфиром.

Реактивы

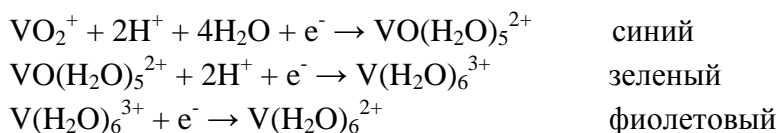
1 H_2O_2 , 1%-ный раствор;

2 H_2SO_4 , 20%-ный раствор (~4 M).

2 Металлы

Zn, Al, Cd

Аналитический сигнал - последовательное изменение окраски раствора вследствие ступенчатого восстановления ванадия (V) в кислой среде с образованием ионов ванадия (IV), (III), (II):



Способ выполнения. В микропробирке. К (2-3) каплям анализируемого раствора добавляют (2-3) капли серной кислоты и кусочек металла. Цвет раствора меняется довольно медленно, быстрее - при нагревании.

Реактивы

1 H_2SO_4 , 2M раствор;

2 Al, Zn, Cd, металлические.

3 Нитрат серебра

AgNO_3

Аналитический сигнал - образование кристаллического оранжевого осадка пированадата серебра $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$.

Способ выполнения. Под микроскопом. На предметное стекло помещают каплю раствора метаванадиевой кислоты, (1-2) капли раствора уксусной кислоты и нагревают до 70 °С. Затем добавляют каплю раствора нитрата серебра. Образуется осадок пированадата серебра в виде палочек, вытянутых шестиугольников и звездочек.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,07 мкг V (V)

Предельное разбавление 1: 15 000.

Пированадат серебра легко растворим в азотной кислоте.

Реактивы

1 AgNO_3 , 0,5 н. раствор;

2 CH_3COOH , ледяная.

4 Роданид аммония и пиридин



Аналитический сигнал - образование светло-фиолетового кристаллического осадка в азотнокислой среде.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* Наносят каплю азотнокислого анализируемого раствора, затем добавляют по одной капле роданида аммония и пиридина. Образуется светло-фиолетовые призматические кристаллы.

Реактивы

- 1 NH_4CNS , 0,5 н. раствор;
- 2 Пиридин;
- 3 HNO_3 , 2н. раствор.

5 Анилин



Аналитический сигнал - каталитическое окисление анилина до анилинового черного и восстановление ионов ванадия (V) до ванадия (IV) синего цвета.

Способ выполнения. *На фильтровальной бумаге* (реакция проф. Н.А.Тананаева). В центр бумаги наносят по капле раствора анилина, а затем азотнокислого анализируемого раствора. В зависимости от концентрации ванадия наблюдают образование пятна от синего до черного цвета.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 3 мкг V(V)

Проведению реакции мешают все окислители.

Реактивы

- 1 Анилин, раствор в концентрированной HCl ;
- 2 HNO_3 , концентрированная.

6 Лигнин

Аналитический сигнал - восстановление ионов ванадия (V) желтого цвета до оксидов низших степеней окисления.

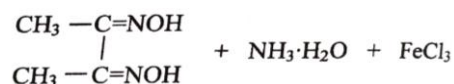
Способ выполнения. *На газетной бумаге, содержащей лигнин.* В центр бумаги поместить каплю раствора метаванадата натрия, поверх нее - каплю фосфорной кислоты. Очень быстро образуется пятно черно-зеленого цвета.

Реактивы

H_3PO_4 , 2 н. раствор.

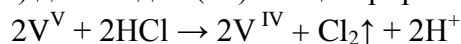
7 Диметилглиоксим

+ хлорид железа (III) + аммиак

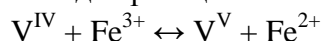


Аналитический сигнал - образование красного комплексного соединения диметилглиоксима с ионами Fe^{2+} .

Предварительно в анализируемом растворе необходимо провести реакцию восстановления ионов ванадия (V) до ванадия (IV) концентрированной соляной кислотой:



Затем, в щелочном растворе, происходит реакция:



Образовавшиеся ионы железа (II) можно обнаружить в аммиачной среде с помощью диметилглиоксима.

Способ выполнения. В микротигле. Каплю анализируемого раствора, содержащего метаванадат-ионы, помещают в микротигель вместе с 2 каплями концентрированной соляной кислоты. Содержимое тигля упаривают до половины объема, охлаждают и добавляют каплю раствора хлорида железа (III), 3 капли раствора диметилглиоксима и аммиак - до щелочной реакции. Раствор окрашивается в вишнево-красный цвет.

При малых концентрациях ванадия коричневатый осадок гидроксида железа (III) может замаскировать окраску комплекса железа (II). В этом случае в раствор опускают полоску фильтровальной бумаги, на конце которой будет адсорбироваться осадок гидроксида железа (III), а комплекс железа (II) с ДМГ будет подниматься по капиллярам вверх.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 500 000

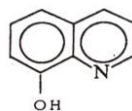
Проведению реакции мешают все окислители. Вольфрам (VI) при соотношении 1: 60 уменьшает предельное разбавление реакции до 1: 20 000. Молибден (VI) при соотношении 1: 350 - до 1: 60 000.

Реактивы

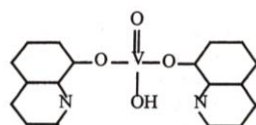
- 1 HCl, 35 %-ный раствор;
- 2 FeCl₃, 1 %-ный раствор;
- 3 Диметилглиоксим, 1 %-ный раствор в спирте;
- 4 NH₃·H₂O, 10 %-ный раствор.

8 8-Оксихинолин (оксин)

C₉H₆NOH



Аналитический сигнал - образование в хлороформе комплексного соединения темно-красного цвета с метаванадат-ионом. В уксуснокислом растворе 8-оксихинолилат тетраванадиевой кислоты окрашен в желтый цвет. При нагревании и дальнейшем охлаждении образуется эфир черно-синего цвета:



Способ выполнения. В микропробирке. Каплю анализируемого раствора метаванадата помещают в микропробирку, добавляют 2 капли уксусной кислоты, по 1 капле реагента и хлороформа. Содержимое пробирки перемешивают, слой хлороформа окрашивается в цвета от темно-красного до темно-фиолетового.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,1 мкг ванадия

Предельное разбавление 1: 700 000

Вольфрам и молибден также образуют окрашенные соединения. Их отделяют осаждением ацетатом бария.

Реактивы

- 1 HAc, 2 н. раствор;
- 2 8-Оксихинолин, 25 %-ный раствор в 6 %-ной HAc;

- 3 Хлороформ;
- 4 NaOH, 1 н. раствор;
- 5 Ва(Ас)₂, 10%-ный раствор.

Реакции ионов Мо (VI)

1 Гидрофосфат натрия



Аналитический сигнал - образование фосфоромолибдата аммония в виде желтого кристаллического осадка:



Способ выполнения. *Под микроскопом.* На предметное стекло помещают по одной капле анализируемого раствора, азотной кислоты, хлорида аммония и гидрофосфата натрия. Раствор нагревают. Выпадают мелкие желтые кристаллы $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$.

Чувствительность реакции

<i>Обнаруживаемый минимум</i>	0,1 мкг Мо (VI)
<i>Предельное разбавление</i>	1: 10 000

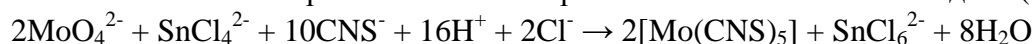
Реактивы

- 1 HNO₃, 10 н. раствор;
- 2 NH₄Cl, 0,5 н. раствор;
- 3 Na₂HPO₄, 0,5 н. раствор.

2 Роданид калия и хлорид олова (II)



Аналитический сигнал - образование желто-оранжевого комплекса молибдена (V):



Способ выполнения. *На фильтровальной бумаге.* В центр бумаги помещают каплю исследуемого раствора и каплю раствора роданида калия. В присутствии ионов железа (III) появляется красное окрашивание, исчезающее при добавлении капли раствора хлорида олова (II). Окраска комплекса молибдена (V) не исчезает.

Чувствительность реакции

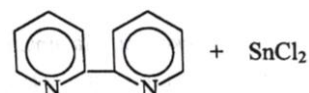
<i>Предельное разбавление</i>	1: 500 000
-------------------------------	------------

Анионы WO_4^{2-} при предельном соотношении 1:1000 понижают предельное разбавление реакции до 1: 20 000, также, как ионы олова (IV) и сурьмы (III). Мешают также фосфат-ионы и анионы органических кислот. В присутствии фторид-ионов реакция не удастся совсем, поскольку они маскируют ионы молибдена (VI). Демаскирование можно провести борной кислотой: $4\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{HBF}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Реактивы

- 1 KCNS, 10%-ный раствор;
- 2 SnCl₂, 5%-ный раствор в 5 н. растворе HCl.

3 α,α' - Дипиридил и хлорид олова (II)



Аналитический сигнал - образование красного комплекса с ионами молибдена (II):

Способ выполнения. *На капельной пластинке.* На пластинку помещают каплю анализируемого раствора, 2 капли раствора α,α' - дипиридила., после добавления капли хлорида олова (II), в присутствии молибдена появляется красная окраска.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 100 000.

Вольфрамат-ионы мешают, их необходимо маскировать добавлением винной кислоты. Проведению реакции мешают также ионы железа (II, III), олова (IV). Ионы сурьмы (III) понижают чувствительность реакции.

Реактивы

1 α, α' - Дипиридил, 3%-ный раствор в 96 %-ном этиловом спирте;

2 SnCl_2 , 50%-ный раствор в 10 н. HCl ;

3 $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, 10 %-ный водный раствор.

4 Этилацетат и тиосульфат натрия



Аналитический сигнал - образование кольца красного цвета. Механизм реакции неизвестен.

Способ выполнения. В микропробирке. В пробирку наливают 1 см^3 солянокислого анализируемого раствора, содержащего молибдат-ионы MoO_4^{2-} . Затем добавляют 0,5 см^3 этилацетата и (3-4) см^3 тиосульфата натрия. Смесь энергично взбалтывают. Слой этилацетата окрашивается в красный цвет в присутствии молибдена. Необходим холостой опыт.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 1 000 000

MoO_4^{2-} -ионы в кислой среде образуют белый осадок. Ионы мышьяка (III), олова (IV) и сурьмы (III) мешают проведению реакции, снижая чувствительность реакции до 1:100 000.

Реактивы

1 Этилацетат;

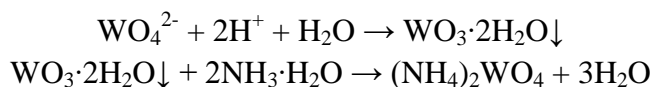
2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 25%-ный водный раствор.

Реакции катионов вольфрама (VI)

1 Соляная кислота, аммиак



Аналитический сигнал - образование белого кристаллического осадка вольфрамата аммония:



Способ выполнения. Под микроскопом. В микропробирку помещают (2-3) капли анализируемого раствора, из которого осаждают вольфрамовую кислоту равным объемом соляной кислоты. Осадок промывают и растворяют в минимальном количестве аммиака. Каплю раствора помещают на предметное стекло. Из раствора медленно выкристаллизовывается осадок в виде четырехугольных листочков и длинных игл.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 100 мкг WO_3

Предельное разбавление 1: 10

Реактивы

1 HCl , 2н. раствор;

2 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 10%-ный раствор.

3 Хлорид олова (II)



Аналитический сигнал - образование оксидов вольфрама низших степеней окисления синего цвета.

Способ выполнения. На фильтровальной бумаге. На бумагу помещают каплю раствора соляной кислоты. В центр влажного пятна помещают каплю анализируемого раствора. Ионы вольфрама (VI) образуют пятно желтого цвета. Затем на него капают по одной капле растворов роданида калия и хлорида олова (II). Пятно окрашивается в синий цвет.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1:100 000

Молибден в условиях опыта образует красный роданидный комплекс $[\text{Mo}(\text{CNS})_6]^{3-}$, окраска которого разрушается при добавлении концентрированного раствора HCl. Молибденовая синь в условиях избытка Sn (II) и HCl не образуется.

Реактивы

- 1 HCl, 10 н. раствор;
- 2 SnCl₂, 25%-ный раствор в 10 н. растворе HCl;
- 3 KCNS, 10%-ный водный раствор.

Таблица 20 Общие реакции катионов V^V, Mo^{VI}, W^{VI}

Реагент	V ^V	Mo ^{VI}	W ^{VI}
(NH ₄) ₂ S	Выделяется коричневатый осадок, растворяющийся образованием тиосульфидов VS ₃ ⁻	Образование тиосульфидов (NH ₄) ₂ MoS ₄ , которая при подкислении растворяется	Образование тиосульфидов WS ₄ ²⁻ , которая при подкислении разлагается с образованием осадка сульфида WS ₃ ⁻
H ₂ S	Восстановление до ионов ванадия(IV) синего цвета: реакция достаточно быстро протекает при нагревании	Образование «молибденовой сини», затем осадка сульфида	С сероводородом в кислых растворах не взаимодействует
Минеральные кислоты	Бесцветные растворы ванадатов при подкислении приобретают желто-оранжевую окраску вследствие образования поливанадатов H _n V ₁₀ O ₂₈ ⁽⁶⁻ⁿ⁾⁻ и ванадат-ионов VO ²⁺	При подкислении растворов молибдат-ионов происходит их полимеризация: Mo ₂ O ₃ (OH) ₈ ²⁻ , Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ , Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻ и др. При добавлении концентрированной соляной кислоты выделяется белый осадок молибденовой кислоты (MoO ₃ ·H ₂ O или MoO ₃ ·2H ₂ O), который растворяется в избытке концентрированной кислоты с образованием MoO ₂ Cl ₂	При добавлении кислоты образуется белый осадок WO ₃ ·2H ₂ O, который при нагревании желтеет, образуя моногидрат WO ₃ ·H ₂ O. Образованию дигидрата мешают кислоты-комплексообразователи

Таблица 21 Частные реакции катионов V^V, Mo^{VI}, W^{VI}

Реагент	H ₂ O ₂	Zn, Al, Cd мет	AgNO ₃	NH ₄ CNS+ пиридин	Анилин	Лигнин	ДМГ+FeCl ₃ NH ₄ OH	8-Оксихинолин
V	Образование пероксо-соединений красного цвета в сильноокислых растворах. В щелочной среде	Попеременное изменение окраски раствора вследствие ступенчатого восстановления ванадия	Образование кристаллического оранжевого осадка пированадата серебра	Образование светло-фиолетового кристаллического осадка азотнокислой среде	В зависимости от концентрации ванадия наблюдают образование пятна от синего	Восстановление ванадия (V) до оксидов низших степеней окисления. Быстро образуется	Образование красного комплексного соединения диметилглиоксима с Fe ²⁺	Образование комплексного соединения темно-красного цвета (в хлороформе) с метаванадат-ионом, В уксуснокислом

пероксо-соединения имеют другой состав и окраску: $\text{VO}(\text{O}_2)_2^{3-}$ - желтый; $\text{V}(\text{O}_2)_4^{3-}$ - сине-фиолетовый	(V) в кислой среде с образованием ионов ванадия (IV), (III), (II)	$\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$		зеленого до черного цвета	пятно черно-зеленого цвета.	растворе 8-оксихинолилат тетраванадиевой кислоты окрашен в желтый цвет. При нагревании и дальнейшем охлаждении образуется черное соединение
--	---	-----------------------------------	--	---------------------------	-----------------------------	---

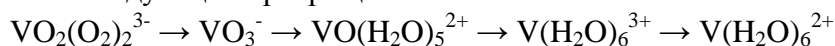
Реагент	NaHPO_4	$\text{KCNS}+\text{SnCl}_2$	α,α' - Дипиридил	Этилацетат+ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Mo^{VI}	Образование желтого кристаллического осадка $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$	Образование красного комплекса молибдена (V)	Образование красного комплексного соединения молибдена (II)	Слой этилацетата окрашивается в красный цвет в присутствии молибдена

Реагент	HCl (в присутствии раствора аммиака)	SnCl_2
W^{VI}	Образование белого кристаллического осадка вольфрамата аммония	Образование синих оксидов вольфрама

Вопросы для самопроверки

1 Почему ванадий, молибден, вольфрам при аналитических классификациях часто выделяют в особую группу?

2 Как осуществить следующие превращения:

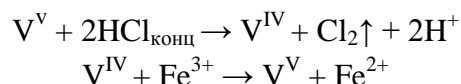


Охарактеризуйте аналитические признаки стадий превращения.

3 Гидроксид ванадия (V) обладает амфотерными свойствами. В виде каких ионов находится ванадий (V) в разбавленных кислых и щелочных растворах?

4 Одной из основных реакций обнаружения ванадия является реакция с пероксидом водорода с образованием пероксо соединений. Какой признак свидетельствует о положительной реакции? Составьте уравнения реакций. Какие посторонние катионы и анионы могут помешать обнаружению ванадия этой реакцией? Почему следует избегать избытка пероксида водорода? Какую роль играет серная кислота?

5 В основе метода обнаружения ванадия с помощью восстановления железа (III) лежат две реакции:



Каким образом визуально можно установить в анализируемом растворе наличие продуктов реакции? Как устранить мешающее влияние избытка ионов железа (III)?

6 Назовите восстановители, с помощью которых можно ванадий (V) перевести в соединения низших степеней окисления?

7 Приведите примеры реакций обнаружения ванадия (V) по окраске продуктов его восстановления; по окраске продуктов окисления используемых восстановителей.

8 Какие ионы мешают обнаружению ванадия анилином в виде анилинового черного?

9 Приведите примеры реакций осаждения, используемых для обнаружения ванадия.

- 10 Опишите химизм реакций ванадия (V) с оксихинолином.
- 11 Микрорентгенофлуорескопия ванадия (V).
- 12 В раствор, подкисленный соляной кислотой, опустили кусочек цинка. Как может измениться состав раствора, содержащего молибден (VI)?
- 13 Для молибдена характерно образование тиоцианатного комплекса, окрашенного в малиново-красный цвет, напоминающий соответствующий комплекс железа (III). Напишите формулу роданидного комплекса молибдена. В присутствии каких восстановителей можно проводить реакцию комплексообразования? Как следует удостовериться, что наблюдаемое на бумаге красное пятно является комплексом молибдена, а не железа? В присутствии каких анионов и почему реакция может не удалиться? Какими, обычно применяемыми для маскировки железа, методами здесь нельзя пользоваться?
- 14 H_2MoO_4 обладает амфотерными свойствами. В форме каких ионов Мо (VI) находится в кислых и щелочных растворах?
- 15 Назовите реакции осаждения, используемые для обнаружения ионов молибдена (VI)?
- 16 Составьте уравнение реакции образования аммонийной соли фосфоромолибденовой кислоты, в форме которой обнаруживают молибдат-ионы. Присутствие каких ионов мешает этой реакции?
- 17 Дипиридил в присутствии ионов олова (II) является чувствительным реагентом на молибден, образуя окрашенное в красный цвет комплексное соединение, растворимое в воде. Какую роль здесь играет олово (II)? Какой катион также образует красный комплекс с дипиридилем, который, в частности, используется в качестве редокс-индикатора в титриметрии? Как освободить раствор от этого катиона при анализе на молибден?
- 18 Как отделить вольфрамат-ионы от ванадат- и молибдат-ионов?
- 19 Что такое «вольфрамовая синь»? Как ее получить?
- 20 В чем сходство и различие действия разбавленных минеральных кислот на водные растворы ванадия (V), молибдена (VI) и вольфрама (VI)?
- 21 Опишите действие сероводорода и сульфидов на водные растворы солей ванадия (V), молибдена (VI) и вольфрама (VI).

4.2.3 Катионы, образующие нерастворимые в воде хлориды.

V аналитическая группа катионов Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}

Пятая аналитическая группа включает такие катионы, как Ag^+ , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Химические элементы, соответствующие этим катионам, находятся в разных группах Периодической системы. Ионы Ag^+ и $[\text{Hg}_2]^{2+}$ – катионы d-элементов, имеют электронную формулу внешнего энергетического уровня соответственно $4s^2 4p^6 4d^{10}$ (Ag^+) и $5s^2 5p^6 5d^{10}$ (Hg^I), т. е. устойчивый 18-электронный внешний энергетический уровень. Pb^{2+} – катион p-элемента, электронная формула внешнего энергетического уровня которого – $6s^2$, предыдущий 5-й уровень имеет 18 электронов.

Ионы этой аналитической группы являются сильными поляризаторами и сами способны к поляризации, которая приводит к уменьшению расстояния между ионами и к увеличению энергии связи между ними. В связи с этим при взаимодействии с поляризующими анионами (Cl^- , Br^- , I^- , CN^- и др.), катионы V аналитической группы образуют малополярные ковалентные соединения, *труднорастворимые* в воде. С труднополяризуемыми анионами, такими, как нитраты, ацетаты, фториды и др., катионы пятой группы образуют *растворимые* в воде соли.

Многие малорастворимые соединения катионов серебра (I), свинца (II) и ртути (I) с неорганическими кислотами, их солями и щелочами обладают различными, а иногда и противоположными свойствами. Это используется в ходе определения данных катионов:

– растворимость в воде галогенидов свинца (II) (хлорида, бромида, йодида) с повышением температуры раствора на каждые 20° увеличивается более чем в два раза, тогда как растворимость тех же солей серебра (I) и ртути (I) с повышением температуры практически не изменяется;

– многие малорастворимые соли свинца (II) сравнительно легко переходят в раствор под действием едких щелочей, поскольку образуются хорошо растворимые п्लомбиты, а осадки солей серебра и ртути (I) в щелочах не растворяются;

– нерастворимые в воде соли серебра (I) легко переходят в раствор при взаимодействии их с водным раствором аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с образованием комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ - отличие от солей свинца (II) и ртути (I);

– все нерастворимые соли ртути (I) при взаимодействии с водным раствором аммиака разлагаются с образованием нерастворимого меркураммония и мелкодисперсной металлической ртути, которая придает осадку черный цвет.

Гидроксиды серебра (I) и ртути (I) являются неустойчивыми соединениями и в момент образования распадаются на соответствующий оксид и воду. Гидроксид свинца (II) обладает амфотерными свойствами.

Ионы Ag^+ , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ способны образовывать комплексные соединения, благодаря чему можно переводить в раствор труднорастворимые соли AgCl и AgBr .

Поскольку катионы V аналитической группы бесцветны, то большинство их соединений не окрашено. Однако поляризующее действие этих ионов и их способность поляризоваться приводит в ряде случаев к образованию окрашенных продуктов реакции с бесцветными анионами (PbS , PbI_2 , Hg_2I_2 , AgBr , AgI и др.).

Эти катионы способны вступать в окислительно-восстановительные реакции изменяя степень окисления: ионы Pb^{2+} окисляются до ионов Pb^{4+} , а $[\text{Hg}_2]^{2+}$ - до ионов Hg^{2+} .

Общегрупповые реакции

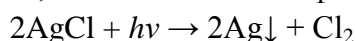
1 Хлористоводородная (соляная) кислота и растворимые хлориды

HCl
 NaCl , KCl

Аналитические сигналы - образование белых осадков AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 при действии разбавленного раствора соляной кислоты.

AgCl - белый аморфный творожистый осадок (рПП=9,75), при нагревании собирается в хлопья. AgCl несколько растворим в воде, особенно при нагревании, легко растворим в водных растворах NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, KCN и в растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с образованием комплексных ионов $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ и $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, соответственно.

На свету осадок AgCl разлагается, становясь сначала фиолетовым, а затем чернеет:



Hg_2Cl_2 - белый аморфный порошкообразный осадок (рПП=17,88), который при кипячении с водой становится серого цвета в следствии разложения:



Hg_2Cl_2 очень труднорастворим в воде.

PbCl_2 - белый кристаллический осадок (рПП=4,79), значительно растворим в холодной воде (~11 г/л при 20 °С), особенно хорошо - в горячей (32 г/л). При охлаждении горячих

растворов выделяется в виде игол или листочков. Из водных растворов ионы Pb^{2+} в виде хлорида удаляются только частично.

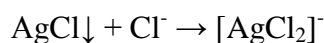
Аналогичные осадки хлоридов образуются при действии на соли серебра (I), свинца (II) и ртути (I) растворами хлоридов щелочных металлов. Однако осадки при этом образуются мелкозернистые и при фильтровании проходят даже через двойной фильтр. Для получения более крупных зерен осадков хлоридов рекомендуется осаждение вести в присутствии небольших количеств йодида калия KJ.

Кроме различной растворимости в воде, хлориды ионов серебра (I), свинца (II) и ртути (I) обладают также *различным отношением к некоторым реагентам*:

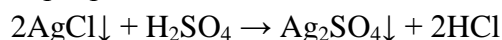
Кислоты



$AgCl$ - нерастворим в разбавленных растворах таких минеральных кислот, как HNO_3 и H_2SO_4 , но заметно растворяется в концентрированной соляной кислоте, а также в концентрированных растворах хлоридов щелочных металлов вследствие образования комплексных соединений:

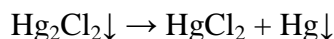


При разбавлении водой комплексные соединения разрушаются и опять выпадает осадок хлорида серебра. При кипячении с концентрированной серной кислотой происходит медленное разложение хлорида серебра:



Концентрированная азотная кислота на хлорид серебра не действует.

Hg_2Cl_2 - нерастворим в разбавленных минеральных кислотах, но в избытке HCl растворим частично с образованием комплексного соединения. Концентрированные кислоты и царская водка разлагают хлорид ртути (I) при кипячении на растворимый хлорид ртути (II) и металлическую ртуть:



При действии азотной кислоты металлическая ртуть растворяется:



С концентрированной серной кислотой металлическая ртуть также взаимодействует; а хлорид ртути (I) переходит в сульфат:



$PbCl_2$ - растворим в избытке разбавленной соляной кислоты и в хлоридах щелочных металлов лучше, чем в воде, вследствие образования комплексных соединений $PbCl_3^-$, $PbCl_4^{2-}$, которые при разбавлении водой разрушаются, и вновь выпадает осадок хлорида. Концентрированная серная кислота образует нерастворимый осадок сульфата $PbSO_4$. Концентрированная азотная кислота значительно растворяет осадок хлорида свинца.

Аммиак



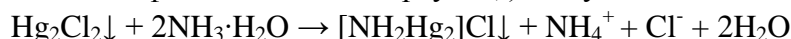
$AgCl$ - легко растворяется в аммиаке вследствие образования аммиаката серебра:



При действии разбавленного раствора азотной кислоты на этот раствор комплексное соединение серебра разрушается и снова выпадает осадок хлорида:



Hg_2Cl_2 - чернеет от действия аммиака, как и другие соединения ртути(I), следовательно данная реакция является специфической на ионы ртути (I) и служит для их обнаружения:

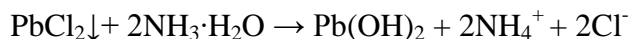


Образовавшийся осадок амидного комплекса ртути (I) подвергается немедленному диспропорционированию:



Металлическая ртуть выделяется в мелкодисперсионном состоянии и придает белому осадку ртути (II) черный цвет. Осадок ($[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl} + \text{Hg}$) растворим в азотной кислоте и царской водке. В соляной кислоте растворяется только $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl}$, металлическая ртуть нерастворима.

PbCl_2 - от действия раствора аммиака переходит в осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$.



Применение в анализе

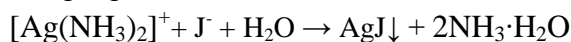
При действии на анализируемый раствор соляной кислотой образуется белый осадок, который может содержать хлориды серебра (I), свинца (II) и ртути (I). Соединения AgCl и Hg_2Cl_2 могут быть использованы для удаления из анализируемого раствора ионов серебра (I) и ртути (I). Осаждение ионов свинца (II) происходит неполно.

В ходе систематического анализа осадок хлоридов отфильтровывают и слегка промывают холодной водой, к которой добавлено немного HCl (наполняют фильтр водой 1-2 раза). Цель этой операции - отделение от осадка катионов других аналитических групп. Чтобы избежать потери свинца, промывать осадок большим количеством холодной воды нельзя. В присутствии следовых количествах свинца в анализируемом растворе эту операцию вообще следует опустить.

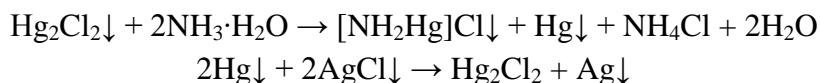
Далее осадок хлоридов промывают на фильтре горячей водой, чтобы отделить хлорид свинца от хлоридов серебра и ртути. Горячий фильтрат собирают отдельно и проводят поверочные реакции на свинец.

Осадок хлоридов серебра и ртути на фильтре анализируют одним из способов:

1-й способ. Осадок хлоридов на фильтре обливают небольшими порциями $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. При этом хлорид серебра переходит в фильтрат, а хлорид ртути (I) чернеет вследствие образования металлической ртути, которая остается на фильтре. При добавлении к фильтрату азотной кислоты до кислой реакции выпадает осадок хлорида серебра. Можно к нескольким каплям аммиачного раствора (фильтрата) добавить (2-3) капли йодида калия. При наличии в растворе ионов серебра выпадает желтый осадок:



Если в анализируемом растворе находилось небольшое количество ионов серебра и много ионов ртути (I), то в черном осадке может оказаться все серебро полностью:



2-й способ. В случае отсутствия серебра в аммиачном фильтрате, следует растворить черный осадок в концентрированной азотной кислоте и подействовать HCl . Осадок хлоридов серебра и ртути переносят в фарфоровую чашечку и обрабатывают хлорной или бромной водой, затем кипятят для удаления избытка хлора или брома и фильтруют.

Ионы ртути (I) окисляются до ионов ртути (II) и переходят в фильтрат, где и могут быть обнаружены поверочными реакциями.

На фильтре остается осадок AgCl , который обрабатывают аммиаком и действуют, как описано выше.

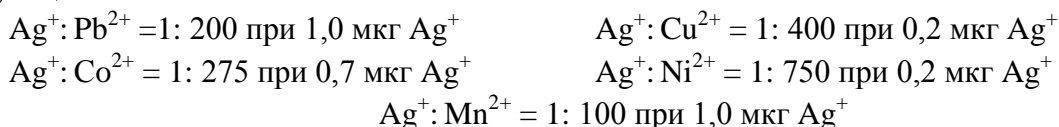
3-й способ. Отделение ионов серебра, ртути (I), свинца

К нескольким каплям анализируемого раствора добавляют (0,5-1,0) н. раствор HCl до выпадения осадка хлоридов серебра, ртути (I) и свинца. Небольшими кусочками фильтровальной бумаги осушают осадок от жидкости и промывают: смачивают (1-2) каплями (0,05-0,1)н. раствора HCl и снова удаляют жидкость фильтровальной бумагой. Если количество осадка мало, то осаждение проводят в микропробирке, а осадок отделяют от раствора с помощью центрифугирования. Этот способ применяют и в тех случаях, когда фильтрат необходимо исследовать дальше.

Осадок обрабатывают горячей водой, отмывая PbCl₂, жидкость собирают капилляром и переносят на предметное стекло, где обнаруживают свинец в виде сульфата PbSO₄, йодида PJ₂ или гексанитрокупрата калия свинца K₂Pb[Cu(NO₂)₆]. Дальнейшее исследование нерастворимых хлоридов можно вести так, как описано выше, см. способ 1.

Дробное обнаружение ионов серебра (I)

К капле анализируемого раствора добавляют аммиак до слабого запаха и фильтруют. В каплю прозрачного фильтрата, помещенную на предметное стекло, вводят крупинку NaCl. При испарении аммиака выделяются кристаллы AgCl. Открытие серебра удается при следующих отношениях:



Открытию Ag⁺ мешают ионы Hg₂²⁺, которые необходимо удалить прокаливанием.

2 Серная кислота

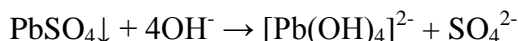
и растворимые сульфаты



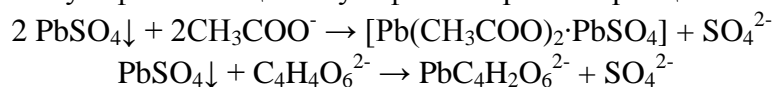
Аналитические сигналы - образование белых осадков Hg₂SO₄, PbSO₄, Ag₂SO₄. Катионы серебра и ртути (I) осаждаются только из концентрированных растворов: катионы серебра при концентрации не ниже 5 г/л, а ртути – 0,5 г/л, тогда как растворимость PbSO₄ составляет 1,5·10⁻⁴ г/л. В связи с этим серная кислота в ходе анализа применяется редко.

Осадок сульфата свинца мало растворим в воде, практически нерастворим в спирте и разбавленной серной кислоте. Концентрированная серная кислота растворяет PbSO₄ вследствие образования гидросульфата свинца. Азотная кислота заметно растворяет сульфат свинца. Соляная кислота, особенно при нагревании, растворяет его очень хорошо. При охлаждении раствора выпадает хлорид свинца.

Сульфат свинца растворяется при нагревании под действием концентрированных щелочей с образованием плюмбитов:



Осадок PbSO₄ растворяется при нагревании в достаточно концентрированных растворах (30%-ных) солей аммония – в ацетате и тартрате в присутствии аммиака. Это отличительное свойство сульфата свинца от сульфатов бария и стронция:



Из этих растворов сероводород осаждает сульфид свинца.

Применение в анализе

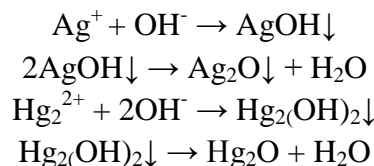
При систематическом методе анализа реакцию образования сульфата свинца применяют для отделения его от азотнокислого раствора ионов подгруппы меди.

К анализируемому раствору в фарфоровой чашке добавляют разбавленную серную кислоту и выпаривают почти досуха до появления паров серной кислоты. Снова добавляют разбавленной серной кислоты и через час фильтруют. Осадок промывают и проводят поверочные реакции, например, растворяют в щелочи.

3 Едкие щелочи

NaOH, KOH

Аналитические сигналы - образование аморфных осадков гидроксидов AgOH, Hg₂(OH)₂, Pb(OH)₂. Гидроксиды серебра и ртути (I) очень неустойчивы и при образовании сразу же разлагаются на соответствующие труднорастворимые оксиды:



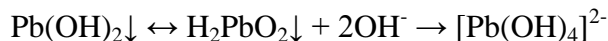
Ag₂O - осадок темно-коричневого цвета, легко разлагается на свету с выделением мелкодисперсного металлического серебра (рПР=7,71).

Hg₂O - осадок черного цвета (рПР=22,8)

Pb(OH)₂ - осадок белого цвета (рПР=15,1).

- **Действие кислот:** Разбавленная азотная кислота легко растворяет все эти осадки. Для переведения в раствор катионов серебра, ртути (I) и свинца нельзя использовать соляную или серную кислоты, поскольку образуются нерастворимые хлориды и сульфаты (кроме сульфата серебра).

- **Действие едких щелочей:** Осадки серебра и ртути (I) нерастворимы в растворах щелочей. Pb(OH)₂ - обладает амфотерными свойствами, поэтому растворяется в избытке едких щелочей с образованием плюмбитов:



- **Действие аммиака:** в водном растворе аммиака Ag₂O растворяется с образованием аммиаката:



Растворение необходимо вести в присутствии соли аммония, поскольку возможно образование взрывоопасного азида серебра Ag₃N (!).

Таким образом, вследствие растворимости многих солей свинца в избытке едких щелочей, реакцию со щелочами часто применяют в при анализе как поверочную на присутствие катионов свинца, а также для отделения их от других катионов, не дающих растворимых соединений со щелочами. Реакция катионов серебра и ртути (I) с едкими щелочами для их обнаружения в практике химического анализа, как правило, не используется.

4 Аммиак

NH₃·H₂O

Аналитические сигналы - отношение к аммиаку катионов серебра, ртути (I) и свинца различно:

Ag⁺ - при добавлении аммиака в небольших количествах первоначально образующийся белый осадок гидроксида серебра AgOH переходит в темно-коричневый осадок оксида Ag₂O. При дальнейшем добавлении аммиака осадок легко растворяется вследствие образования бесцветного раствора аммиаката [Ag(NH₃)₂]⁺. Большинство солей серебра растворимо в аммиаке. Нерастворимы Ag₂S, AgJ и Ag₄[Fe(CN)₆].

Hg_2^{2+} - при действии аммиака на соединения ртути (I) образуются осадки черного цвета, состоящие из соединений ртути (II) и металлической ртути. Последняя находится в мелкодисперсном состоянии и придает осадкам черный цвет.



Pb^{2+} - белый аморфный осадок гидроксида свинца $Pb(OH)_2$, не изменяющийся при действии $NH_3 \cdot H_2O$.

- **Действие кислот:** Осадки ртути (I) и свинца растворимы при действии кислот, например



Аммиакат серебра при добавлении разбавленного раствора соляной кислоты до кислой реакции разрушается с образованием осадка хлорида серебра $AgCl$.

- **Действие щелочей:** Осадки серебра и ртути (I) в едких щелочах нерастворимы. Гидроксид свинца растворяется в щелочах с образованием плюмбитов.

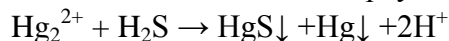
Применение в анализе

Образование аммиачных соединений в систематическом ходе анализа обычно используют для отделения ионов серебра от ионов ртути (I) (см. выше).

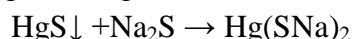
5 Сероводород

H_2S

Аналитические сигналы - образование в кислых растворах черных осадков сульфидов серебра Ag_2S (рПР=49,2), свинца PbS (рПР=26,60) и ртути (II) HgS (рПР=51,8), способных переходить в коллоидное состояние. При действии сероводорола на катионы ртути (I) осаждается сульфид ртути (II) и выделяется металлическая ртуть:



Сульфиды серебра и ртути на воздухе не окисляются, сульфид свинца окисляется незначительно. Сульфиды нерастворимы ни в сульфиде, ни в полисульфиде аммония. Сульфид ртути (II) растворим в сульфиде натрия:



- **Действие кислот:**

Все сульфиды данной группы нерастворимы в разбавленных кислотах – HCl , H_2SO_4 , но растворимы, кроме HgS , в разбавленной азотной кислоте вследствие окисления сульфид-иона:

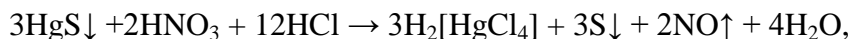


Сульфид свинца при растворении в азотной кислоте частично окисляется до малорастворимого сульфата $PbSO_4$:



Растворение сульфидов в азотной кислоте лучше всего вести при нагревании в присутствии нитрита калия или натрия. Образующиеся при этом оксиды азота каталитически ускоряют реакцию.

Сульфид ртути (II) растворяется при длительном кипячении в концентрированной азотной кислоте. Но лучше всего растворение происходит в «царской водке»:



Сульфид серебра (I) нерастворим в концентрированной хлористоводородной кислоте даже при кипячении. Поскольку осаждение сульфидов серебра, ртути (I) и свинца проводят в кислой среде, то необходимо помнить, что в присутствии HCl осаждаются и их хлориды и

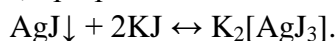
частично хлорид свинца. Азотную кислоту, как окислитель, применять невозможно, так как она вступает в реакцию с сероводородом, а в присутствии серной кислоты выпадает осадок сульфата свинца. Поэтому для отделения серебра, свинца и ртути (I) от других катионов сероводород в систематическом анализе практически не применяется.

6 Йодид калия

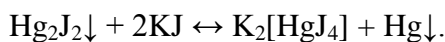
КJ

Аналитические сигналы - образование кристаллических осадков йодидов серебра AgJ , свинца PbJ и ртути (I) Hg_2J_2 . Свойства йодидов этой группы катионов сильно различаются между собой.

AgJ - осадок желтого цвета, малорастворимый в воде ($pPP=16,08$, $S = 1,2 \cdot 10^{-8}$ М при $20^\circ C$), практически нерастворим в кислотах и аммиаке (!). Растворяется в концентрированном растворе реагента, при разбавлении водой снова осаждается:



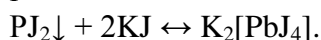
Hg₂J₂ - осадок зеленого цвета, малорастворимый в воде ($pPP=28,35$, $S=1,2 \cdot 10^{-11}$ М при $20^\circ C$) При действии избытка реагента происходит реакция диспропорционирования с образованием металлической ртути и растворимого комплекса ртути (II):



При достаточно высокой концентрации ионов ртути (I) в растворе их можно открыть с помощью йодида калия в присутствии ионов Ag^+ и Pb^{2+} , поскольку осадок Hg_2I_2 зеленого цвета на фоне желтых осадков PbI_2 и AgI различить легко.

PbJ₂ - осадок ярко-желтого цвета, плохо растворим в холодной воде ($pPP=8,98$, $S=1,4 \cdot 10^{-3}$ М при $20^\circ C$), но достаточно хорошо растворяется в горячей воде ($S \sim 10^{-2}$ М при $100^\circ C$), образуя бесцветный раствор. После охлаждения из уксуснокислого (pH 3-5) раствора выделяются желтые кристаллы с сильным золотистым блеском. Это одна из наиболее красивых аналитических реакций и используется в качестве поверочной реакции на свинец (как отличие от йодида серебра).

Йодид свинца растворяется в избытке реагента с образованием комплексного соединения, которое разрушается при разбавлении водой:



Способ выполнения. *Под микроскопом.*

AgJ. Каплю раствора ионов Ag^+ смешивают с каплей раствора КJ и вводят каплю аммиака. Тотчас рассматривают под микроскопом. Образуются почти бесцветные кристаллы в форме крупных ромбов или прямоугольников.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,3 мкг Ag^+

Предельное разбавление 1: 7 000

Особенность кристаллов - очень яркая, разнообразная окраска, которая теряется через несколько минут из-за помутнения кристаллов.

Реактивы

1 КJ, 20%-ный водный раствор;

2 $NH_3 \cdot H_2O$, 10%-ный водный раствор.

PbJ₂. Каплю раствора соли свинца подкисляют уксусной кислотой (pH 3-5) и добавляют каплю КJ. Осадок PJ_2 выпадает в виде желтых шестиугольников и треугольников, в отраженном свете они имеют красивую разнообразную окраску.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,075 мкг Pb²⁺

Предельное разбавление 1: 12 500.

Из концентрированных растворов свинца (или после упаривания раствора) и йодида калия могут выпасть пучки бесцветных тонких и очень длинных игл K[PbJ₃], которые при добавлении воды окрашиваются в желтый цвет. Эти кристаллы имеют прямое погасание и интенсивный плеохроизм. Данная реакция рекомендуется для обнаружения свинца в сплавах. Реакцию можно проводить для открытия 0,5 мкг свинца при следующих предельных соотношениях с некоторыми катионами:

Pb:Ag=1:25

Pb:Hg (I)=1:25

Pb:Bi=1:10

Pb:Cu=1:25

Pb:Cd=1:50

Pb:Hg (II)=1:100

Pb:Sn(II)=1:100

Реактивы

1 КJ, (3-4) %-ный водный раствор;

2 CH₃COOH, 1 н. раствор.

Частные реакции

Реакции ионов Ag⁺

1 Хромат калия, дихромат калия

K₂CrO₄, K₂Cr₂O₇

Аналитический сигнал - образование красно-бурых или оранжевых кристаллических осадков Ag₂CrO₄ (рПР=11,95) или Ag₂Cr₂O₇ (рПР=10), малорастворимых в воде и уксусной кислоте, растворимых в азотной кислоте и аммиаке.

Способ выполнения. а) *На фильтровальной бумаге.* На бумагу помещают каплю анализируемого раствора и на нее наносят каплю хромата калия. Получают пятно кирпично-красного цвета (рН 6,5 – 7,5 !).

В присутствии мешающих ионов поступают следующим образом. На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора хромата калия и на нее наносят каплю исследуемого раствора. Окраска пятна зависит от присутствия ионов Ag⁺, Cu²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺ и Hg²⁺. (Bi³⁺ не мешает). Затем в центр пятна помещают каплю раствора аммиака (0,5 н). Окраска пятна исчезает. В центре пятна остаются ионы бария, свинца и частично ртути (II).

Ионы серебра и меди в виде аммиакатов передвигаются в растворе от центра пятна к периферии. Смачивают влажное пятно уксусной кислотой. В присутствии ионов серебра на периферии пятна образуется красно-бурое кольцо.

При наличии ионов свинца в центре пятна появляется красно-бурая окраска. Хроматы меди и ртути (II) растворимы в уксусной кислоте и не мешают обнаружению ионов серебра.

В присутствии ионов марганца (II) при действии аммиака появляется черное пятно. Поэтому при больших количествах марганца (II) в исследуемом растворе красно-бурое пятно может не получиться и ионы серебра могут быть не обнаружены.

б) *Под микроскопом.* В каплю исследуемого раствора, нанесенного на предметное стекло и подкисленного уксусной кислотой, вносят кристаллик дихромата калия. Происходит осаждение крупных красно-коричневых или оранжевых кристаллов дихромата серебра. Тонкие кристаллы окрашены в желтый цвет.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,15 мкг Ag⁺

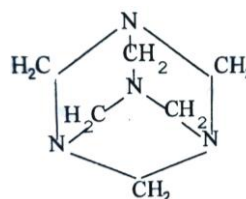
Предельное разбавление 1: 6 500

В присутствии азотной кислоты осадок растворяется. Мешают соли ртути. Даже 10-кратный избыток свинца позволяет отличить кристаллы хроматов серебра от хроматов свинца желтого цвета, кристаллы которого характеризуются прямым погасанием и желто-зеленым плеохроизмом.

Реактивы

- 1 K_2CrO_4 , 0,5 н. раствор;
- 2 $K_2Cr_2O_7$, кристаллический;
- 3 $NH_3 \cdot H_2O$, 0,5 н. раствор;
- 4 HAc, 2 н. раствор.

2 Уротропин (гексаметилентетрамин)



Аналитический сигнал - образование белого кристаллического осадка $C_6H_{12}N_4 \cdot AgNO_3$ растворимого в HNO_3 , NH_4OH и избытке $AgNO_3$.

Способ выполнения. Под микроскопом. В каплю раствора соли серебра на капельной пластинке вносят каплю раствора уротропина. Под микроскопом видны характерные раздвоенные по концам палочки или пластинки, тонкие иглы и прямоугольники, которые обладают прямым погасанием и интенсивным плеохроизмом.

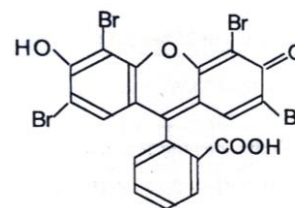
Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум	5 мкг Ag^+
Предельное разбавление	1: 250

Реактивы

Уротропин, 15 %-ный водный раствор.

3 Зозин (1,3,6,8 - тетрабромфлуоресцеин)



Аналитический сигнал - образование малинового осадка с ионами серебра в уксуснокислом растворе (реакция В.И.Петрашеня [4]).

Способ выполнения. На фильтровальной бумаге. Фильтровальную бумагу пропитывают спиртовым раствором зозина и высушивают. К исследуемому раствору добавляют раствор уксусной кислоты до слабокислой реакции. Каплю полученного раствора помещают на зозиную бумагу и добавляют каплю воды. Образуется малиновое пятно в присутствии ионов серебра, окруженное желтым кольцом.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум	2,16 мкг Ag^+
Предельное разбавление	1: 9 000

В уксуснокислом растворе красные осадки ионов свинца и ртути (II) желтеют и не мешают реакции.

Реактивы

- 1 Эозин, 0,05%-ный спиртовой раствор;
- 2 HAc, 2 н. раствор.

4 Реакции восстановления ионов серебра (I)

4а Хлорид олова (II)



Аналитический сигнал - образование черного осадка металлического серебра.

Способ выполнения. На фильтровальной бумаге (реакция Н.А. Тананаева [1]). На фильтровальную бумагу помещают каплю анализируемого раствора и обрабатывают парами аммиака. Затем на влажное пятно наносят каплю раствора хлорида олова (II). В присутствии ионов серебра появляется черное пятно.



Чувствительность реакции

Ионы ртути (I, II) мешают, их предварительно необходимо удалить.

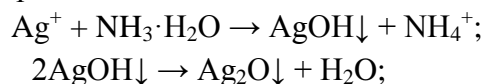
Реактивы

- 1 SnCl₂, 0,5 н. раствор в HCl;
- 2 NH₃·H₂O, 10%-ный раствор.

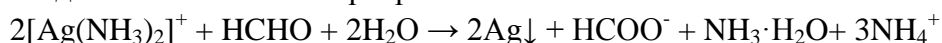
4б Формальдегид



Аналитический сигнал - образование на стекле «зеркала» металлического серебра в аммиачной среде при слабом нагревании:



Темно-коричневый осадок оксида серебра растворяется в избытке аммиака с образованием комплексного аммиаката, который при взаимодействии с формальдегидом восстанавливается до металлического серебра:



Способ выполнения. В микропробирке. В тщательно промытую пробирку помещают несколько капель раствора соли серебра и добавляют (8-10) капель воды. Затем вносят такое же количество раствора аммиака и несколько капель разбавленного раствора формальдегида. Погружают пробирку в горячую воду и наблюдают образование на стенках пробирки «зеркала» (пленки) металлического серебра.

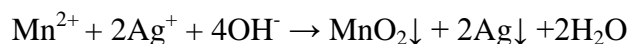
Реактивы

- 1 NH₃·H₂O, 2 н. раствор;
- 2 Формалин, водный раствор.

4в Нитрат марганца (II)



Аналитический сигнал - образование черного осадка смеси металлического серебра и оксида марганца (IV):



Способ выполнения. На фильтровальной бумаге (реакция Н.А. Тананаева). На бумагу наносят каплю соляной кислоты. В центр влажного пятна вносят каплю анализируемого раствора, и каплю раствора соляной кислоты, каплю раствора нитрата марганца (II) и затем

каплю раствора едкого натра. В присутствии ионов серебра пятно моментально окрашивается в темный цвет.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 2 мкг Ag^+

Предельное разбавление 1: 25 000

Соли ртути (I) образуют темный осадок мелкоизмельченной металлической ртути и поэтому должны быть предварительно удалены.

Реактивы

1 HCl , 0,1 н. раствор;

2 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 0,1 н. раствор;

3 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,1 н. раствор.

4г Сульфат марганца,

+перманганат калия,

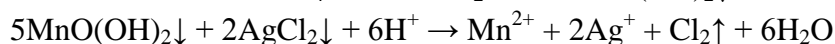
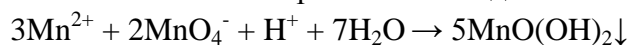
+соляная кислота

MnSO_4

+ KMnO_4

+ HCl

Аналитический сигнал - исчезновение коричневого осадка



Способ выполнения. На капельной пластинке. На пластинку наносят по капле растворов сульфата марганца (II), перманганата калия и соляной кислоты. Сверху наносят каплю слабокислого анализируемого раствора. Темно-коричневый осадок диоксида марганца (IV) обесцвечивается в присутствии ионов серебра.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 50 000

Мешают ионы-восстановители: Hg^+ , Cu^+ , Sb^{3+} , Sn^{2+} , V^{3+} , Fe^{2+} .

Реактивы

1 MnSO_4 , 0,1 %-ный раствор;

2 KMnO_4 , 0,1 н. раствор;

3 HCl , 10 н. раствор.

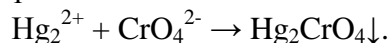
Реакции ионов Hg_2^{2+}

1 Хромат калия

K_2CrO_4

Аналитический сигнал - образование красного кристаллического осадка ($\text{pPP}=8,7$).

Осадок не растворим в щелочах и в разбавленной азотной кислоте:



Способ выполнения. На капельной пластинке. К одной капле анализируемого раствора добавляют каплю реагента.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,6 мкг Hg_2^{2+}

Предельное разбавление 1: 50 000

Мешают все ионы, образующие малорастворимые хроматы (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} и др.)

Реактивы

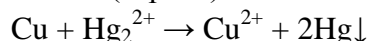
K_2CrO_4 , 0,5 н. раствор.

2 Реакции восстановления ионов ртути (I)

2а Медь металлическая

Cu

Аналитический сигнал - образование на поверхности меди амальгамы с металлической ртутью - серебристо-белого (серого) пятна:



Способ выполнения. На медной пластинке. На хорошо очищенную медную пластинку помещают каплю исследуемого раствора. Через несколько минут каплю протирают фильтровальной бумагой, на поверхности пластинки остается темно-серое пятно металлической ртути, которое при потирании бумагой становится серебристо-белым, приобретая вид зеркала. При нагревании ртуть испаряется и пятно исчезает в отличие от аналогичной реакции с солями серебра.

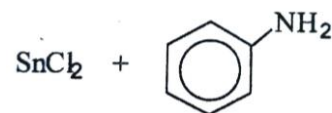
Чувствительность реакции

Мешают катионы ртути (II), дающие аналогичный эффект, а также большие количества ионов серебра.

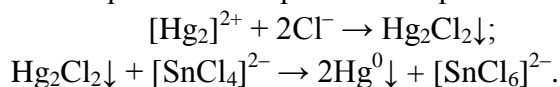
Реактивы

Медная пластинка

2б Хлорид олова (II) + анилин



Аналитический сигнал - образование серого или черного пятна металлической ртути:



Способ выполнения. На фильтровальной бумаге [1]. В центр бумаги помещают каплю анализируемого раствора, затем каплю раствора хлорида олова (II) и каплю анилина. Вначале выделяется белый осадок каломели Hg_2Cl_2 , который постепенно темнеет вследствие образования тонкодисперсной металлической ртути. При малых концентрациях ртути появляется кольцо.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 1 мкг Hg_2^{2+}

Предельное разбавление 1: 50 000

При предельном отношении 100:1 не мешают катионы серебра, меди, висмута, кадмия, сурьмы, олова, вольфрама и ванадия. При совместном присутствии ртути и меди вокруг черного пятна ртути образуется на периферии темно-коричневое кольцо меди. Присутствие молибдена всегда мешает - дает сине-зеленое пятно. Реакция достаточно специфична, но мало чувствительна, мешают ионы ртути (II).

Реактивы

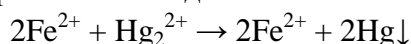
1 SnCl_2 , 5%-ный раствор в 10%-ной соляной кислоте; свежеприготовленный;

2 Анилин.

2в Сульфат железа (II)

FeSO_4

Аналитический сигнал - образование осадка металлической ртути:



Способ выполнения. В микропробирке. К (2-3) каплям анализируемого раствора добавляют (8-10) капель раствора сульфата железа (II) и кипятят. Ионы ртути (I) восстанавливаются до металлической ртути.

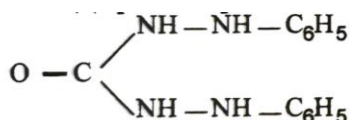
Чувствительность реакции

Аналогичную реакцию дают ионы серебра и ртути (II). Соединения ртути (II) - $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$ - не восстанавливаются.

Реактивы

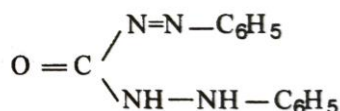
$FeSO_4$, 0,5 н. раствор.

3 Дифенилкарбазид

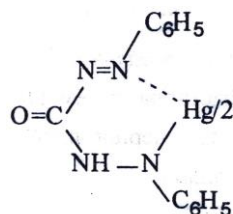


и

дифенилкарбазон



Аналитический сигнал - образование темно-синего (фиолетового) осадка комплексного соединения с ионами ртути (I) и (II):



Соединение ртути (I) нерастворимо в органических растворителях, тогда как со ртутью (II) растворяется в бензоле, толуоле и др. Поэтому слой органического растворителя окрашивается в синий цвет только в присутствии солей ртути (II).

Способ выполнения. а) На капельной пластинке. К капле анализируемого раствора добавляют каплю раствора азотной кислоты и каплю реактива. В присутствии ионов ртути (I) появляется сине-фиолетовое окрашивание.

б) На фильтровальной бумаге. Фильтровальную бумагу пропитывают спиртовым раствором дифенилкарбазида и высушивают. На приготовленную бумагу помещают каплю слабокислого исследуемого раствора. При обработке парами аммиака окраска пятна становится интенсивнее.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 10 мкг Hg_2^{2+}

Предельное разбавление 1: 100 000

Обнаружению ртути мешают Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , хроматы и молибдаты. Действие последних можно устранить добавлением 5%-ного раствора щавелевой кислоты.

Реактивы

1 Дифенилкарбазид, 1%-ный раствор в 96%-ном этиловом спирте;

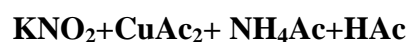
2 HNO_3 , 0,2 н. раствор.

Реакции ионов свинца(II)

1 Нитрит калия

+ ацетаты меди и аммония

+ уксусная кислота



Аналитический сигнал - образование черного кристаллического осадка $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$.

Способ выполнения. Под микроскопом. На предметное стекло наносят (1-2) капли анализируемого раствора ионов свинца (II), выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают каплей реактива.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,009 мкг Pb^{2+}

Предельное разбавление 1: 220 000

Ионы олова (II) предварительно окисляют до ионов олова (IV).

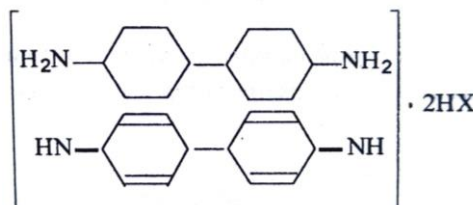
Реактивы

Смешивают равные объемы насыщенных растворов KNO_2 , $CuAc_2 \cdot H_2O$, NH_4Ac и 30 %-ной уксусной кислоты.

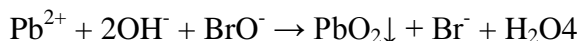
2 Бензидин



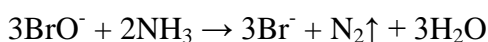
Аналитический сигнал - образование «бензидиновой сини», которая представляет собой продукт окисления, содержащий одну молекулу амина, одну - имида и две - одноосновной кислоты:



Окисление проводят диоксидом свинца. Для перевода солей свинца (II) в диоксид рекомендуется использовать гипобромиды (смесь щелочи и бромной воды):



Избыток гипобромиды мгновенно разрушается при добавлении аммиака:



Способ выполнения. На фильтровальной бумаге. На бумагу последовательно наносят по капле анализируемого раствора ионов свинца, раствора щелочи и бромной воды. Когда они полностью впитаются бумагой, добавляют 2 капли раствора аммиака, избыток которого удаляют при слабом нагревании бумаги. Затем добавляют каплю раствора бензидина. В зависимости от количества свинца пятно имеет цвет от голубого до глубоко-синего.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 1 мкг Pb^{2+}

Предельное разбавление 1: 50 000

Поскольку реакция проводится в щелочной среде, то остальные катионы, оседая в виде гидроксидов, не мешают проведению реакции.

Реактивы

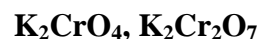
1 KOH, 2 н. раствор;

2 NH_4OH , раствор 1:1 (~10-12 %-ный раствор);

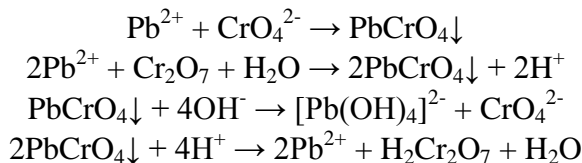
3 Бромная вода, насыщенный раствор;

4 Бензидин, насыщенный раствор в 5%-ной уксусной кислоте.

3 Хромат калия или дихромат калия



Аналитический сигнал - образование желтого осадка PbCrO_4 ($p\text{IP}=13,75$), нерастворимого в уксусной кислоте, в водном растворе аммиака, но растворимого в щелочах и в разбавленной азотной кислоте:



Способ выполнения. На капельной пластинке. На пластинку наносят последовательно по одной капле анализируемого раствора ионов свинца (II), уксусной кислоты и реагента.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум $6 \cdot 10^{-4}$ мкг Pb^{2+}

Предельное разбавление $1:3 \cdot 10^8$

Мешают катионы, образующие нерастворимые хроматы (Ba^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} и др.).

Реактивы

1 K_2CrO_4 , 0,2 н. раствор;

2 HAc , 0,5 н. раствор.

Таблица 22 Общине реакции катионов Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}

Реагент	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
HCl, растворимые хлориды	Белый творожистый осадок AgCl , растворимый в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KCN нерастворимый в HNO_3 , чернеет на свету	Белый осадок Hg_2Cl_2 , чернеющий от $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, растворим в HNO_3 (конц) и в «царской водке»	Белый кристаллический осадок (осаждение неполное) PbCl_2 , хорошо растворимый в горячей воде
H_2SO_4	Из концентрированных растворов серебра (I) белый осадок Ag_2SO_4	Из достаточно концентрированных растворов ртути белый осадок Hg_2SO_4	Белый осадок PbSO_4 , растворимый в щелочах и в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; растворим в HCl, H_2SO_4 (конц); растворим в NH_4Ac и $(\text{NH}_4)_2\text{Tart}$
NaOH, KOH	Темно-коричневый осадок Ag_2O , растворимый в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и в HNO_3 , разлагается на свету до металлического Ag	Черный осадок Hg_2O , растворимый в HNO_3	Белый осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$, растворимый в щелочах, в HNO_3
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Белый осадок AgOH , быстро превращающийся в коричневый Ag_2O , растворим в избытке $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Черный осадок амидосоединения и металлической ртути, нерастворимый в избытке $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, растворимый в HNO_3 и в «царской водке»	Белый осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$, нерастворимый в избытке $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, растворим в HNO_3 и щелочах
H_2S ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$)	Черный осадок Ag_2S , нерастворим $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, растворим в HNO_3	Черный осадок, состоящий из HgS и Hg	Черный осадок PbS , нерастворимый в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, растворимый в HNO_3
KJ	Желтый осадок AgJ , растворимый в избытке KJ, нерастворимый в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и в кислотах, в растворах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KCN	Зеленый осадок Hg_2J_2 Разлагается на Hg + HgI_2	Желтый осадок PbJ_2 , растворим в горячей H_2O , в избытке KJ, в уксусной кислоте

K₂CrO₄	Кирпично-красный осадок Ag ₂ CrO ₄ или Ag ₂ Cr ₂ O ₇ , растворим в NH ₃ ·H ₂ O, HNO ₃	Красный осадок Hg ₂ CrO ₄ , нерастворимый в щелочах и в HNO ₃ (разб)	Желтый осадок PbCrO ₄ , растворимый в растворах щелочей, нерастворимый в NH ₃ ·H ₂ O, HAc, NH ₄ Ac, (NH ₄) ₂ Tart
-------------------------------------	---	---	--

Таблица 23 Частные реакции катионов Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺

Реагент	Уротропин	Эозин	Реакции восстановления
Ag⁺	Белый осадок C ₆ H ₁₂ N ₄ ·AgNO ₃ , растворимый в HNO ₃ , NH ₃ ·H ₂ O, AgNO ₃ (изб)	Малиновый осадок, нерастворимый в HAc	Черный осадок Ag _{мет}

Реагент	Дифенилкарбазд	Реакции восстановления
Hg₂²⁺	Темно-синий осадок [(C ₆ H ₅) ₂ CON ₄ H] ₂ Hg, нерастворимый в органических растворителях	Серый осадок (пятно) Hg _{мет}

Реагент	Бензидин	KNO ₂ +CuAc ₂ +NH ₄ Ac+HAc
Pb²⁺	«Бензидиновая синь»	Черный осадок K ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆]

Вопросы для самопроверки

- 1 Каков цвет осадков соединений ионов серебра (I) оксида, хромата, иодида, фосфата?
- 2 Сравните растворимость галогенидов серебра. Какая из этих солей растворяется без остатка в разбавленном растворе аммиака? Почему?
- 3 Какими способами можно разрушить диаммиачный комплекс серебра?
- 4 Какая из серебряных солей: хлорид или хромат менее растворима? Будет ли хлорид серебра превращаться в хромат - в растворе хромата калия; хромат серебра в хлорид - в растворе хлорида калия?
- 5 Почему при отделении ионов серебра из раствора в виде осадка AgCl нельзя добавлять в раствор большой избыток хлорида (калия, натрия, соляной кислоты)?
- 6 Какими реагентами можно восстановить ионы серебра (I) до свободного металла? Какая из этих реакций является наиболее специфической?
- 7 Какие ионы мешают восстановлению ионов серебра (I) до металлического, образуя аналогичные признаки реакции?
- 8 Рассчитайте константу химического равновесия для следующих систем:

$$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$$

$$\text{AgBr} + 2\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Br}^-$$

$$\text{AgI} + 2\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{I}^-$$

$$\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{OH}^-$$

$$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{NH}_3 \leftrightarrow 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

В какую сторону смещены эти равновесия? Сделайте выводы об использовании приведенных реакций для обнаружения или отделения ионов серебра (I).

- 9 Можно ли для образования осадка хромата серебра использовать дихромат калия? Составьте протолитические равновесия, характерные для водных растворов хромат-дихромат-ионов.

10 Обнаружению ионов серебра (I) в виде красного осадка хромата мешают ионы меди (II) (по цвету), свинца (II) (по нерастворимости в уксусной кислоте). Каким образом в этом случае следует провести реакцию обнаружения ионов серебра в виде хромата?

11 Почему соли серебра (I) не восстанавливаются до металлического серебра в солянокислой среде?

12 Приведите примеры реакций обнаружения, в которых ионы серебра (I) выступают в роли катализатора. Какая из них проводится с целью обнаружения серебра?

13 Почему при действии раствора аммиака на соли ртути (I) образуется черный осадок? Какое различие наблюдается в продуктах реакции в зависимости от состава анализируемой соли ртути (I)?

14 Какого цвета получается осадок при взаимодействии ионов ртути (I) с йодидом калия, с хроматом калия, с едкой щелочью?

15 Почему, осадив ионы ртути (I) аммиаком в виде меркураммония и, растворив полученный осадок в разбавленной соляной кислоте, в растворе обнаруживаются капли металлической ртути?

16 Напишите уравнения реакций хлоридов серебра (I) и ртути (I) с раствором аммиака.

17 Назовите окрашенные осадки, образуемые ионами Hg (I) при их обнаружении в растворе.

18 Как отличить аморфные осадки хлоридов ртути (I) и серебра (I)?

19 Как проще всего отделить хлорид свинца (II) от хлорида ртути (I) и хлорида серебра?

20 С каким реактивом реакция обнаружения ионов свинца является наиболее чувствительной: с сероводородом, с хроматом калия, с серной кислотой, с йодидом калия?

21 Как перекристаллизовать осадок йодида свинца?

22 Из раствора, содержащего ионы марганца (II), алюминия (III), свинца (II), хрома (III), свинец был осажден хлорид-ионами и отфильтрован. При действии на фильтрат сульфидом натрия выпал черный осадок. Что это за осадок?

23 Чем похож и чем отличается осадок хромата свинца от осадка хромата бария?

24 В виде каких ионов свинец (II) присутствует в щелочном растворе?

25 Почему сульфат свинца (II), в отличие от сульфата бария, растворяется в соляной и азотной кислотах?

26 Чем объясняется растворимость сульфата свинца в едких щелочах?

27 Почему при действии дихромата калия на раствор соли свинца (II) в осадок, выпадает хромат свинца?

28 Почему раствор свинцовой соли после удаления осадка сульфата свинца дает помутнение от хромата калия?

29 Как можно объяснить тот факт, что нерастворимые в воде гидроксид свинца ($K_{sp} = 1,1 \cdot 10^{-20}$) и хлорид свинца ($K_{sp} = 1,6 \cdot 10^{-5}$) растворяются соответственно в избытке едкой щелочи и концентрированной соляной кислоты?

30 Чем отличается действие на раствор ионов свинца (II) щелочей и водного аммиака?

31 Какими окислителями можно перевести ионы свинца (II) в соединение свинца (IV)?

32 Почему при обнаружении ионов свинца (II) реакцией с йодидом калия следует избегать добавления избытка последнего?

33 В присутствии каких окислителей можно обнаружить ионы свинца (II) бензидином? Объясните механизм реакции. Какие катионы мешают этой реакции? Опишите технику проведения реакции капельным методом на бумаге.

5 Реакции обнаружения анионов

В настоящее время не существует единой общепринятой классификации анионов при делении их на аналитические группы, поскольку нет таких реакций, с помощью которых можно было бы провести достаточно четкое разделение и выделение анионов по группам.

Поэтому, например, имеется классификация анионов по окислительно-восстановительным свойствам [1]:

1 группа - анионы-окислители: MnO_4^- , CrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_3^- , NO_2^- и др.

2 группа - анионы-восстановители: Cl^- , Br^- , I^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CNS^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.

3 группа - анионы индифферентные: SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , BO_3^{3-} , SiO_3^{2-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , F^- и др.

По другой классификации анионы разделены на группы по сходным реакциям на определенные реагенты [4]:

I группа - SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , CO_3^{2-} .

II группа - PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{2-}

III группа – CrO_4^{2-} , MnO_4^- , NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- , JO_3^- , ClO^-

IV группа - Cl^- , Br^- , I^- , F^- , BO_3^{3-} , SiO_3^{2-}

V группа – CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$

VI группа – CN^- , CNS^- , $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$

В данном пособии использована классификация, по которой все анионы разделяются на три группы в соответствии с действием групповых реагентов-осадителей – хлорида бария и нитрата серебра [6]:

I группа Групповой реагент 0,5 н. раствор BaCl_2 (рН 7-9)	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SiO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.	Соли бария, малорастворимые в воде, но растворимые в разбавленных кислотах (за исключением BaSO_4)
II группа Групповой реагент 0,5 н. раствор AgNO_3 (в 2н. HNO_3)	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , CNS^-	Соли серебра, малорастворимые в воде и HNO_3
III группа Группового реагента нет	NO_3^- , NO_2^- , Ac^- , MnO_4^- и др.	Соли бария и серебра растворимы в воде

Большинство анионов можно открывать в присутствии всех остальных ионов, то есть дробным методом в отдельных порциях анализируемого раствора. Поэтому реакции с групповыми реагентами, в основном, имеют значение для предварительных испытаний при установлении наличия или отсутствия тех или иных групп анионов.

Обнаружение анионов целесообразно проводить после того, как проведен эксперимент по обнаружению катионов, поскольку многие катионы обладают собственной окраской, обладают окислительно-восстановительными свойствами, образуют осадки с рядом анионов и мешают их обнаружению.

Желательно, чтобы исследуемый раствор на анионы содержал лишь катионы NH_4^+ , K^+ и Na^+ . Удаление остальных катионов из раствора можно осуществить кипячением с карбонатом натрия или пропусканием исследуемого раствора через катионит, содержащий ионы натрия. Возможно применение и других методов.

Вопросы для самопроверки

1 Укажите число групп анионов по осадительной классификации; по окислительно-восстановительной классификации.

2 Почему, приступая к анализу растворов анионов, выгодно знать, какие в нем содержатся катионы?

3 Почему для открытия каждого аниона необходимо в большинстве случаев провести несколько частных реакций, тогда как для открытия катионов достаточно одной характерной реакции?

4 Можно ли сразу сделать выводы об отсутствии тех или иных анионов, зная наличие определенных катионов и проверив отношение раствора к некоторым кислотам?

5 Для чего и какие проводятся предварительные испытания при анализе на анионы?

6 Какие анионы проявляют себя при предварительном испытании на анионы неустойчивых в растворах кислот? Как проводится это испытание?

7 При проверке pH испытуемого раствора оказалось, что среда сильно кислая. Какие анионы не могут присутствовать в этом растворе?

8 В каких формах могут присутствовать в растворе анионы слабых кислот в зависимости от величины pH испытуемого раствора?

9 Какие анионы могут присутствовать в растворе, если pH испытуемого раствора оказался больше семи?

10 При подкислении уксусной кислотой исследуемый раствор приобрел желтую окраску. О совместном присутствии каких анионов это говорит и как убедиться в их присутствии?

11 Как проводится проба на выделение газов и какими способами можно различить выделяющиеся газы?

12 Как проводится предварительное испытание на анионы-окислители? Какие анионы и катионы могут быть в растворе при положительной реакции?

13 Какие анионы проявляют себя при предварительном испытании на анионы восстановители? Какими способами проводится это испытание? Какие катионы также могут проявлять себя при этом?

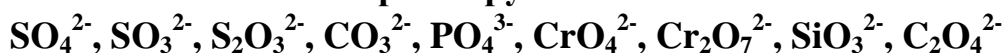
14 Почему при предварительном испытании на анионы-восстановители с раствором перманганата калия проявляет себя больше анионов, чем при испытании с раствором йода?

15 Какой из ионов сильнее как восстановитель: хлорид или бромид; бромид или иодид; хлорид или иодид; тиосульфат или тиоцианат; сульфит или сульфид; сульфит или тиосульфат; тиосульфат или сульфид; нитрит или сульфит?

16 В чем отличие пробного анализа от систематического?

17 Что такое групповой реактив?

5.1 Первая группа анионов



Анионы данной группы образуют с раствором хлорида бария нерастворимые в воде осадки, которые растворимы в разбавленных минеральных кислотах (кроме BaSO_4). С нитратом серебра (I) анионы первой группы также образуют малорастворимые в воде соли, которые растворимы в разбавленных кислотах.

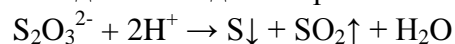
Общегрупповые реакции

1 Хлорид бария

BaCl₂

Аналитические сигналы - образование белых или желтых осадков в нейтральном или слабощелочном растворах (рН 7-9), растворимых в растворах разбавленных минеральных кислот.

SO₄²⁻ - белый кристаллический осадок BaSO₄, нерастворим в разбавленных минеральных кислотах даже при нагревании; выпадает даже из очень разбавленных растворов. Эта реакция может служить реакцией открытия сульфат-ионов в присутствии других анионов. Но могут быть осложнения в присутствии SO₃²⁻ и S₂O₃²⁻ - поскольку в кислой среде они выделяют белые осадки свободной серы:



Поэтому для увеличения чувствительности реакции обнаружения SO₄²⁻ - ионов, реакцию осаждения проводят в присутствии KMnO₄, который соосаждается с BaSO₄ и окрашивает осадок в фиолетовый цвет. Избыток перманганат-ионов из раствора удаляют добавлением пероксида водорода или щавелевой кислоты.

Способ выполнения. В центрифужной микропробирке. К капле анализируемого раствора добавляют каплю раствора перманганата калия и каплю раствора реагента. Фиолетовый осадок BaSO₄ не обесцвечивается пероксидом водорода, а также щавелевой кислотой.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 20 000

Ионы S₂O₃²⁻, SO₃²⁻, S²⁻ не мешают при предельном соотношении 1:100. BaSiO₃ не адсорбирует MnO₄²⁻-ионы. Понижения чувствительности реакции можно избежать, если реакцию проводить в уксуснокислом растворе.

Реактивы

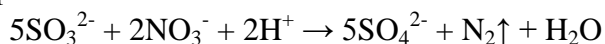
1 KMnO₄, 1% водный раствор (~0,05 н.);

2 BaCl₂, 1% (0,05 н.) водный раствор;

3 HAc, 4 н. раствор;

4 H₂O₂, 3% - ный раствор.

SO₃²⁻ - белый осадок BaSO₃, растворим в разбавленной соляной кислоте и разбавленной холодной азотной кислоте с выделением SO₂. Если растворение BaSO₃ вести при нагревании или в концентрированной азотной кислоте, то сульфит-ионы переходят в сульфаты и осадок BaSO₄, в кислоте не растворяется.



Происходит недооткрытие SO₃²⁻ - ионов и переоткрытие SO₄²⁻ -ионов. Необходимо также помнить, что продажные препараты сульфитов почти всегда содержат сульфаты.

S₂O₃²⁻ - белый кристаллический осадок BaS₂O₃. При нагревании растворимость этого осадка повышается. В разбавленных растворах легко образуются пересыщенные растворы или выпадает аморфный осадок, медленно переходящий в кристаллический. В этих случаях рекомендуют потереть предметное стекло стеклянной палочкой.

Способ выполнения. Под микроскопом. На предметное стекло наносят каплю анализируемого раствора, в которую вводят кристаллик хлорида бария. Выделяющийся осадок состоит из прямоугольников и розеток из прямоугольников.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,04 мкг $S_2O_3^{2-}$

Предельное разбавление 1: 150 000.

Проведению реакции мешают анионы, осаждаемые ионами бария.

CO_3^{2-} - образование из аммиачных растворов белого кристаллического осадка $BaCO_3$, растворимого в разбавленных минеральных и уксусной кислотах с выделением CO_2 .

PO_4^{2-} - образование в нейтральных растворах белого аморфного осадка $BaHPO_4$; в щелочной или аммиачной среде – $Ba_3(PO_4)_2$. Оба осадка растворимы в разбавленных растворах минеральных и уксусной кислот. При стоянии аморфный осадок переходит в кристаллический и становится труднорастворимым в уксусной кислоте.

SiO_3^{2-} - белый осадок $BaSiO_3$. Кислоты переводят его в студенистый осадок кремневой кислоты.

$C_2O_4^{2-}$ - белый осадок BaC_2O_4 , растворимый в минеральных кислотах, а при кипячении - и в уксусной.

CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$ - желтый кристаллический осадок $BaCrO_4$, образующийся в нейтральных и уксуснокислых растворах, растворимый в минеральных кислотах.

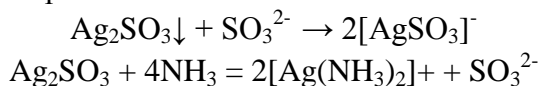
2 Нитрат серебра

$AgNO_3$

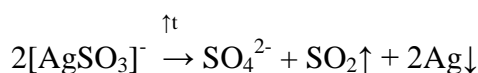
Аналитические сигналы:

SO_4^{2-} - белый осадок Ag_2SO_4 , хорошо растворимый в воде, поэтому выделяется только из концентрированных растворов сульфатов.

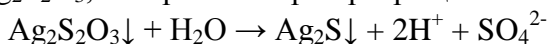
SO_3^{2-} - белый кристаллический осадок Ag_2SO_3 , растворимый в азотной кислоте, в избытке сульфит-ионов, в растворе аммиака:



При кипячении раствора комплексного соединения сульфита серебра выделяется серый осадок металлического серебра:



$S_2O_3^{2-}$ - белый осадок $Ag_2S_2O_3$, который быстро превращается в черный осадок Ag_2S .



Осадок тиосульфата растворим в аммиаке и в избытке тиосульфат-ионов вследствие образования комплексных ионов $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, $[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$ или $[Ag(NH_3)_2]^+$, а также в разбавленной азотной кислоте. Реакция образования $Ag_2S_2O_3$ одна из наиболее характерных для тиосульфат-ионов.

CO_3^{2-} - из нейтральных растворов карбонатов образуется небольшой белый осадок $AgHCO_3$, в присутствии аммиака количество осадка увеличивается. Из щелочного раствора карбонатов образуется белый осадок Ag_2CO_3 , который разлагается при кипячении с водой на Ag_2O и CO_2 . Осадки $AgHCO_3$ и Ag_2CO_3 легко растворяются в аммиаке, азотной и уксусной кислотах.

PO_4^{2-} - из нейтральных растворов образуется желтый осадок Ag_3PO_4 , легко растворимый в аммиаке, азотной и уксусной кислотах.

SiO_3^{2-} - из щелочных растворов растворимых силикатов нитрат серебра образует желтый осадок, растворимый в азотной кислоте. Полученный кислый раствор Ag_2SiO_3 быстро мутнеет из-за выделения кремниевой кислоты,

$C_2O_4^{2-}$ - белый творожистый осадок $Ag_2C_2O_4$, растворимый в аммиаке и в азотной кислоте.

CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$ - красно-бурые осадки Ag_2CrO_4 и $Ag_2Cr_2O_7$, образующиеся из нейтральных растворов, растворимые в аммиаке и в азотной кислоте; в уксусной кислоте нерастворимы.

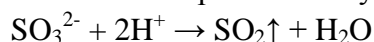
3 Кислоты

H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , CH_3COOH

Аналитические сигналы:

SO_4^{2-} - при действии кислот изменений в анализируемом растворе не происходит.

SO_3^{2-} - разбавленные растворы кислот легко разлагают сульфит-ионы:



Диоксид серы довольно хорошо растворим в воде (43,5 объема SO_2 в 1 объеме воды при 15 °C), поэтому при действии кислот газ выделяется не очень энергично, при нагревании - в большем количестве.

Концентрированные минеральные кислоты вызывают бурное выделение газа.

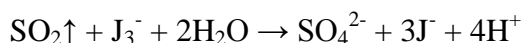
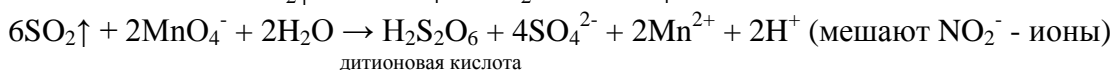
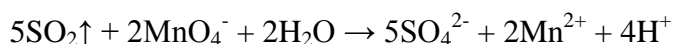
Уксусная кислота, в отличие от минеральных кислот, разлагает сульфиты гораздо в меньшей степени.

Реакция с кислотами - наиболее важная реакция обнаружения сульфит-ионов. Выделяющийся диоксид серы (IV) можно обнаружить несколькими способами:

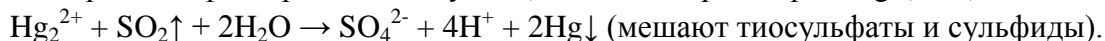
1 По специфическому удушливому запаху горячей серы;

2 По помутнению раствора баритовой воды, вследствие образования малорастворимого осадка $BaSO_4$;

3 По обесцвечиванию разбавленных растворов $KMnO_4$, или йода, вследствие их восстановления:



4 По почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором $Hg_2(NO_3)_2$:



Реакцию разложения сульфитов кислотами и дальнейшее обнаружение оксида серы (IV) следует проводить при следующих условиях:

1 Анализируемое вещество помещают в пробирку, приливают раствор 2 н. кислоты и быстро закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Свободный конец трубки помещают в пробирку с раствором баритовой воды или $KMnO_4$, или йода с крахмалом. Для усиления выделения газа пробирку с анализируемым веществом можно подогреть.

2 Для проведения реакции разложения лучше всего использовать хлороводородную кислоту, поскольку азотная кислота окисляет сульфиты до сульфатов, а серная кислота при сильном нагревании может выделять SO_2 .

3 Карбонаты должны отсутствовать, поскольку вызывают помутнение баритовой воды из-за образования $BaCO_3$.

4 В присутствии тиосульфат- и сульфид-ионов обнаружение оксида серы (IV) невозможно: тиосульфаты выделяют при подкислении SO_2 , а сульфиды – H_2S , которые обесцвечивают растворы KMnO_4 и йода.

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - легко разлагается разбавленными растворами минеральных кислот; при этом, кроме выделения SO_2 , реакция сопровождается появлением светло-желтого осадка (мути) свободной серы:



Этим свойством тиосульфатов можно воспользоваться для их обнаружения в присутствии сульфитов.

Концентрированные растворы кислот вызывают более бурное протекание этой реакции. Появление мути происходит тем быстрее, чем больше концентрация тиосульфат-ионов и выше температура раствора.

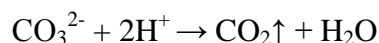
При проведении реакции в анализируемом растворе не должны одновременно присутствовать сульфит- и сульфид-ионы:



в присутствии которых легко переоткрыть тиосульфат-ионы. В отличие от карбонатов, тиосульфаты труднее разлагаются уксусной кислотой, чем минеральными кислотами.

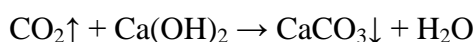
Практические приемы и условия проведения реакции тиосульфатов с кислотами такие же, как и для обнаружения сульфитов, после предварительного удаления сульфидов.

CO_3^{2-} - легко разлагаются разбавленными растворами минеральных и уксусной кислот с выделением диоксида углерода:



Углекислый газ плохо растворяется в воде: 1 объем воды растворяет 1 объем газа при 15 °С. Поэтому разложение карбонатов происходит с активным выделением газа, которое сопровождается шипением. Применение концентрированных растворов кислот вызывает более энергичное выделение газа.

Диоксид углерода - это бесцветный газ без запаха, вызывает помутнение известковой и баритовой воды:



Углекислый газ не обладает окислительно-восстановительными свойствами, поэтому не обесцвечивает растворы KMnO_4 и йода. Обнаружение карбонатов проводят в приборе, аналогичном для обнаружения SO_3^{2-} -ионов. При этом необходимо брать достаточно большой объем известковой или баритовой воды, поскольку при избытке CO_2 карбонаты кальция и бария могут перейти в растворимые гидрокарбонаты и образовавшаяся вначале муть, может исчезнуть:



При нагревании раствора гидрокарбонат-ионов снова выделяется муть, вследствие его разложения.

В присутствии тиосульфат- и сульфит-ионов рекомендуется поступать следующим образом:

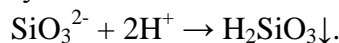
1 Для разложения карбонатов лучше применять уксусную кислоту, которая $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_3^{2-} - ионы разлагает труднее.

2 Для обнаружения CO_2 желательно использовать известковую воду, поскольку SO_2 также образует осадки в баритовой воде. Известковая вода мутнеет от SO_2 только при длительном пропускании газа.

3 Для поглощения SO_2 выделяющиеся газы следует предварительно пропускать через поглощающие растворы (KMnO_4 или йода).

PO_4^{3-} - кислоты не производят видимых изменений в растворах фосфатов и не применяются в химическом анализе для их обнаружения.

SiO_3^{2-} - растворимые силикаты легко переводятся разбавленными растворами кислот в малорастворимую кремниевую кислоту:

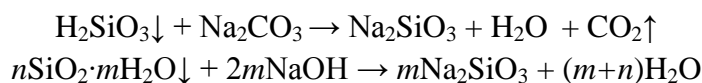


При медленном добавлении кислот к анализируемому раствору образуется студенистый гель кремниевых кислот $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. При быстром добавлении кислот кремниевые кислоты образуют коллоидный раствор (золь), долгое время не выделяющий осадок. На природные силикаты кислоты не действуют.

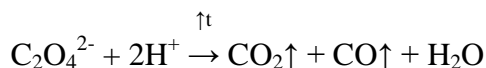
Осаждение кремниевых кислот никогда не бывает полным, поскольку они довольно хорошо растворимы в воде и кислотах с образованием золя. Из разбавленных растворов осаждение может не произойти совсем.

Для полного осаждения кремниевых кислот раствор несколько раз выпаривают досуха с концентрированной соляной кислотой. Кремниевые кислоты переходят в результате этого практически в нерастворимое в кислотах состояние. Так можно обнаружить силикат-ионы в присутствии других анионов. Эта реакция может быть использована для полного удаления силикат-ионов из раствора.

Выделенная кремниевая кислота растворима при кипячении в растворах Na_2CO_3 или щелочей - NaOH , KOH :

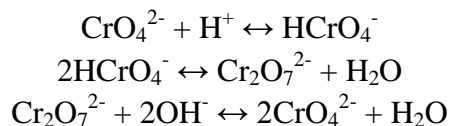


$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - разбавленные растворы минеральных и уксусной кислот заметных изменений в растворах оксалатов не производят. Концентрированная серная кислота разлагает оксалаты при нагревании:

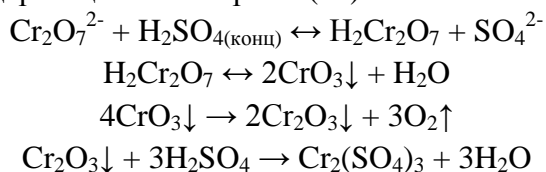


Выделяющийся оксид углерода (II) при поджигании горит синим пламенем.

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} - под действием разбавленных растворов минеральных кислот желтые CrO_4^{2-} -ионы переходят в оранжевые $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионы, которые под действием растворов щелочей опять переходят в хромат-ионы:



Эти протолитические равновесия с изменением окраски являются важным аналитическим признаком хромат- и дихромат-ионов. При действии концентрированной серной кислоты из растворов хрома (VI) выделяются игольчатые кристаллы CrO_3 красного цвета, которые при нагревании разрушаются с выделением кислорода и образованием растворов зеленого цвета, содержащих ионы хрома (III):

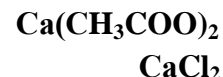


Для предварительных испытаний применяют концентрированную серную кислоту. Для этого на сухую соль действуют концентрированной кислотой. Реакцию проводят в микропробирке. От выделяющегося кислорода тлеющая лучинка загорается. Проведению реакции мешают перманганаты, пероксиды.

Частные реакции

Реакции SO_4^{2-} - ионов

1 Ацетат или хлорид кальция



Аналитический сигнал - образование характерных кристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* На предметное стекло наносят по капле анализируемого раствора и реагента. Для разбавленных растворов проводят концентрирование на водяной бане. После охлаждения кристаллы, образовавшиеся по краю капли, рассматривают под микроскопом.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,035 мкг SO_4^{2-}

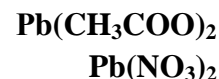
Предельное разбавление 1: 86 000

Реакции не мешают избытки ионов Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} . Свободные сильные кислоты мешают реакции, их нейтрализуют раствором ацетата аммония. Соли Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} замедляют осаждение гипса и приводят к образованию кристаллов необычной формы: мелких ромбов, сфероидов и пр.

Реактивы

$\text{Ca}(\text{Ac})_2$, (CaCl_2) , 1 % - ный раствор.

2 Ацетат или нитрат свинца (II)



Аналитический сигнал - образование белого кристаллического осадка PbSO_4 .

Способ выполнения. *Под микроскопом.* На предметное стекло наносят по капле анализируемого раствора и реагента. В зависимости от концентрации сульфат-ионов выпадают кристаллы различной формы; от дендритов и ромбов до шестиугольников и X-образных кристаллов (из разбавленных растворов).

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,018 мкг SO_4^{2-}

Предельное разбавление 1: 50 000

Это очень чувствительная реакция на соли серной кислоты.

Реактивы

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1 % -ный раствор в 5%-ной уксусной кислоте.

Реакции SO_3^{2-} - ионов

Реакции окисления - эти реакции могут протекать с участием сульфит-ионов под действием кислорода воздуха:

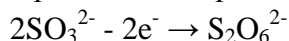


При этом сернистая кислота или ее соли медленно окисляются до серной кислоты или сульфатов. В присутствии более сильных окислителей реакция протекает быстро:



Раствор при этом приобретает кислую реакцию, что является отличительным признаком сульфит-ионов от сульфида и тиосульфата.

Иногда окисление сульфит-ионов протекает с образованием солей дитионовой кислоты:

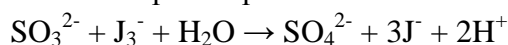


Рассмотрим наиболее важные в аналитическом применении *частные реакции окисления*.

1 Галогены

Cl₂, Br₂, J₂

Аналитический сигнал - водные растворы галогенов быстро окисляют сульфит-ионы с образованием сульфат-ионов. Причем, восстановление йода сопровождается не только подкислением, но и обесцвечиванием его растворов:



Этим можно воспользоваться для обнаружения сульфит-ионов в анализируемом образце. Сульфат-ионы, образующиеся при окислении сульфитов, могут быть затем обнаружены по реакции образования гипса. Тиосульфаты не мешают данной реакции, поскольку окисляются иодом до S₄O₆²⁻-ионов, тогда как хлор и бром окисляют S₂O₃²⁻ - ионы до сульфат-ионов. Мешают реакции сульфид-ионы, которые можно удалить осаждением солями свинца (II).

2 Перманганат калия

KMnO₄

Аналитический сигнал - обесцвечивание кислых растворов KMnO₄ на холоду:



В зависимости от условий проведения реакции наряду с сульфат-ионами образуются дитионат-ионы в большей или меньшей степени. Обесцвечивание раствора KMnO₄, может происходить и при пропускании газообразного оксида серы (IV) через раствор.

Чувствительность реакции

Ионы-восстановители мешают проведению этой реакции: S₂O₃²⁻, S²⁻, Fe²⁺, Sn(II), органические вещества и др.

Реактивы

1 KMnO₄, 0,02 н. раствор;

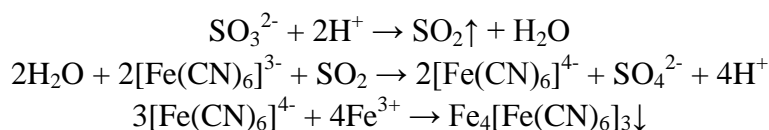
2 H₂SO₄, 2 н. раствор.

Для обнаружения сернистой кислоты можно воспользоваться не только ее восстановительной способностью, но и летучестью, что дает возможность проводить реакции в газовой камере, (например, в чашке Петри). Для этого узкую полоску фильтровальной бумаги смачивают (1-2) каплями реагента и помещают на внутреннюю сторону крышки газовой камеры. Анализируемое вещество помещают на дно камеры и обрабатывают (1-3) каплями разбавленного раствора минеральной кислоты и закрывают крышкой. В присутствии сульфит-ионов выделяется газообразный SO₂, реагирующий с *веществом-индикатором* на фильтровальной бумаге. В качестве реагентов можно использовать следующие вещества*:

* Гексацианоферрат (III) калия и хлорид железа(III)



Аналитический сигнал - образование синего осадка «берлинской лазури» $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CNS})_6]_3$.



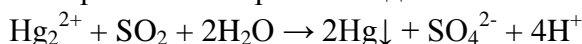
Реактивы

1 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 0,5 н. раствор, которым пропитывают полоску фильтровальной бумаги;
2 FeCl_3 , 0,5 н. раствор, пропитывают фильтровальную бумагу, смоченную раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

* Нитрат ртути (I)



Аналитический сигнал - образование черного осадка металлической ртути:

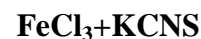


Мешают сульфид- и тиосульфат-ионы, которые также восстанавливают ионы ртути (I), поэтому их необходимо отделить от сульфит-ионов.

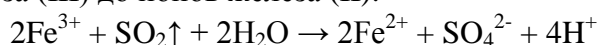
Реактивы

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, 0,5 и раствор, которым пропитывают полоску фильтровальной бумаги.

* Хлорид железа (III) и роданид калия



Аналитический сигнал - исчезновение красной окраски $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ вследствие восстановления ионов железа (III) до ионов железа (II):

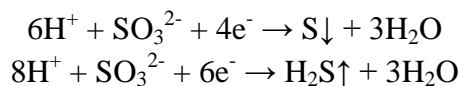


Реактивы

1 FeCl_3 , 0,5 н. раствор;
2 KCNS , 0,5 н. раствор.

Пропитывают полоску фильтровальной бумаги, помещая на нее друг на друга по 1 капле реагентов.

Реакции восстановления - сернистая кислота и ее соли - сульфиты под влиянием более сильных восстановителей могут выступать в роли окислителей и восстанавливаться при этом до элементарной серы или до сероводорода. Восстановление должно протекать в кислой среде:

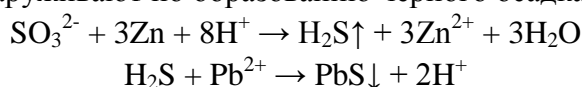


В качестве *восстановителей* можно использовать свободные металлы или хлорид олова(II):

3 Металлы



Аналитический сигнал - выделение в присутствии сульфит-ионов газообразного сероводорода, который обнаруживают по образованию черного осадка сульфида свинца (II):



Способ выполнения. В микропробирке. В пробирку помещают кусочек цинка, добавляют (3-4) капли разбавленного раствора HCl . При этом необходимо убедиться, что выделяющийся водород не содержит H_2S . Для этого фильтровальную бумагу, смоченную

раствором плюмбита (смесь $Pb(NO_3)_2 + NaOH$), подносят к отверстию пробирки. Отсутствие почернения бумаги говорит о том, что выделяющийся водород не содержит сероводорода. Затем в эту пробирку помещают (1-2) капли анализируемого раствора или несколько крупинок твердого образца. Опять подносят к отверстию пробирки фильтровальную бумагу, смоченную плюмбитом, и убеждаются, что выделяется H_2S .

Чувствительность реакции

Реакция применима при полном отсутствии в реактивах и анализируемом веществе сульфид-ионов. Тиосульфаты мешают проведению реакции, поскольку также образуют H_2S . Если в анализируемом образце наряду с сульфитами присутствуют свободные металлы, то возможно переоткрытие сульфид-ионов (!).

Реактивы

- 1 Zn, Fe, Al, Mg, металлические;
- 2 $Pb(NO_3)_2$, 0,5 н. раствор;
- 3 NaOH, 0,5 н. раствор.

Хлорид олова (II)

$SnCl_2$

Аналитический сигнал - образование желтого осадка сульфида олова (IV):



Способ выполнения. В микропробирке. К (1-2) каплям анализируемого раствора добавляют каплю разбавленного раствора HCl, (3-4) капли раствора хлорида олова (II) и нагревают. Выделяющийся сернистый газ окисляет ионы олова (II) до ионов олова (IV), которые выпадают в виде желтого осадка сульфида.

Чувствительность реакции

Тиосульфат-ионы взаимодействуют со $SnCl_2$ аналогично. В присутствии сульфид-ионов выделяется бурый осадок SnS .

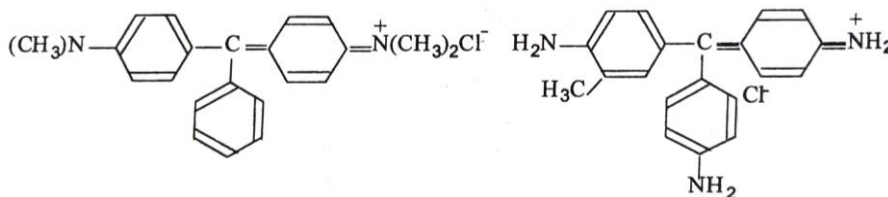
Реактивы

- 1 $SnCl_2$, 0,5 н. раствор в HCl;
- 2 HCl, 2 н. раствор.

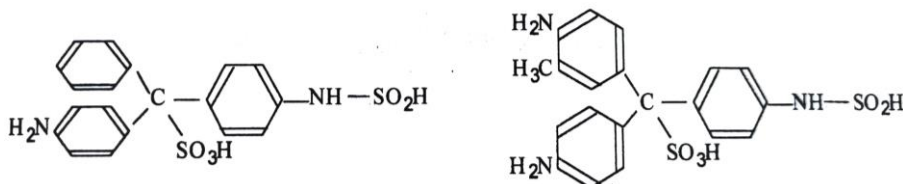
5 Малахитовый зеленый Б

или

фуксин



Аналитический сигнал - нейтральные растворы сульфитов обесцвечивают растворы трифенилметановых красителей вследствие разрушения хиноидной структуры красителей. При этом образуются сульфиновые кислоты: класс кислородсодержащих органических кислот средней силы с общей формулой $RSO(OH)$, где R — алкильный или арильный радикал:



Способ выполнения. На капельной пластинке. В углубление пластинки помещают каплю красителя и каплю нейтрального анализируемого раствора. В присутствии сульфит-ионов раствор обесцвечивается.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 1 мкг SO₂

Предельное разбавление 1: 50 000

В присутствии свободных кислот растворы красителей полностью не обесцвечиваются. Раствор нейтрализуют гидрокарбонатом натрия. Поскольку свободная щелочь также мешает проведению реакции, ее нейтрализуют уксусной кислотой.

Тиосульфаты и гидросульфиды не мешают. Сульфиды реагируют так же, как и сульфиты.

Реактивы

1 Малахитовый зеленый, 1 г растворяют в 40 см³ воды;

2 Фуксин, 0,1 %-ный раствор.

6 Нитропруссид натрия



Аналитический сигнал - нейтральные растворы сульфитов в присутствии реагента окрашиваются в розово-красный цвет, который усиливается в присутствии большого количества ZnSO₄. При добавлении K₄[Fe(CN)₆] образуется красный осадок.

Способ выполнения. В микропробирке. К капле гексацианоферрата (II) калия добавляют по 1 капле раствора соли цинка и нитропруссид натрия. Осаждается белый осадок гексацианоферрата (II) цинка. Затем добавляют каплю анализируемого раствора. В присутствии сульфит-ионов осадок окрашивается в красный цвет.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 3,2 мкг SO₃²⁻

Предельное разбавление 1: 16 000

Сульфаты и тиосульфаты не мешают. Сульфиды окрашивают осадок в фиолетовый цвет.

Реактивы

1 K₄[Fe(CN)₆], 1 н. раствор;

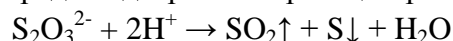
2 Zn(NO₃)₂ (ZnSO₄), насыщенный раствор;

3 Na₂[Fe(CN)₅NO], 1%-ный раствор.

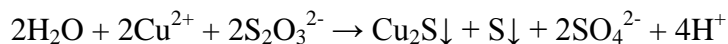
Реакции S₂O₃²⁻-ионов

Большинство тиосульфатов металлов плохо растворимо в воде, но при избытке тиосульфат-ионов образуются растворимые комплексные соединения.

Тиосульфат-ионы в кислой среде подвергаются реакции разложения



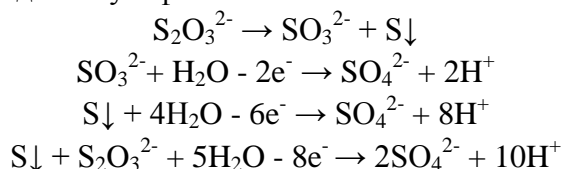
поскольку они содержат атомы серы в различных степенях окисления: +6 и -2. В связи с этим, при взаимодействии тиосульфат-ионов с катионами металлов очень часто образуются сульфиды, например:



Редокс-реакции протекают в двух направлениях (подобно сульфит-ионам). Слабые окислители переводят тиосульфат- в тетрагидрат-ионы:



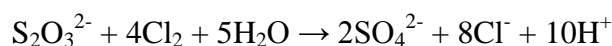
Сильные окислители переводят тиосульфаты в сульфаты, ($E_{2\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 = 0,29 \text{ В}$) причем реакция протекает в несколько стадий: сначала образуются сульфиты и выделяется элементарная сера. Затем сульфиты переходят в сульфаты, а при дальнейшем действии окислителя сера также переходит в сульфат-ионы:



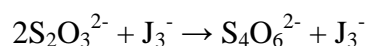
1 Галогены

Cl₂, Br₂, J₂

Аналитический сигнал - хлор и бром, являясь сильными окислителями, переводят тиосульфаты в сульфаты;



В то же время йод (более слабый окислитель) переводит тиосульфат- в тетрагидрат-ионы:



При этом происходит обесцвечивание раствора реагента. Несмотря на то, что сульфит-ионы также обесцвечивают растворы йода, имеются отличительные признаки для реакции с тиосульфат-ионами:

- при окислении тиосульфатов исходный раствор остается нейтральным;
- в результате реакции образуются тетрагидрат-ионы, которые отличаются от сульфат-ионов тем, что не осаждаются солями бария и способны восстанавливаться металлами (Zn, Fe, Al, Mg и др.) с образованием водорода.

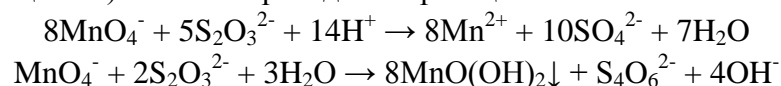
Реактивы

- 1 Хлорная, бромная вода;
- 2 J₂, 1% -ный раствор в 2% растворе KJ.

2 Перманганат калия

KMnO₄

Аналитический сигнал - обесцвечивание раствора реагента в кислой и щелочной среде. В кислой среде образуются ионы Mn²⁺, в щелочной среде – коричневый осадок MnO(OH)₂. Тиосульфат-ионы переходят в тетрагидрат- и сульфат-ионы. Восстановители (SO₃²⁻, S²⁻, Fe²⁺, Sn²⁺, органические вещества) мешают проведению реакции.



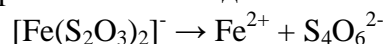
Реактивы

- 1 KMnO₄, 0,02 н. раствор;
- 2 H₂SO₄, 2 н. раствор.

3 Хлорид железа (III)

FeCl₃

Аналитический сигнал - образование темно-фиолетового комплексного соединения [Fe(S₂O₃)₂]⁻, окраска которого быстро исчезает вследствие восстановления железа:



Данная реакция характерна для тиосульфат-ионов, поскольку другие восстановители (SO₃²⁻, S²⁻ и др.) не образуют подобных окрашенных комплексов.

Реактивы

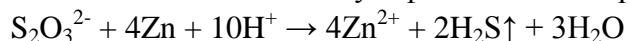
FeCl₃, 0,5 н. раствор в 1н. HCl.

Реакции восстановления. Подобно сульфит-ионам, тиосульфат-ионы способны вступать в реакции восстановления, восстанавливаясь при этом до элементарной серы и сероводорода.

4 Металлы

Fe, Zn, Al, Mg

Аналитический сигнал - восстановление тиосульфат-ионов до сероводорода:

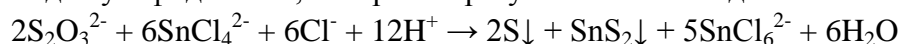


Практически реакцию проводят так же, как с сульфит-ионами.

5 Хлорид олова (II)

SnCl₂

Аналитический сигнал - в кислой среде при нагревании тиосульфат-ионы восстанавливаются до сульфид-ионов, которые образуют желтый осадок с ионами олова (IV):



Эта реакция аналогична реакции с сульфит-ионами.

Реакции CO₃²⁻

Поскольку все карбонаты разлагаются кислотами, то эта реакция является важнейшей для обнаружения даже нерастворимых карбонатов (см. выше).

Реакции PO₄²⁻

1 Магнезиальная смесь

MgCl₂+NH₃·H₂O+NH₄Cl

Аналитический сигнал - образование белого кристаллического осадка NH₄MgPO₄·6H₂O, легко растворимого в минеральной и уксусной кислотах, нерастворимого в аммиаке.

Способ выполнения. Под микроскопом. К капле анализируемого раствора на предметном стекле добавляют по капле растворов NH₄Cl и NH₃·H₂O, а затем вводят кристаллик хлорида магния. Осаждение фосфат-ионов можно проводить каплей готовой магнезиальной смеси. В присутствии солей фосфорной кислоты выделяются характерные трапедии и прямоугольные призмы. При быстрой кристаллизации кристаллы имеют форму звездочек и дендритов. Кристаллы не обладают плеохроизмом и имеют прямое погасание.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,01 мкг PO₄³⁻

Предельное разбавление 1: 66 000

Мешают ионы AsO₄³⁻, образующие аналогичный осадок.

Реактивы

1 Магнезиальная смесь: 10 г MgCl₂·6H₂O 10 г NH₄Cl растворяют в 50 см³ H₂O, добавляют 5 см³ 25%-ного раствора NH₃·H₂O и доводят водой до 100 см³;

2 NH₄Cl, 0,5 н. раствор;

3 NH₃·H₂O, 2 н. раствор;

4 MgCl₂ (MgSO₄), кристаллический.

2 Молибденовая жидкость



Аналитический сигнал - образование светло-желтого мелкокристаллического осадка $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ комплексной соли фосформолибденовой кислоты $\text{H}_3\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$. Он растворяется в избытке фосфатов, щелочах и в аммиаке, нерастворим в азотной кислоте.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* К капле анализируемого раствора, помещенной на предметное стекло, добавляют (2-3) капли раствора реагента. На холоду медленно выделяется осадок.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,55 мкг PO

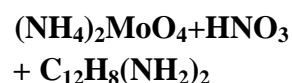
Предельное разбавление 1: 66 000

Необходим избыток реагента, поскольку $\text{H}_3\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$ проявляет повышенные окислительные свойства. Восстановители (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , J, Cl⁻ и др.) мешают реакции. Их предварительно удаляют, выпаривая раствор с концентрированной HNO_3 . Мешают также SiO_3^{2-} ионы, которые удаляют прибавляя HCl (концентрированный раствор).

Реактивы

Молибденовая жидкость: 1 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, растворяют в 12 см³, HNO_3 (d=1,18 г/см³).

3 Молибденовая жидкость + бензидин



Аналитический сигнал - окисление бензидина под действием фосформолибденовой кислоты с образованием двух продуктов синего цвета – «бензидиновой сини» и «молибденовой сини».

Способ выполнения. *На фильтровальной бумаге.* а) На беззольный фильтр помещают каплю кислого анализируемого раствора, сверху наносят по капле раствором молибдата аммония и бензидина. Влажное пятно некоторое время держат над концентрированным раствором аммиака, при этом постепенно появляется синее пятно, интенсивность которого зависит от концентрации фосфата.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 1,25 мкг P₂O₅

Предельное разбавление 1: 40 000

б) Чувствительность реакции можно повысить, если реакцию проводить следующим образом [2]: фильтровальную бумагу пропитать раствором молибдата аммония и просушить в сушильном шкафу. Затем сразу же наносят на бумагу по капле растворов бензидина, ацетата натрия и исследуемого раствора.

Обнаруживаемый минимум 0,05 мкг P₂O₅

Предельное разбавление 1:1 000 000

В условиях проведения опыта аналогичную реакцию дают растворимые силикаты. Образующаяся кремниймолибденовая кислота взаимодействует с бензидином.

Для маскирования кремниевой кислоты используют винную кислоту, которая образует комплексное соединение с молибденовой кислотой, не взаимодействующее с SiO_3^{2-} - ионами, а по отношению к фосфорной кислоте маскирования не происходит.

в) Реакцию можно проводить следующим методом: на фильтровальную бумагу наносят каплю исследуемого раствора. Сверху помещают каплю виннокислого раствора молибдата.

Бумагу немного нагревают над электрической плиткой для увеличения скорости реакции, Затем помещают каплю раствора бензидина, а бумагу выдерживают над аммиаком.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 1,5 мкг P_2O_5

Предельное разбавление 1: 33 000 (в присутствии 500-кратного избытка кремниевой кислоты).

Реактивы

1 $(NH_4)_2MoO_4$, 5 г соли растворяют в 100 см³ холодной воды и добавляют 35 см³ HNO_3 (d=1,2);

2 Бензидин, 0,05 г основания или хлорида бензидина растворяют в 10 см³ $CH_3COOH_{конц}$ и разбавляют водой до 100 см³;

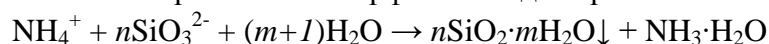
3 $(NH_4)_2MoO_4$, виннокислый раствор: 15 г винной кислоты растворяют в 100 см³ азотнокислого раствора молибдата аммония.

Реакции SiO_3^{2-} - ионов

1 Соли аммония

NH_4^+

Аналитический сигнал - образование аморфного осадка кремниевых кислот:



Способ выполнения. В микропробирке. К (1-2) каплям анализируемого раствора добавляют (2-3) капли раствора аммиака. При медленном выпадении осадка раствор подогревают на водяной бане.

Чувствительность реакции

Осаждение более полное, чем кислотами. Алюминий, олово и сурьма выделяют осадки гидроксидов, которые по виду похожи на осадок кремниевой кислоты. Поэтому необходимо делать поверочную реакцию на силикат-ионы: (2-3) капли анализируемого раствора выпаривают досуха, сухой остаток переносят на фильтр, обрабатывают раствором метиленового голубого и промывают холодной водой. На фильтре в присутствии силикат-ионов остается студенистый осадок кремниевой кислоты, окрашенный в синий цвет.

Реактивы

1 $NH_3 \cdot H_2O$ - 2 н. раствор;

2 Метиленовый голубой, 1 % раствор.

2 Бензидин и молибдат аммония

$C_{12}H_8(NH_2)_2 + (NH_4)_2MoO_4$

Аналитический сигнал - растворимые силикаты образуют с молибдатами растворимую в воде кремниймолибденовую кислоту $H_2SiO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot aq$ желтого цвета. Эта кислота в кислых растворах окисляет бензидин до синего цвета полухиноидного соединения, а молибден при этом образует «молибденовую синь».

Способ выполнения. На фильтровальной бумаге. К капле анализируемого раствора добавляют каплю раствора молибдата аммония и слегка нагревают над пламенем горелки. Затем на влажную бумагу помещают каплю бензидина и выдерживают некоторое время над концентрированным раствором аммиака. В присутствии силикат-ионов появляется синее окрашивание.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 1 мкг SiO_2

Предельное разбавление 1:50 000

Фосфаты мешают, поскольку дают аналогичную реакцию с бензидином, их необходимо предварительно отделять.

Реактивы

1 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 5 г соли растворяют в 100 см^3 холодной воды и добавляют $35 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$ ($d=1,2$);

2 Бензидин, 0,05 г основания или хлорида бензидина растворяют в $10 \text{ см}^3 \text{ CH}_3\text{COOH}_{\text{конц}}$ и разбавляют водой до 100 см^3 .

Реакции $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - ионов

1 Растворимые соли кальция

Ca^{2+}

Аналитический сигнал - образование белого кристаллического осадка CaC_2O_4 , растворимого в минеральных кислотах, но нерастворимого в уксусной кислоте. Это самая труднорастворимая соль кальция.

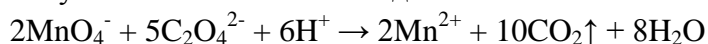
Детальное проведение этой реакции описано в разделе реакций на ионы кальция.

Мешают реакции ионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} .

2 Перманганат калия

KMnO_4

Аналитический сигнал - выделение газообразного CO_2 и обесцвечивание малинового раствора KMnO_4 при каталитическом действии ионов марганца (II). Выделение углекислого газа можно доказать по помутнению известковой воды.



Способ выполнения. В микропробирке. Поскольку проведению реакции мешают многие восстановители (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- и пр.), то оксалат-ионы необходимо предварительно отделить.

В микропробирку помещают (3-4) капли анализируемого раствора, добавляют (1-2) капли щелочи до слабощелочной реакции (устраняют действие сильных кислот), а затем подкисляют раствор до pH (4-5) уксусной кислотой. После этого к раствору добавляют (3-4) капли раствора хлорида кальция и содержимое пробирки нагревают в течении (1-2) минут. Выпавший осадок оксалата кальция отделяют от раствора центрифугированием и промывают его очень тщательно горячей водой, чтобы удалить ионы-восстановители. К промытому осадку добавляют (2-3) капли серной кислоты и нагревают.

Полученный раствор обрабатывают каплей раствора сульфата марганца (II) и добавляют по каплям раствор перманганата калия. В присутствии оксалат-ионов раствор реагента обесцвечивается.

Чувствительность реакции

Проведению реакции мешают ионы-восстановители.

Реактивы

1 NaOH (KOH), 2 н раствор;

2 HAc, 2 н раствор;

3 CaCl_2 , 0,5 н раствор;

4 H_2SO_4 , 2 н раствор;

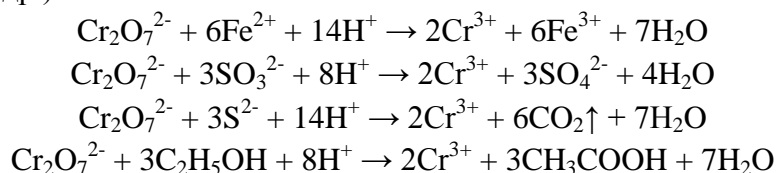
5 MnSO_4 , 0,5 н раствор;

6 KMnO_4 , 0,02 н раствор.

Реакции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (CrO_4^{2-}) - ионов

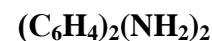
Реакции восстановления

Поскольку дихромат - ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ являются сильными окислителями ($E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+} = 1,37 \text{ В})$, ($E^0(\text{CrO}_4^{2-}/2\text{Cr}(\text{OH})_3 = -0,13 \text{ В})$), то в присутствии веществ, способных окисляться, происходит восстановление до ионов хрома (III). В результате цвет раствора меняется от желто-оранжевого до зеленого. В качестве восстановителей могут выступать как неорганические вещества (Fe^{2+} , SO_3^{2-} , S^{2-} , J , Cl), так и органические (этиловый спирт, щавелевая кислота и др.):



Реакции восстановления проводят в микропробирке, в случае необходимости - при нагревании.

1 Бензидин



Аналитический сигнал - образование сине-фиолетового кристаллического осадка продуктов окисления бензидина.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* К капле анализируемого раствора хромат-ионов на предметном стекле добавляют (1-2) капли уксуснокислого раствора бензидина. В зависимости от концентрации реагирующих веществ образуются иглы и пучки от зеленого до сине-фиолетового цвета.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,009 мкг Cr(VI)

Предельное разбавление 1: 110 000

Другие окислители дают аналогичную реакцию. Хлорид-ионы не мешают.

Реактивы

Бензидин, насыщенный раствор в 5%-ной уксусной кислоте.

2 Ацетат свинца



Аналитический сигнал - образование желтого кристаллического осадка, нерастворимого в уксусной кислоте, но хорошо растворимого в едких щелочах.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* На предметное стекло поместить каплю исследуемого раствора (рН 5-7) и добавить каплю реагента. Образуется желтый осадок хромата свинца, кристаллы которого характеризуются прямым погасанием и желто-зеленым плеохроизмом.

В случае выпадения мелкокристаллического осадка, его промывают водой, немного подсушивают и добавляют каплю щелочи. В этом случае образуются желтые или оранжевые друзы и кристики основной соли хромата свинца.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,02 мкг Cr(VI)

Предельное разбавление 1: 50 000

Даже большие избытки хлоридов не мешают реакции,

Реактивы

- 1 PbAc₂, 1 % -ный раствор в 5 %-ной уксусной кислоте;
- 2 NaOH (KOH), 2 н. раствор.

Вопросы для самопроверки

- 1 Как доказать присутствие в растворе сульфат-ионов?
- 2 Присутствие каких анионов мешает обнаружению сульфатов по реакции с ионами бария (II)?
- 3 Реакция обнаружения сульфата в виде осадка с солью бария малоспецифична. Как сделать ее более специфичной?
- 4 Как различить осадки сульфата бария и свинца (II)?
- 5 Какие микрокристаллоскопические реакции сульфата вам известны?
- 6 Приведите примеры реакций обнаружения сульфат-ионов по выпадению смешанных кристаллов.
- 7 Как доказать присутствие в растворе сульфит-иона?
- 8 Как доказать присутствие сульфит-иона в смешанном осадке сульфата, карбоната и сульфита стронция?
- 9 Как различить сухие сульфит и нитрит натрия?
- 10 Назовите не менее трех реакций, характерных для сульфит- и сульфат-ионов.
- 11 Назовите не менее трех реакций, общих для сульфита и тиосульфата и не менее трех реакций, отличающих их друг от друга.
- 12 Перед вами четыре пробирки с бесцветными растворами солей сульфата, сульфита, сульфида и тиосульфата натрия. Имея в распоряжении разбавленную серную кислоту, различите эти соли.
- 13 Как обнаружить сульфит-ионы с помощью перманганата калия в присутствии бромид- или йодид-ионов?
- 14 Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства сульфит- и нитрит-ионов в сравнении с редокс-парой $J_3^- \rightarrow 3J^-$. Сделайте выводы об аналитических возможностях этой пары при обнаружении в растворе ионов сульфита и нитрита. Мешают ли этим реакциям присутствие ионов тиоцианатов, тиосульфатов?
- 15 Назовите не менее десяти ионов (катионов и анионов), способных обесцветить кислый раствор перманганата калия.
- 16 Как обнаружить сульфит-ион перманганатом калия в присутствии нитрита натрия?
- 17 По приведенной схеме превращений опишите технику проведения одной из реакций обнаружения сульфит-иона в растворе:
$$SO_3^{2-} \rightarrow SO_2 \rightarrow H_2S \rightarrow PbS$$
- 18 Как проводится «фуксиновая проба» на присутствие сульфит-ион?
- 19 Назовите реакции обнаружения сульфит-ионов по изменению окраски реагента.
- 20 Анионы карбоната, сульфита, сульфида являются анионами летучих кислот, легко выделяющихся в виде газов. Пропусканием этих газов через какие жидкости можно обнаружить и различить их?
- 21 Как доказать присутствие в растворе карбонат-ионов?
- 22 Как доказать в растворе наличие карбонат-ионов в присутствии сульфит-ионов?
- 23 Смесь сульфатов кальция, стронция, калия и свинца прокипятили с раствором соды. Расположите катионы в ряд по увеличению степени превращения в карбонат.

24 Что такое «известковая («баритовая») вода»? Для обнаружения каких ионов их можно применять? Как проверить ее пригодность для работы?

25 Почему при обнаружении карбоната выделяющийся газ нельзя долго пропускать через «известковую («баритовую») воду»?

26 Дайте аналитическую характеристику (чувствительность, специфичность) реакции обнаружения карбонат-ионов действием кислот.

27 В двух сосудах имеются карбонат и сульфит калия. Назовите минимум пять свойств, общих для данных солей, и пять свойств, по которым можно отличить карбонат и сульфит.

28 Как обнаружить в растворе фосфат-ионы?

29 Что такое «магнезиальная смесь»?

30 Какая из реакций обнаружения фосфат-иона является более чувствительной: с магнезиальной смесью или с молибденовой жидкостью?

31 Присутствие каких анионов и катионов в растворе мешает обнаружению фосфат-ионов с помощью молибденовой жидкости?

32 Какие анионы первой группы можно потерять при подкислении анализируемого раствора?

33 Что такое «молибденовая синь», «бензидиновая синь»? Как осуществляется капельная реакция обнаружения фосфат-иона, обеспечивающая образование обеих синей?

34 Какими отличительными чертами обладает фосфат серебра по сравнению с фосфатами бария или кальция?

35 Какие имеются варианты применения молибденовой жидкости для обнаружения фосфат-иона? Какие ионы мешают этим реакциям?

36 Какой ион мешает обнаружению фосфат-иона в виде желтого осадка фосфоромолибдата аммония, давая желто-окрашенную гетеромолибденовую кислоту? Как устранить его мешающее действие?

37 Чем похожи силикат и фосфат-ионы? По каким реакциям они различаются?

38 Каково влияние кислотности среды при действии на фосфат- или силикат-ионы групповых реагентов хлорида бария и нитрата серебра?

39 Почему катионы алюминия мешают обнаружению силикат-иона в виде геля?

40 Как различить бесцветные растворы карбоната, силиката, фосфата, сульфата, сульфита натрия действием разбавленной соляной кислоты?

41 Какая из реакций обнаружения силикат-иона является наиболее чувствительной? Какая наиболее специфичной?

42 Какие методы удаления силикат-ионов из раствора известны?

43 Какими реагентами можно выделить в свободном виде кремневые кислоты? Какие свойства этих кислот лежат в основе реакции обнаружения силикат-иона в растворе при совместном присутствии с другими анионами?

44 Для силиката одной из характерных реакций является образование кристаллов Na_2SiF_6 в виде шестиугольников и шестилучевых розеток, иногда окрашенных в розовый цвет. Как осуществить эту реакцию?

45 Бесцветный, подкисленный соляной кислотой, раствор являющийся смесью серосодержащих анионов, вызвал посинение смеси йодида калия с крахмалом. Какие анионы могли быть в растворе?

46 В виде каких осадков, имеющих характерную окраску, можно обнаружить хромат-ионы? Какая из них более чувствительна в пробирочном варианте?

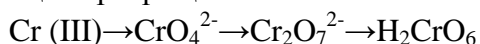
47 В какой среде следует проводить осаждение дихромата серебра? Опишите технику проведения этой реакции в микрокристаллоскопическом варианте. Какие анионы могут помешать этой реакции?

48 Красно-бурые кристаллы хромата серебра и белые кристаллы сульфата серебра являются изоморфными. Как осуществить микрокристаллоскопическую реакцию образования смешанных кристаллов хромата и сульфата серебра? Какого цвета кристаллы следует ожидать? Какие анионы могут помешать этой реакции?

49 Если в растворе одновременно с хроматом присутствуют хлорид-ионы, каким из катионов: серебра, свинца или бария лучше проводить осаждение хромата?

50 При обнаружении хромата капельной реакцией на бумаге по образованию «бензидиновой сини» для повышения чувствительности реакции добавляют каплю раствора пероксида водорода. Объясните действие пероксида.

51 Как осуществить следующее превращение



Охарактеризуйте аналитические признаки отдельных стадий этого превращения.

52 По растворимости в каких реактивах можно различить осадки хроматов свинца, серебра и бария?

5.2 Вторая группа анионов

Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , CNS^-

Эта группа анионов осаждается раствором нитрата серебра (I) (это групповой реагент) в слабокислом растворе, подкисленном азотной кислотой. Образующиеся осадки нерастворимы в разбавленной азотной кислоте - отличие от анионов I группы. Анионы II группы не осаждаются раствором хлорида бария.

Некоторые анионы II группы мешают обнаружению друг друга, например S^{2-} -ионы, как и другие восстановители, мешают обнаружению йодид- и бромид-ионов. Поэтому, если в исследуемом растворе присутствуют все анионы II группы, обнаружение их следует проводить в определённой последовательности.

Общегрупповые реакции

1 Нитрат серебра (I)



Аналитические сигналы:

Cl^- - образование белого творожистого осадка AgCl , который при нагревании и встряхивании собирается в хлопья, не растворяющиеся в минеральных кислотах, даже в концентрированной азотной кислоте при нагревании.

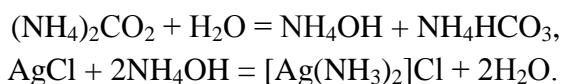
Важнейший аналитический признак хлорид-ионов - осадок AgCl растворим в растворе аммиака:



При подкислении этого раствора азотной кислотой вновь образуется осадок хлорида серебра:

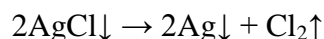


Хлорид серебра несколько растворим в растворе карбоната аммония, поскольку последний, вследствие гидролиза, содержит небольшое количество гидроксида аммония (pH 9,2):



AgCl также растворим в растворах KCN и Na₂S₂O₃, то есть в тех случаях, когда образуются устойчивые комплексные соединения серебра (I).

При воздействии света осадок хлорида серебра (I) постепенно разлагается, становясь сначала фиолетовым, а затем темно-серым, почти черным вследствие образования металлического серебра:



Способ выполнения. Под микроскопом. Описание реакции см. реакции катионов серебра (I).

Чувствительность реакции

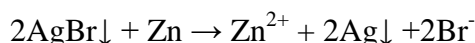
Обнаруживаемый минимум	0,05 мкг Cl ⁻
Предельное разбавление	1: 20 000

Реактивы

AgNO₃, 1%-ный раствор в 2 н. HNO₃.

Br⁻ - образование светло-желтого творожистого осадка AgBr. Окраска осадка может быть и белой, она зависит от размеров образующихся частиц. Осадок при нагревании и перемешивании собирается в хлопья, нерастворим в минеральных кислотах, трудно растворяется в растворе аммиака (требуется его высокая концентрация), практически нерастворим в растворе карбоната аммония. Это отличает бромид серебра (I) от хлорида. AgBr легко растворим в растворах комплексообразующих реагентов - KCN и Na₂S₂O₃.

Бромид серебра, так же как AgCl, легко взаимодействует с цинком (в виде пыли) в 2 н. растворе серной кислоты:



Выделяющиеся в раствор бромид-ионы могут быть обнаружены с помощью специфических реакций. Реакцию образования AgBr проводят аналогично реакции получения хлорида серебра.

Чувствительность реакции

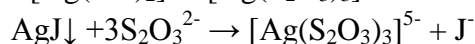
Обнаруживаемый минимум	0,05 мкг Br ⁻
Предельное разбавление	1: 20 000

Реактивы

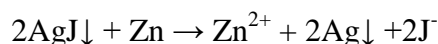
AgNO₃, 1%-ный раствор в 2 н. HNO₃.

При перекристаллизации из раствора аммиака образуются кристаллы, похожие на AgCl.

J - образование желтого творожистого осадка AgJ, который при перемешивании и нагревании собирается в хлопья. Осадок нерастворим в неорганических кислотах, аммиаке и в карбонате аммония, но легко растворяется в KCN и Na₂S₂O₃ с образованием комплексных соединений серебра (I), таких как [Ag(CN)₂]⁻ и [Ag(S₂O₃)₃]⁵⁻.



Подобно бромиду серебра, AgJ разлагается цинковой пылью в присутствии серной кислоты:



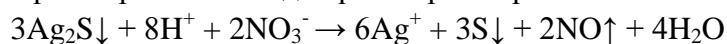
Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 1,0 мкг J⁻

Реактивы

AgNO₃, 1%-ный раствор в 2 н. HNO₃.

S²⁻ - образование черного осадка Ag₂S, нерастворимого в разбавленной азотной кислоте на холоду и в аммиаке. При нагревании осадок растворим в разбавленной HNO₃:



Способ выполнения. В микропробирке. К (1-2) каплям анализируемого раствора прибавляют каплю реагента.

Чувствительность реакции

Другие анионы не мешают проведению реакции.

Реактивы

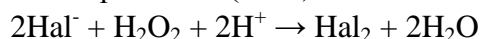
AgNO₃, 1%-ный раствор в 2 н. HNO₃.

CNS⁻ - образование белого творожистого осадка AgCNS, нерастворимого в разбавленной азотной кислоте и в растворе карбоната аммония, но несколько растворимого в аммиаке. Осадок AgCNS по свойствам близок к осадку хлорида серебра. Поэтому реакцию можно проводить как микрокристаллоскопическую. Кристаллы AgCNS после перекристаллизации из раствора аммиака нетрудно отличить от кристаллов AgCl.

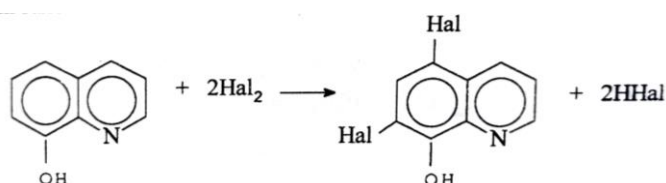
Применение в анализе

В присутствии больших количеств Br⁻, J⁻, CNS⁻ - ионов предложены следующие методики обнаружения Cl⁻ - ионов.

а) По Ф. Файглю. При добавлении к анализируемому раствору пероксида водорода происходит окисление бромид- и йодид-ионов до свободных галогенов, а тиоцианат-ионов - до сульфат-ионов или цианистого водорода или (CNS)₂:



Если в этот раствор ввести оксин (8-оксихинолин), то он взаимодействует со свободными галогенами:



Аналогично ведут себя по отношению к оксину и молекулы (CNS)₂. Кислый раствор галогенированного оксина не взаимодействует с раствором нитрата серебра. Поэтому реагировать будут только хлорид-ионы и данная реакция в описанных условиях считается специфической на хлорид-ионы в 2%-ном растворе солей других галогенов.

Способ выполнения. В микропробирке. В пробирку помещают по капле анализируемого раствора, растворов оксина, пероксида водорода, азотной кислоты и нагревают полученный раствор в течение 4 мин. Затем к раствору добавляют каплю раствора нитрата серебра. В присутствии хлорид-ионов, в зависимости от их концентрации, появляется помутнение или осадок.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 2 мкг Cl⁻
Предельное разбавление 1: 25 000

Реактивы

- 1 Оксин, 2%-ный раствор в уксусной кислоте (1:4);
- 2 H₂O₂, 2 части 6%-ной Н.О) и 1 часть 2 н. раствора уксусной кислоты;
- 3 AgNO₃, 1%-ный раствор.

б) Поскольку AgBr, AgI, AgCNS по сравнению с AgCl практически нерастворимы в карбонате аммония и аммиаке, то этим можно воспользоваться для отделения хлорида серебра. С этой целью осадок солей серебра перемешивают в 12 %-ном растворе карбоната аммония (рН~9,3). При этом хлорид серебра практически полностью растворяется, тогда как другие соли остаются в осадке, который отделяют от раствора центрифугированием. К прозрачному центрифугату добавляют (1-2) капли раствора бромида калия. Если появляется желто-белый осадок AgBr, можно сделать вывод о наличии Cl⁻ - ионов в исходной смеси. В отсутствие хлорид-ионов образуется едва заметное помутнение.

2 Хлорид бария(II)



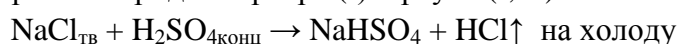
Cl⁻, Br⁻, I⁻, S²⁻, CNS⁻ - ионы с данным реагентом осадка не образуют.

3 Кислоты

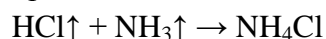


Аналитические сигналы:

Cl⁻ - разбавленные растворы кислот не действуют хлорид-ионы даже при нагревании. Концентрированная серная кислота разлагает многие хлориды на холоду, а при нагревании – большинство хлоридов, кроме хлоридов серебра (I) и ртути (I, II):

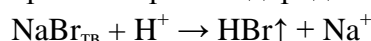


Выделяющийся хлороводород можно определить по резкому запаху. На влажном воздухе образуется белый «дым». Если реакцию проводить в газовой камере, то, помещенная в нее капля раствора AgNO₃ покрывается белым налетом, а рН-индикаторная бумажка, изменяет свой цвет. При проведении реакции в микропробирке HCl можно обнаружить по образованию белого «дыма», если к отверстию пробирки поднести стеклянную палочку, смоченную концентрированным раствором аммиака:

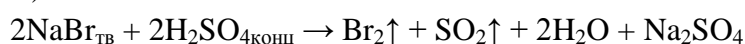


Реакцию с концентрированной серной кислотой применяют в предварительных испытаниях на присутствие хлоридов в сухих образцах, поскольку HCl очень хорошо растворим в воде.

Br⁻ - разбавленные растворы кислот не действуют на холоду. При нагревании бромиды щелочных металлов выделяют газообразный бромоводород:



Концентрированная серная кислота при нагревании разлагает бромиды (AgBr - с трудом) с образованием HBr. В зависимости от концентрации кислоты происходит реакция окисления HBr до свободного брома: чем выше концентрация кислоты, тем в больших количествах образуется Br₂. Одновременно серная кислота восстанавливается до диоксида серы (сернистая кислота):

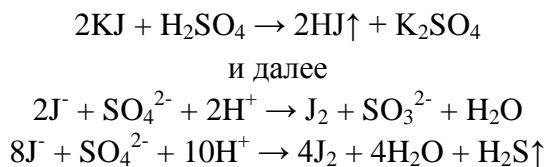


Подобно хлороводороду бромоводород - бесцветный газ с резким запахом, «дымящий» во влажном воздухе, хорошо растворим в воде, окрашивает раствор лакмуса в красный цвет,

при взаимодействии с аммиаком образует белый «дым» бромида аммония. Реакцию с концентрированной серной кислотой применяют в предварительных испытаниях на сухую соль, поскольку выделяющийся газообразный НВк окрашен парами свободного брома в красно-коричневый цвет.

J - разбавленные растворы кислот на холоду не действуют на йодиды, тогда как при нагревании выделяют йодоводород HJ.

Концентрированная серная кислота на холоду разлагает большинство йодидов, при нагревании - все:

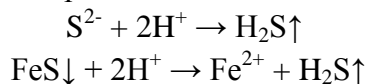


При проведении этой реакции при нагревании йод выделяется в виде фиолетовых паров. На холоду йод окрашивает раствор в темно-коричневый цвет, а при больших концентрациях выпадает в виде темно-серого осадка.

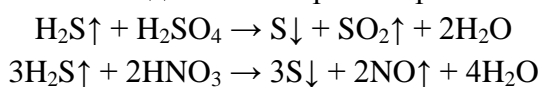
HJ - бесцветный газ с резким запахом (аналогично HCl, HBr), хорошо растворим в воде, дымит во влажном воздухе, при соприкосновении с парами аммиака образует белый «дым» NH₄J, легко разрушается многими реагентами.

Реакция с концентрированной серной кислотой часто применяется в предварительных испытаниях при обнаружении йодидов в сухом веществе. В присутствии J⁻-ионов образуются пары фиолетового цвета.

S²⁻ - разбавленные кислоты разлагают все растворимые сульфиды и многие нерастворимые с образованием сероводорода:



Концентрированные кислоты (H₂SO₄>65%; HNO₃>50%) и «царская водка» при нагревании разлагают все сульфиды, за исключением некоторых природных; при этом выделяющийся сероводород окисляется до элементарной серы:

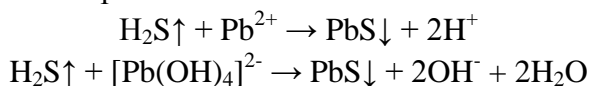


Реакцию разложения сульфидов кислотами применяют как наиболее важную для обнаружения сульфид-ионов. Их наличие доказывают по выделению сероводорода. Для этого лучше использовать сначала разбавленную соляную кислоту (во избежание окисления H₂S до серы), а если она не действует, то концентрированную и нагревание.

Выделяющийся сероводород можно обнаружить по специфическому запаху (запах «тухлых яиц»), по обесцвечиванию растворов йода или перманганата калия, а также в газовой камере, что наиболее удобно.

Метод обнаружения H₂S по обесцвечиванию растворов J₂ и KMnO₄ применяют редко, поскольку аналогичную реакцию дает и SO₂.

В газовой камере реакцию проводят в присутствии «свинцовой бумаги» - фильтровальной бумаги, смоченной раствором PbAc₂ или плюмбата (II) натрия; при выделении сероводорода бумага чернеет.



Эта реакция очень чувствительна. Поэтому, при наличии в лабораторном воздухе сероводорода, бумага может также почернеть, необходимо проводить холостой опыт.

Способ выполнения. *В газовой камере.* В камеру помещают (1-2) капли анализируемого раствора или (2-3) кристаллика исследуемого вещества. Сверху помещают (1-2) капли соляной или серной кислоты. Камеру закрывают стеклом, на которое прикреплена влажная «свинцовая бумага».

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 1,8 мкг Na₂S

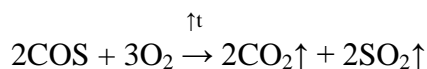
Сульфиты и тиосульфаты предварительно необходимо отделить.

Реактивы

1 HCl, 2 н. раствор;

2 «Свинцовая бумага» : фильтровальная бумага, смоченная 0,5 н. раствором ацетата свинца (II).

CNS⁻ - разбавленные кислоты не действуют на роданиды, серная кислота (1:1) разлагает кристаллические соли роданидов с выделением очень ядовитого серооксида углерода (оксосульфид углерода (IV)), который горит синим пламенем:



Сухие соли энергично разлагаются концентрированной серной кислотой с выделением резко пахнущей смеси газов: COS, HCOOH, CS₂, CO₂, SO₂ и серы.

4 Реакции окисления

Cl⁻ - слабый восстановитель, E⁰(Cl₂/2Cl⁻)=1,3 В, окисляется сильными окислителями в кислой среде:

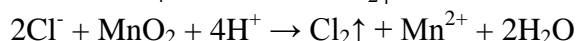
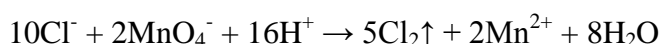
Перманганат калия

KMnO₄

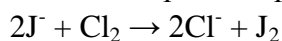
Диоксид марганца

MnO₂

Аналитический сигнал - выделение газообразного хлора и обесцвечивание реагента:



Способ выполнения. *а) В микропробирке.* К (2-3) каплям анализируемого раствора добавить (2-3) капли концентрированной H₂SO₄, раствора KMnO₄ (или немного MnO₂) и нагреть, выделяющийся хлор можно определить по резкому запаху и по посинению влажной йод-крахмальной бумаги, которую подносят к отверстию пробирки:



Чувствительность реакции

Проведению реакции мешают J⁻, Br⁻, NO₂⁻ - ионы, пары HNO₃.

Реактивы

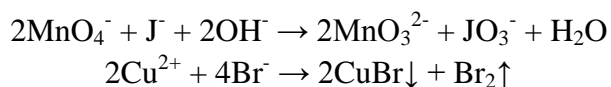
1 KMnO₄, 0,05 н. раствор;

2 MnO₂, в твердом виде;

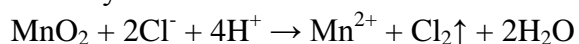
3 H₂SO₄, концентрированная.

4 Йод-крахмальная бумага : бумага, пропитанная раствором KI и крахмала.

б) В микротигле. (по Тананаеву Н.А). Анализируемый раствор помещают в микротигель, обрабатывают избытком KMnO_4 . Затем добавляют каплю раствора медного купороса и содержимое тигля выпаривают досуха. При этом сульфид-, сульфит- и тиоцианат-ионы окисляются до сульфатов, йодид - до йодатов, а бромид-ионы окисляются до брома:



Чтобы убедиться в полном разложении бромидов, необходимо внести в пары над тиглем влажную йод-крахмальную бумагу, которая при наличии в парах брома окрашивается в синий цвет. После полного разложения бромидов к сухому остатку прибавляют концентрированную серную кислоту:



Реакция ускоряется при нагревании. Выделение хлора можно определить с помощью йод-крахмальной бумаги или бумаги, смоченной раствором бензидина. На присутствие хлорид-ионов в растворе указывает побурение или посинение бумаги.

Чувствительность реакции

Исходный анализируемый раствор должен иметь нейтральную или слабощелочную реакцию. Обнаружению хлорид-ионов не мешают другие анионы.

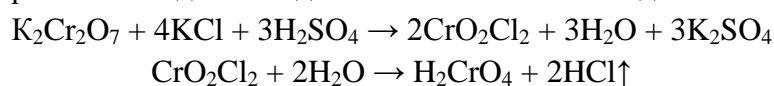
Реактивы

- 1 KMnO_4 , насыщенный раствор;
- 2 CuSO_4 , насыщенный раствор;
- 3 H_2SO_4 , концентрированная.

Дихромат калия

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Аналитический сигнал - образование хлорида хрома CrO_2Cl_2 (при проведении реакции сухим путем) - красно-бурой жидкости, которая кипит при 110°C и образует тяжелые пары, легко разлагается даже следовыми количествами воды:



Поэтому проба вещества и посуда, в которой выполняется реакция, должны быть сухими. Хлорид хрома отгоняют в пробирку с раствором щелочи, который окрашивается в желтый цвет:



Присутствие хромат-ионов возможно только при наличии хлорид-ионов в анализируемом веществе. Для доказательства образования CrO_4^{2-} -ионов проводят характерные реакции:

- образование желтого осадка хромата бария в уксуснокислом растворе;
- образование пероксокомплексов хрома (VI) при действии H_2O_2 в сернокислой среде (*Обнаруживаемый минимум* - 6 мкг Cl^-);
- окисление дифенилкарбазида в щелочной среде (*Обнаруживаемый минимум* - 0,35 мкг Cl^-).

Способы проведения этих реакций описаны выше (см. раздел - Реакции ионов Cr (III)).

Способ выполнения. В микропробирке. (1-2) микрошпателя сухого анализируемого вещества растирают приблизительно с двойным по массе количеством дихромата калия в фарфоровой ступке. Затем добавляют несколько капель серной кислоты до образования

густой кашицеобразной массы. Смесь вносят в пробирку и закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой. Второй конец трубки опускают в пробирку, заполненную раствором щелочи, но так, чтобы жидкость и трубка не соприкасались.

Пробирку с анализируемой смесью осторожно нагревают до появления красно-коричневых капель на конце отводной трубки. После проведения реакции окисления со щелочным раствором проводят поверочные реакции на присутствие хромат-ионов.

Чувствительность реакции

Бромиды и йодиды не мешают проведению реакции.

Окислители (MnO_4^- , ClO_3^- , NO_3^- , NO_2^-) мешают, поскольку в их присутствии выделяется свободный хлор, а хлорид хрома может в этих условиях вообще не образоваться.

В присутствии хлорат-ионов реакцию проводить не рекомендуется во избежание взрыва. Большие количества ионов-восстановителей (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} и др.) также мешают реакции. AgCl , Hg_2Cl_2 , HgCl_2 - малорастворимы и могут не вступать в реакцию окисления.

Реактивы

- 1 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, кристаллический;
- 2 H_2SO_4 , концентрированная;
- 3 NaOH , 2 н. раствор.

Br^- - более сильный восстановитель, чем Cl^- - ионы ($E^0(\text{Br}_2/2\text{Br}^- = 1,09 \text{ В})$, окисляется многими окислителями (KMnO_4 , KClO_3 , PbO_2 , MnO_2 , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$).

Хлорная вода

раствор Cl_2 в воде

Аналитический сигнал - выделение свободного брома, окрашивающего слой органического растворителя в оранжевый цвет.

Способ выполнения. В микропробирке. К (1-2) каплям анализируемого раствора добавляют по (1-2) капли раствора серной кислоты и хлорной воды. В присутствии бромид-ионов раствор темнеет. При добавлении (2-3) капель хлороформа или бензола слой растворителя окрашивается в оранжевый цвет, поскольку бром растворяется в органических растворителях лучше, чем в воде.

Чувствительность реакции

Избыток воды мешает обнаружению брома, который переходит при этом в BrCl желтого цвета. Данная реакция является одной из важнейших на Br^- - ионы.

Гидросульфит натрия и фуксин (фуксиновая проба)

NaHSO_3 +фуксин

Аналитический сигнал - основной трифенилметановый краситель фуксин с гидросульфитом образуют бесцветную соль сульфоновой кислоты, которая бромруется свободным бромом с образованием красно-фиолетового красителя. Это реакция Гвареши.

Способ выполнения. В газовой камере. Полоску фильтровальной бумаги смачивают бесцветным бисульфитным раствором фуксина и помещают ее на внутреннюю поверхность верхнего стекла газовой камеры. На нижнее стекло помещают (2-3) капли анализируемого раствора и (4-5) капель раствора хромовой кислоты. Закрытую газовую камеру нагревают на водяной бане. Через некоторое время бумага окрашивается в присутствии бромид-ионов в фиолетовый цвет.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 3,2 мкг Br⁻

Предельное разбавление 1: 15 600

Хлориды и йодиды не мешают обнаружению бромидов.

Реактивы

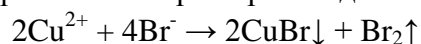
1 Фуксин, бисульфитный раствор: 0,1%-ный раствор фуксина обесцвечивают кристаллическим NaHSO₄ в присутствии концентрированной HCl

2 Хромовая кислота, 25%-ный раствор

Перманганат калия и сульфат меди



Аналитический сигнал - образование паров брома идет по реакции:



только в присутствии перманганат-ионов даже на холоду. При нагревании выделение брома происходит интенсивнее.

Способ выполнения. В микротигле. К капле анализируемого раствора добавляют несколько капель раствора перманганата и нагревают. Затем добавляют каплю раствора сульфата меди и накрывают тигель влажной йод-крахмальной бумагой. В присутствии бромид-ионов бумага синее. Можно воспользоваться бумагой, смоченной желто-зеленым раствором флуоресцеина, который от действия паров розовеет, переходя в эозин.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,005 мг Br⁻ в 0,05 см³

В присутствии йодид-ионов реакция нехарактерна.

Реактивы

1 CuSO₄, 2 н. раствор;

2 KMnO₄, насыщенный раствор;

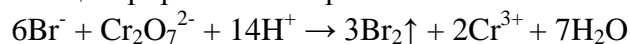
3 Йод-крахмальная бумага;

4 Флуоресцеин, 1 г растворяют в смеси 50 см³ воды и 50 см³ этилового спирта.

Дихромат калия



Аналитический сигнал - выделение паров свободного брома при нагревании у дихроматом в присутствии концентрированной серной кислоты:



Бромид хрома не образуется (отличие от хлоридов). В присутствии разбавленной серной кислоты и без нагревания дихромат калия не окисляет бромидов (отличие от хлоридов).

Способ выполнения. В микропробирке. К (1-2) каплям анализируемого раствора добавляют такое же количество реагента и каплю серной кислоты. Содержимое пробирки нагревают, а к отверстию подносят йод-крахмальную или флуоресцеиновую бумагу для обнаружения свободного йода.

Чувствительность реакции

Проведению реакции мешают ионы - восстановители.

Реактивы

1. K₂Cr₂O₇, 0,5 н. раствор;

2. H₂SO₃, концентрированная;
3. Йод-крахмальная бумага;
4. Флуоресцеиновая бумага.

Нитрит калия

KNO₃

На холоду в кислой среде реагент бромиды не окисляет (отличие от йодидов).

J - еще более сильный восстановитель, чем бромид-ионы ($E^0(J_2/2J) = 0,54$ В). Окисление происходит в кислой среде с образованием йода, который дает с крахмалом интенсивно-синий адсорбционный комплекс.

- Дихромат калия

K₂Cr₂O₇

Аналитический сигнал - выделение свободного йода в присутствии разбавленной серной кислоты на холоду (отличие от брома). Реакция аналогично идет и при нагревании. Органические растворители (хлороформ, сероуглерод, бензин) окрашиваются йодом в фиолетовый цвет. С сульфатом анилина образуются кристаллы полийодида $6C_6H_5NH_2 \cdot 3H_2SO_4 \cdot nJ \cdot J_4$.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* На предметное стекло помещают по капле анализируемого раствора и серноокислого раствора анилина, а также кристаллик дихромата калия. В зависимости от количества йодид-ионов достаточно быстро образуются красно-коричневые кристаллы полийодида в виде шестиугольников и трапеций с зеленым блеском в отраженном свете. При малых концентрациях йодид-ионов кристаллы имеют форму крестов, четырехлучевых звездочек или дендритов.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,22 мкг J⁻

Предельное разбавление 1: 9 000

Предельные отношения, при которых можно открывать J⁻ ионы:

J⁻ : Cl⁻ = 1:660 при 0,4 мкг J⁻ J⁻ : Br⁻ = 1:275 при 1,7 мкг J⁻

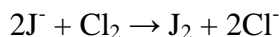
Реактивы

- 1 Анилин, 1%-ный раствор в 20%-ной серной кислоте;
- 2 K₂Cr₂O₇, кристаллический.

Хлорная вода

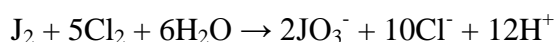
раствор Cl₂ в воде

Аналитический сигнал - хлор легко окисляет в водных растворах йодид-ионы до свободного йода



Раствор окрашивается при этом в темно-коричневой цвет, органические растворители экстрагируют молекулярный йод и окрашиваются в фиолетовый цвет. Раствор крахмала (C₆H₁₀O₅)_n окрашивается в синий цвет.

При добавлении избытка хлорной воды окраска исчезает вследствие дальнейшего окисления йода:



Способ выполнения. *В микропробирке.* К (1-2) каплям анализируемого раствора добавляют (2-3) капли раствора серной кислоты, (1-2) капли хлорной воды и каплю раствора крахмала или (3-4) капли органического растворителя. В присутствии крахмала раствор окрашивается в синий цвет, а раствор органического красителя - в фиолетово-розовый цвет.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 100 000

Проведению реакции мешают сульфид-, сульфит- и тиосульфат-ионы.

Реактивы

1 Cl₂, водный раствор;

2 H₂SO₄, 1 М раствор;

3 Крахмал, 1%-ный раствор;

4 Органические растворители - CHCl₃, CCl₄ или C₆H₆.

Применение в анализе

Реакцию окисления йодид-ионов хлорной водой можно использовать для одновременного обнаружения йодид- и бромид-ионов при совместном присутствии поскольку хлорной водой сначала окисляются йодиды, а затем бромиды:

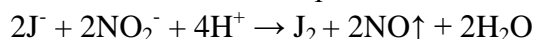
К слабокислому анализируемому раствору добавляют (2-3) капли органического растворителя и по каплям (!) приливают хлорную воду, перемешивая раствор после добавления каждой новой порции реагента. Доказательством присутствия йода является появление фиолетовой окраски растворителя, несмешивающегося с водой. Дальнейшее добавление хлорной воды приводит к обесцвечиванию раствора вследствие окисления йода до HJO₃. Затем начинается выделение брома, и слой органического растворителя окрашивается в красно-коричневый цвет.

Мешают реакции многие восстановители (SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, пр.).

Нитрит калия (натрия)

KNO₂ (NaNO₂)

Аналитический сигнал - окисление в кислой среде йодид-ионов до свободного йода:



Выделяющийся йод обнаруживают описанными выше методами.

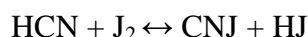
Способ выполнения. а) *На капельной пластинке.* К капле подкисленного анализируемого раствора добавляют несколько зерен крахмала и кристаллик реагента. Выделяющийся йод окрашивает крахмал в синий, а затем в черный цвет.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,17 мкг J⁻

Предельное разбавление 1: 6 000

При нагревании синяя окраска исчезает, и при охлаждении раствора вновь появляется. Чувствительность реакции уменьшается в присутствии больших количеств алюминиевых квасцов, сульфатов магния и щелочных металлов и других солей. Большие количества органических веществ (например, белков) блокируют йодкрахмальную реакцию. Цианиды подавляют реакцию:



Реактивы

1 KNO₃, кристаллический;

2 Крахмал, в твердом виде.

б) *На фильтровальной бумаге.* Фильтровальную бумагу предварительно пропитывают крахмальным раствором и высушивают. Анализируемый раствор подкисляют (рН~5) и каплю его помещают в центр бумаги. Сверху на влажное пятно помещают каплю реагента. В

зависимости от количества выделившегося йода пятно окрашивается в темный (почти черный) или синий цвет.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,025 мкг J⁻

Предельное разбавление 1: 2 000 000

Бромиды не мешают реакции (нитритом не окисляются).

Реактивы

1 Кислоты (HCl, H₂SO₄, HAc), 2 н. раствор;

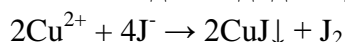
2 Крахмал, 1%-ный раствор;

3 KNO₂, 0,5 н. раствор.

Сульфат меди(II)

CuSO₄

Аналитический сигнал - образование осадка йодида меди (I) цвета слоновой кости:



В присутствии восстановителей (H₂SO₃, Na₂S₂O₃) йод восстанавливается до J⁻ - ионов, раствор в результате обесцвечивается и ясно виден светлый осадок.

Способ выполнения. а) *В микропробирке.* К (1-2) каплям анализируемого раствора добавляют каплю раствора сульфата меди и (1-2) капли раствора восстановителя.

Реактивы

1 CuSO₄, 0,5 н. раствор;

2 Na₂S₂O₃, 0,5 н. раствор.

Применение в анализе

Реакцию образования йодида меди (I) можно применять для отделения йодид-ионов от бромид- и хлорид-ионов. Для этого к анализируемому раствору добавляют избыток сульфата меди (II), а затем по каплям приливают раствор тиосульфата натрия до тех пор, пока коричневый цвет от свободного йода не исчезнет. В то же время раствор над осадком должен оставаться голубым от избытка сульфата меди. Если раствор полностью обесцветится, значит добавлен избыток тиосульфата натрия, который мешает отделению йодид-ионов, поскольку осадок CuJ растворим в избытке тиосульфат-ионов.

Осадок йодида меди (I) отделяют от раствора фильтрованием или центрифугированием. Избыток тиосульфат-ионов из раствора удаляют кипячением из кислого раствора, избыток ионов меди (II) удаляют осаждением сероводородом.

б) *Под микроскопом.* Реакцию образования осадка CuJ можно использовать для обнаружения йодид-ионов в присутствии бензидина. Для этого на предметное стекло помещают по одной капле анализируемого раствора, растворов ацетата меди и бензидина. Выпадает сине-зеленый осадок в виде пучков тонких игл.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,3 мкг J⁻

Предельное разбавление 1: 7000

Мешают CN⁻, CNS⁻ и Br⁻ - ионы.

Реактивы

1 Cu(CH₃COO)₂, насыщенный раствор;

2 Бензидин, насыщенный раствор в 10 %-ной уксусной кислоте.

Обнаружение Cl^- , Br^- и I^- при совместном присутствии

Обнаружение галогенид-ионов рекомендуется проводить в газовой камере.

В первую очередь в исследуемом растворе проводят обнаружение йодид- и бромид-ионов. Для этого каплю анализируемого раствора помещают на нижнее стекло камеры, в каплю вводят несколько зерен крахмала, кристаллик бертолетовой соли (KClO_3), каплю 2 н. раствора HCl . Сначала выделяется йод, который окрашивает крахмал в синий цвет. Через некоторое время синяя окраска бледнеет ($\text{I}_2 \rightarrow \text{IO}_3^-$) и появляется красно-коричневая окраска свободного брома.

Данное определение ионов удается при соотношении $\text{Br}^- : \text{I}^- = 1:1$. При больших концентрациях йодид-ионов последние необходимо удалить с помощью сульфата меди (II) (см. выше).

Хлорид-ионы в присутствии бромид- и йодид-ионов обнаруживают по реакции образования хлорида хрома в газовой камере.

Предварительно каплю анализируемого раствора выпаривают досуха с дихроматом калия, а сухой остаток смешивают с каплей концентрированной H_2SO_4 и помещают в газовую камеру, которую закрывают покровным стеклом. На внутренней поверхности покровного стекла должна находиться капля воды, в которую происходит поглощение хлорида хрома.

Смесь на нижнем стекле необходимо нагревать на слабом огне (на водяной бане) несколько минут. Затем каплю воды на верхнем стекле обрабатывают парами концентрированной азотной кислоты и вводят в нее по кристаллу Na_2SO_4 и AgNO_3 . В присутствии хлорид-ионов выпадают крупные смешанные кристаллы, окрашенные в желтый или желто-оранжевый цвет. Образование смешанных кристаллов увеличивает чувствительность реакции на хлорид-ионы.

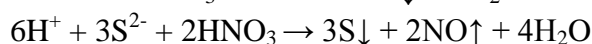
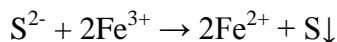
Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 3 мкг Cl^-

Предельное разбавление 1: 17000

Бромид- и йодид-ионы не мешают этой реакции.

S^{2-} - является достаточно сильным восстановителем ($E^0(\text{S}/\text{S}^{2-}) = -0,48 \text{ В}$) и легко окисляется до элементарной серы многими веществами: KMnO_4 , Fe^{3+} , J_2 , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, кислородом воздуха и другими. Наряду с серой могут получаться и другие продукты окисления сульфидов: SO_3^{2-} -, SO_4^{2-} - ионы.



Cl_2 , Br_2 , J_2

водные растворы галогенов

Аналитический сигнал - помутнение раствора вследствие образования элементарной серы и обесцвечивание раствора галогена.

Способ выполнения. а) В микропробирке. К 1-2 каплям анализируемого раствора приливают (1-2) капли раствора галогена в воде. Наблюдают помутнение раствора.

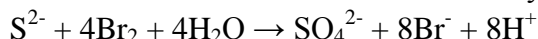
Чувствительность реакции

Другие анионы не мешают обнаружению сульфид-ионов. Большой избыток сульфит-ионов приводит к переоткрытию S^{2-} - ионов.

Реактивы

Cl₂, Br₂, J₂, насыщенные водные растворы.

б) *Под микроскопом.* Каплю слабокислого анализируемого раствора помещают на предметное стекло, а затем помещают стекло каплей вниз на склянку с бромной водой:



Затем на каплю с образовавшимися сульфат-ионами помещают каплю раствора хлорида кальция и рассматривают образовавшиеся кристаллы гипса под микроскопом.

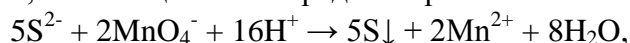
Реактивы

- 1 Br₂, раствор в воде;
- 2 CaCl₂, 0,5 н. раствор.

Перманганат калия



Аналитический сигнал - обесцвечивание раствора реагента вследствие окисления сульфид-ионов как в кислой, так и в щелочной среде с образованием свободной серы:



В щелочной среде образуется темно-коричневый осадок MnO(OH)₂. Широкого аналитического применения данная реакция не имеет.

CNS⁻-ионы

Перманганат калия



Аналитический сигнал - обесцвечивание малинового раствора перманганата калия:



Поскольку выделяющиеся пары синильной кислоты чрезвычайно ядовиты, рекомендуется проводить данную реакцию в газовой камере под тягой с очень небольшими количествами веществ.

Способ выполнения. *В газовой камере.* На нижнюю пластинку газовой камеры помещают каплю анализируемого раствора, (1-2) капли раствора серной или уксусной кислоты и небольшую каплю раствора перманганата калия. На внутреннюю сторону верхнего стекла газовой камеры помещают каплю азотнокислого раствора нитрата серебра, подкрашенного метиленовым синим, и закрывают газовую камеру.

Циановодородная кислота, испаряясь, образует с ионами серебра (I) синие кристаллы осадка.

Чувствительность реакции

Предельное разбавление 1: 100 000

Реактивы

- 1 KMnO₄, 0,02 н. раствор;
- 2 H₂SO₄ (или HAc), 0,5 н. раствор;
- 3 AgNO₃, 1%-ный раствор в азотной кислоте (d=1.4);
- 4 Метиленовый синий, 0,1 % - ный водный раствор.

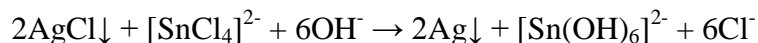
Частные реакции

Реакции СГ-ионов

1 Станнит натрия и нитрат серебра



Аналитический сигнал - образование черного пятна восстановленного серебра в присутствии хлорид-ионов:



Способ выполнения. На фильтровальной бумаге. На фильтровальную бумагу наносят по одной капле анализируемого раствора и раствора нитрата серебра. Образовавшийся осадок AgCl промывают с помощью капилляра, заполненного водой: капилляром нажимают в центре пятна с осадком. Затем на центр влажного пятна помещают каплю хлорида олова (II) и каплю раствора щелочи. В присутствии хлорид-ионов образуется черное пятно. Признаком правильно проведенной реакции является появление двух черных точек, отделенных от центральной белой зоны, если провести капилляром со щелочью через все пятно (проф. Н.А.Тананаев).

Чувствительность реакции

Реакция весьма чувствительна, если хлорид-ион находится в растворе в изолированном состоянии.

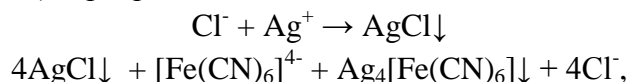
Реактивы

- 1 AgNO_3 , 0,5 н. раствор;
- 2 SnCl_2 , 0,5 н. раствор в HCl ;
- 3 NaOH , 20%-ный раствор.

2 Нитрат серебра и гексацианоферрат (II) калия



Аналитический сигнал - образование красно-коричневого осадка $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутствии концентрированной азотной кислоты. Реакция идет через стадию образования осадка гексацианоферрата (II) серебра:



который довольно легко окисляется концентрированной азотной кислотой:



Способ выполнения. На фильтровальной бумаге. На бумагу помещают каплю нитрата серебра, затем каплю анализируемого раствора, а сверху - еще одну каплю нитрата серебра. Осадок AgCl промывают водой, и помещают на него каплю раствора гексацианоферрата (II) калия и обрабатывают осадок азотной кислотой. В присутствии хлорид-ионов белый цвет осадка меняется на красно-коричневый.

Чувствительность реакции

Проведению реакции не мешают другие анионы, но при соотношении хлорид- и бромид-ионов 1:10 реакция нечеткая.

Реактивы

- 1 AgNO_3 , 0,5 н. раствор;
- 2 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 0,5 н. раствор;
- 3 HNO_3 , концентрированная.

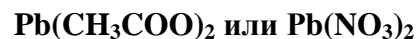
Реакции Br^- -ионов

Чаще всего для обнаружения бромид-ионов используют «фуксиновую пробу» или хлорную воду (см. описание реакций выше).

Реакции J⁻ - ионов

Для обнаружения йодид-ионов в анализируемом растворе пользуются реакциями окисления нитрит-ионами или ионами меди (II) (см. выше).

1 Ацетат или нитрат свинца (II)



Аналитический сигнал - образование ярко-желтого осадка йодида свинца (II), растворимого в горячей воде с образованием бесцветного раствора. При охлаждении вновь выделяется осадок в виде блестящих золотисто-желтых кристаллов. Реакцию проводят в уксуснокислом растворе.

Способ проведения - см. описание реакций на ионы свинца (II).

2 Хлорид ртути (II) (сулема)



Аналитический сигнал - образование яркого розово-красного осадка йодида ртути(II).

Способ выполнения. *Под микроскопом.* На предметное стекло помещают каплю анализируемого раствора и (1-2) капли раствора сулемы, выпадают желтые или красные кристаллы HgJ_2 , отличающиеся несколько по форме.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,2 мкг J⁻

Предельное разбавление 1: 5 000

Большие избытки роданид- и сульфит-ионов вызывают растворение осадка.

Реактивы

HgCl_2 - насыщенный раствор.

Реакции S²⁻- ионов

1 Нитропруссид натрия



Аналитический сигнал - образование красно-фиолетового комплексного соединения $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$ в щелочном растворе.

Способ выполнения. *На капельной пластинке.* На пластинку помещают по капле щелочного раствора нитропруссид натрия и анализируемого раствора. В присутствии сульфид-ионов раствор окрашивается в красный цвет.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 1 мкг S²⁻

Предельное разбавление 1: 50 000

Мешают свободные кислоты, связывающие сульфид-ионы в HS^- .

Реакция специфична: серосодержащие ионы SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} не мешают проведению реакции даже при соотношении 1:100.

Реактивы

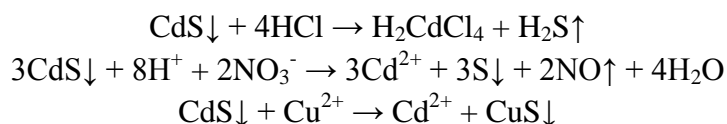
1 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, 1%-ный водный раствор;

2 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 н. раствор.

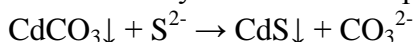
2 Карбонат кадмия



Аналитический сигнал - образование ярко-желтого осадка CdS , растворимого в разбавленной азотной и концентрированной соляной кислотах. В присутствии ионов меди (II) происходит почернение осадка:



Реакцию образования сульфида кадмия (II) часто используют в ходе систематического анализа для отделения сульфид-ионов от других серосодержащих анионов. Чтобы избежать одновременного соосаждения с сульфитом кадмия ($\text{PP}(\text{CdSO}_3) = 5 \cdot 10^{-8}$), используют малорастворимый карбонат кадмия ($\text{PP}(\text{CdCO}_3) = 1 \cdot 10^{-12}$), который создает в растворе достаточную концентрацию ионов кадмия (II) для полного осаждения сульфид-ионов ($\text{PP}(\text{CdS}) = 1,6 \cdot 10^{-28}$), а сульфит-ионы в этом случае остаются в растворе:



Способ выполнения. В микропробирке. К (1-2) каплям анализируемого раствора добавляют (2-3) кристаллика CdCO_3 . В присутствии сульфид-ионов белый осадок постепенно переходит в желтый. Если данная реакция используется для обнаружения сульфид-ионов, то можно применять и растворимые соли кадмия (II).

Реактивы

- 1 CdCO_3 , кристаллический;
- 2 CdCl_2 или $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, 0,5 н. раствор.

Реакции CNS^- - ионов

1 Соли железа (III)



Аналитический сигнал - образование темно-красных комплексных соединений $\text{Fe}(\text{CNS})_n^{3-n}$ ($n=1-6$), хорошо экстрагирующихся органическими растворителями (амиловый спирт, диэтиловый эфир) из водных растворов. Данную операцию рекомендуют проводить при определении малых количеств роданидов. Реакцию ведут в кислых растворах, чтобы предотвратить гидролиз железа (III).

Способ выполнения. На капельной пластинке. На стекло наносят каплю раствора железа (II) и выпаривают ее досуха. Сухой остаток охлаждают и край его смачивают анализируемым раствором. При наличии роданид-ионов появляется красная окраска.

Чувствительность реакции

Реакция высокочувствительна

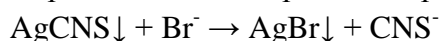
Реактивы

- $\text{FeCl}_3, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,5 н. раствор.

Применение в анализе

Реакцию образования роданидных комплексов железа (III) часто используют для обнаружения CNS^- -ионов в присутствии других анионов. Для этого поступают следующим образом.

Анализируемый раствор обрабатывают в микропробирке раствором нитрата серебра и азотной кислотой. При этом большинство мешающих ионов остается в растворе, а осадок AgCNS и других малорастворимых соединений (галогениды, сульфиды) смешивают с раствором бромида калия. При этом роданид-ионы переходят в раствор:



Далее к фильтрату добавляют (1-2) капли раствора соли железа (III) и (5-7) капель органического растворителя, встряхивают. Образуется кольцо органического растворителя, окрашенного в красный цвет.

Чувствительность реакции

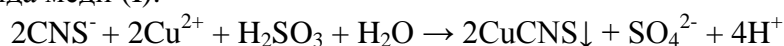
Обнаруживаемый минимум 6 мкг CNS⁻

Мешают ацетат-ионы, которые образуют с ионами Fe³⁺ комплексные соединения красного цвета.

2 Сульфат меди (II)

CuSO₄

Аналитический сигнал - образование изумрудно-зеленого раствора из которого выпадает черный осадок Cu(CNS)₂. В присутствии сульфитов из кислых растворов выпадает белый осадок роданида меди (I):



В присутствии пиридина сульфат меди образует с роданид-ионами желто-зеленый кристаллический осадок [Cu(C₅H₅N)₄](CNS)₂

Способ выполнения. *Под микроскопом.* На предметное стекло помещают каплю анализируемого раствора и каплю раствора реактива. Наблюдают образование розеток из палочек, кристаллов с зигзагообразными краями, изогнутые X-образные и неправильной формы кристаллы.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,3 мкг CNS⁻

Предельное разбавление 1: 6 000

Реактивы

1 Пиридин;

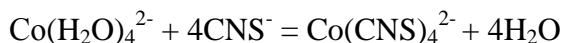
2 CuSO₄, насыщенный раствор.

Реактивом на CNS⁻ - ионы служит следующий раствор: смешивают равные объемы пиридина и дистиллированной воды, затем добавляют насыщенный раствор сульфата меди до появления исчезающей мути и фильтруют.

3 Хлорид или сульфат кобальта (II)

CoCl₂ или CoSO₄

Аналитический сигнал - образование ярко-голубого комплексного соединения [Co(CNS)₄]²⁻, устойчивого при большом избытке роданид-ионов и в органическом растворителе.



Способ выполнения. *В микропробирке.* К (2-3) каплям анализируемого раствора добавляют (3-4) капли амилового спирта. Затем, при энергичном встряхивании, добавляют по каплям раствор соли кобальта. В присутствии роданид-ионов кольцо органического растворителя окрашивается в голубой цвет.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 6 мкг CNS⁻

Реакции мешают нитриты, поскольку образуют с роданидами нитрозил тиоционат красного цвета.

Реактивы

1 Амиловый (изоамиловый) спирт;

2 CoCl₂, CoSO₄, 5 н. раствор.

Вопросы для самопроверки

1 Сравните по восстановительной способности хлорид-, бромид-, йодид-, роданид- и сульфид-ионы. Покажите роль кислотности среды.

2 Как обнаружить бромид- и йодид-ионы при их совместном присутствии?

3 Йодид- и бромид-ион могут окисляться нитритами в кислой среде?

4 Почему обнаружение йодида хлорной водой затруднено в присутствии сульфида, сульфита, тиосульфата? В чем проявляется это затруднение?

5 Как обнаружить хлорид-ион в осадке серебряных солей? Какую роль здесь может сыграть чистота отмывания осадка от избытка осадителя?

6 Что такое реактив Фаургольда? Почему при его использовании из осадка серебряных солей вымывается только хлорид-ион?

7 С какой целью берется бензол (или другой органический растворитель) при обнаружении бромид- или йодид-ионов хлорной водой?

8 В растворе содержатся ионы сульфита, тиосульфата, бромида и йодида. Составьте уравнения реакций, происходящих последовательно при приливании по каплям хлорной воды к этому раствору.

9 При действии концентрированной серной кислоты на раствор, содержащей смесь анионов, выделился бурый газ. О присутствии каких анионов можно судить?

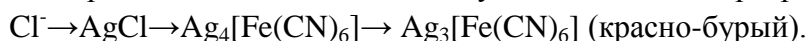
10 Какие характерные реакции можно использовать для обнаружения в растворе йодид-, хлорид-, бромид-ионов?

11 Что такое йод-крахмальная бумага?

12 Как можно отличить осадок хлорида серебра от бромида серебра, от йодида серебра, от роданида серебра, от сульфида серебра?

13 Одной из капельных реакций обнаружения хлорид-ионов является реакция восстановления серебра ионами олова (II). При этом на фильтровальную бумагу помещают каплю испытуемого раствора, на нее - каплю раствора соли серебра (I). Отмывают осадок капилляром с водой. Затем центр пятна смачивают каплей раствора хлорида олова (II) и каплей едкой щелочи. При наличии хлорида в центре появляется черное пятно. Составьте уравнения последовательно происходящих реакций. Для чего нужно промывание водой? Почему реакцию проводят в щелочной среде? Что будет наблюдаться, если капилляром со щелочью провести через все пятно? Можно ли отличить этой реакцией хлорид-ион от йодид-, бромид-, роданид-ионов?

14 Обнаружение хлорид-ионов описывается следующей цепочкой превращений:



Дайте обоснование возможности переходов первого осадка во второй, а затем в третий, исходя из значений их ПР. Какими окислителями можно перевести гексацианоферрат (II) в гексацианоферрат (III)? Можно ли реакцию образования красно-бурого осадка считать специфической для хлорид-ионов в присутствии бромид-, йодид-, роданид-ионов? Опишите методику проведения данной реакции капельным методом на фильтровальной бумаге.

15 Какими окислителями можно перевести хлорид-ионы в свободный хлор?

16 Какие условия следует соблюдать при проведении реакции окисления $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ перманганатом при одновременном присутствии в растворе бромид-, йодид-, сульфит-, тиосульфат-ионов? В какой последовательности будут происходить реакции окисления? Составьте уравнения реакций. Какую среду следуют поддерживать сначала для снижения равновесного редокс-потенциала окислителя? Как проследить за окончанием окисления всех

анионов, кроме хлорида? Каким путем можно затем повысить окислительный потенциал перманганата для окисления хлорида? Как обнаружить эффект реакции?

17 Для ускорения реакции окисления $2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2$ или $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ перманганатом калия иногда добавляют крепкий раствор медного купороса. Объясните, какую роль выполняет добавленный реактив.

18 При обнаружении бромид- и йодид-ионов при совместном присутствии с помощью хлорной воды в подкисленном растворе с добавлением бензола, по мере добавления хлорной воды с перемешиванием, последовательно отмечаются по крайней мере три окраски бензольного кольца: розовый, бесцветный, желто-оранжевый. Составьте уравнения реакций. Объясните их последовательность.

19 Назовите окислители, с помощью которых можно окислить бромид-ионы до брома, но нельзя из хлорид-ионов получить хлор?

20 Для обнаружения каких анионов второй группы можно использовать нитрит натрия (калия)? Обсудите окислительно-восстановительные свойства нитрита. Каким образом можно из раствора удалить йодид-ион? Какие из этих способов пригодны, если одновременно присутствует бромид, который следует оставить в растворе?

21 Одной из реакций обнаружения йодид-ионов в растворе является их реакция с ионами меди (II). Напишите уравнение реакции, укажите ее признаки. Не будет ли в аналогичную реакцию вступать бромид-ион, хлорид-ион?

22 Выданный для анализа образец представлял собой белый с желтоватым оттенком порошок. В воде растворяется с образованием бесцветного раствора. При подкислении разбавленной уксусной кислотой побурел, а раствор крахмала от капли последнего раствора посинел. Какие анионы могли быть в составе анализируемого образца?

23 Как различить соли серебра (I), меди (II), железа (III), висмута (III), ртути (I, II), свинца (II) по их действию на йодид калия?

24 Почему осадок хлорида серебра растворяется в водном аммиаке, а сульфид серебра не растворяется? В чем можно растворить сульфид серебра?

25 Назовите сульфиды растворимые в воде; сульфиды нерастворимые в воде, но растворимые в разбавленных кислотах; сульфиды нерастворимые ни в воде, ни в разбавленных кислотах.

26 Приведите примеры сульфидов с характерной окраской.

27 Проверку на присутствие сульфида обычно делают с помощью газовой камеры. Как можно ее изготовить? Какими реагентами делают пробу на сульфид в газовой камере?

28 Соли ртути (II) образуют сходные по внешним признакам продукты реакции с аммиаком и сульфидами. Можно ли, пользуясь одной газовой камерой и одной индикаторной бумагой, сделать пробу на ионы аммония и сульфида?

29 Расположите анионы: сульфид-, тиосульфат-, сульфит-, тиоцианат- в ряд по убывающей восстановительной способности. Можно ли различить эти ионы по их действию на йодную воду, на растворы перманганата калия или солей железа (III)?

30 Как провести реакцию обнаружения сульфида с нитропруссидом натрия?

31 Назовите наиболее специфическую реакцию обнаружения сульфид-иона в растворе?

32 Приведите 2-3 способа, которыми можно отличить белые осадки хлорида и роданида серебра.

33 С какими реагентами тиоцианат образует ярко-окрашенные водорастворимые комплексы? Присутствие каких веществ снижает чувствительность реакции обнаружения

тиоцианата? Почему данную реакцию следует проводить в подкисленном растворе? Как можно повысить чувствительность данной реакции?

34 Микрориссталлоскопия тиоцианат-ионов.

35 Приведите примеры реакций, в которых тиоцианат-ионы выступают в роли лиганда при образовании малорастворимых комплексов.

36 Составьте уравнение реакции окисления тиоцианат-ионов перманганатом калия в кислотах среде (сульфидная сера переходит в сульфатную). Изложите методику обнаружения выделяющегося при этом циановодорода в газовой камере. Какова микрориссталлоскопия этой реакции?

37 Как различить растворы солей меди (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II) и серебра (I) действием роданид-ионов?

5.3 Третья группа анионов

NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-

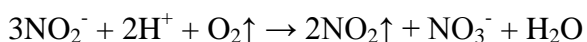
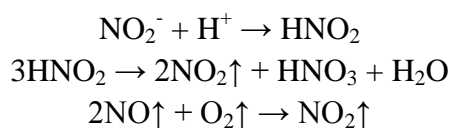
У третьей группы анионов нет группового реагента, поскольку большинство их средних солей хорошо растворимы в воде, за исключением, например, AgNO_2 , $p_{\text{IP}} = 1,6 \cdot 10^{-4}$, CH_3COOAg ($\text{IP} = 4 \cdot 10^{-3}$) и выпадают в осадок только из концентрированных растворов, а при разбавлении водой или при нагревании легко растворяются. Растворы нитрит-, нитрат- и ацетат-ионов бесцветны.

Частные реакции

Реакции NO_2^- -ионов

1 Кислоты

Аналитический сигнал - выделение газообразного диоксида азота NO_2 , темно-оранжевого цвета. Все нитриты легко разлагаются разбавленными кислотами, как неорганическими кислотами, так и уксусной - до свободной азотистой кислоты. Она, в свою очередь, диспропорционирует:



Концентрированные кислоты производят такое же действие, но реакция протекает более бурно.

Способ выполнения. В микропробирке (тяга!). В сухую пробирку помещают (2-3) кристаллика анализируемого вещества и действуют на них раствором серной кислоты.

Чувствительность реакции

Реакцию с кислотами часто применяют в анализе как предварительную на нитриты. Нитраты не мешают, поскольку разбавленными растворами кислот не разлагаются и оксидов азота не выделяют.

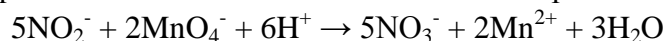
Реактивы

H₂SO₄, 2 н. раствор:

2 Перманганат калия

KMnO₄

Аналитический сигнал - обесцвечивание розового раствора перманганата калия. Атом азота в NO₂⁻-ионе имеет промежуточную степень окисления +3 и может выступать в редокс-реакциях как в качестве окислителя, так и восстановителя. Под влиянием сильных окислителей нитриты окисляются до нитратов. Так, в кислой среде при небольшом нагревании (до 40 °С) перманганат-ионы восстанавливаются нитритами следующим образом:



Способ выполнения. В микропробирке (или в фарфоровой чашечке). К (2-3) каплям раствора KMnO₄. добавляют равный объем раствора серной кислоты и (1-2) капли анализируемого раствора. Смесь слегка нагревают. В присутствии нитрит-ионов раствор обесцвечивается.

Чувствительность реакции

Ионы - восстановители, обесцвечивающие раствор KMnO₄, мешают проведению реакции: S²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, J⁻, Br⁻, Fe²⁺, Sn²⁺, органические кислоты и т.п.

Реактивы

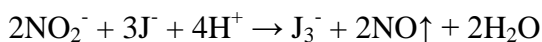
1 H₂SO₄, 2 н. раствор;

2 KMnO₄, 0,025 н. раствор.

3 Иодид калия

KJ

Аналитический сигнал - выделение свободного йода, который можно обнаружить по посинению раствора крахмала или по образованию фиолетового кольца органического растворителя:



Способ выполнения. а) *Под микроскопом.* В каплю анализируемого раствора вводят несколько крахмальных зерен, кристаллик KJ и каплю раствора серной кислоты. Крахмальные зерна окрашиваются выделяющимся йодом в голубой, синий и даже черный цвет.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,25 мкг NO₂⁻

Предельная концентрация 1: 4 000

Реактивы

1 Крахмал, в твердом виде;

2 KJ, кристаллический;

3 H₂SO₄, 2 н. раствор.

б) *На фильтровальной бумаге.* На фильтровальную бумагу, содержащую крахмал, наносят по каплям раствор уксусной кислоты, анализируемый раствор и раствор йодида калия. В зависимости от количества нитрит-ионов на бумаге появляется синее пятно или кольцо.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,005 мкг NO₂⁻

Предельная концентрация 1: 10 000 000

Реактивы

- 1 КJ, 0,5 н. раствор;
- 2 HAc, 2 н. раствор;
- 3 Фильтровальная бумага, содержащая крахмал.

в) В микропробирке. К (2-3) каплям анализируемого раствора добавляют (1-2) капли кислоты (HCl или HAc) и (2-3) капли раствора КJ, а также (3-4) капли хлороформа. Содержимое пробирки сильно встряхивают. В присутствии нитрит-ионов слой органического растворителя окрашивается в фиолетовый цвет.

Чувствительность реакции

Очень высокая.

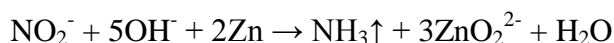
Нитрат-ионы не дают этой реакции. При выполнении реакции необходимо соблюдение следующих условий:

- до проведения испытаний на нитрит-ионы необходимо убедиться, что йодид калия не содержит свободного йода (по йод-крахмальной реакции);
- для создания кислой среды рекомендуется использовать уксусную кислоту, в присутствии которой нитриты мгновенно выделяют йод из КJ, тогда как другие окислители, в частности ClO_3^- - ионы, в этих условиях взаимодействуют с реагентом очень медленно;
- мешающее влияние катионов-окислителей (Fe^{3+} , Cu^{2+}) устраняют, осаждая их предварительно действием Na_2CO_3 ;
- реакцию необходимо проводить в отсутствие восстановителей, поскольку они переводят выделившийся йод в I^- - ионы.

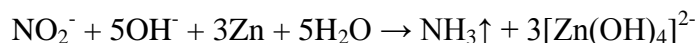
4 Металлы

Al, Zn

Аналитический сигнал - выделение газообразного аммиака:



или



Способ выполнения. В газовой камере. На нижнее стекло помещают каплю, анализируемого раствора и каплю раствора щелочи. В образовавшийся раствор вносят металлическую пыль (Zn или Al, или сплава Декарда). На внутреннюю поверхность верхнего стекла помещают фильтровальную бумагу, смоченную раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ или рН-индикатора и закрывают газовую камеру, которую слегка нагревают.

Чувствительность реакции

Нитрат-ионы дают аналогичный аналитический сигнал. Должны отсутствовать, ионы аммония.

Реактивы

- 1 KOH, NaOH, 2 н. раствор;
- 2 Al, Zn, металлическая пыль;
- 3 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, 0,5 н. раствор;
- 4 рН-индикаторная бумага;
- 5 Сплав Декарда (Ca, Zn, Al).

5 Ацетаты калия, свинца и меди

KAc+PbAc₂+CuAc₂

Аналитический сигнал - образование черного осадка состава $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$.

Способ выполнения. В газовой камере. На нижнее стекло газовой камеры помещают каплю анализируемого раствора и каплю азотной кислоты, на верхнее - каплю реагента. При подкислении раствора начинают выделяться оксиды азота, которые, реагируя с верхней каплей, образуют характерные кристаллы.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,75 мкг NO₂⁻

Предельная концентрация 1: 1 500

Нитраты не мешают проведению реакции.

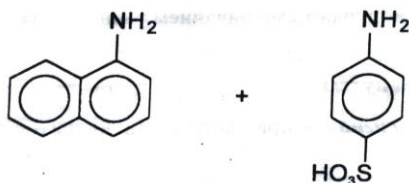
Реактивы

- 1 КАс, насыщенный раствор;
- 2 РbАс₂, насыщенный раствор;
- 3 СuАс₂, насыщенный раствор;
- 4 Нас, 30%-ный раствор;

Для приготовления раствора реагента смешивают равные объемы насыщенных растворов ацетатов калия, свинца, меди и 30%-ной уксусной кислоты;

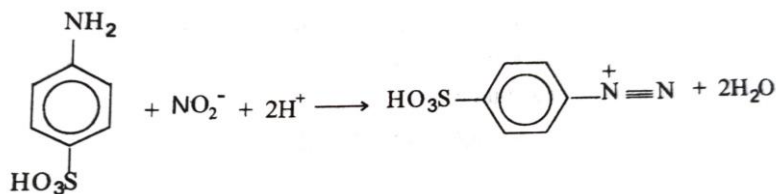
5 HNO₃, 2 н. раствор.

6 α-Нафтиламин + п-аминобензолсульфокислота (п-сульфаниловая кислота)

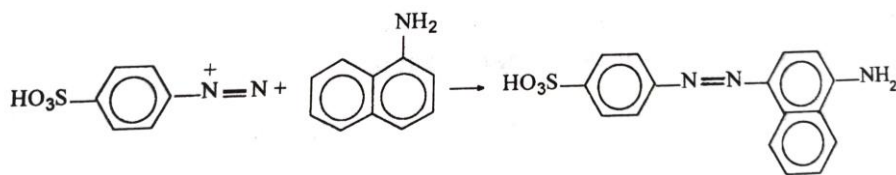


Аналитический сигнал - образование азокрасителя красного цвета (реакция Грисса).

Реакция заключается в диазотировании сульфаниловой кислоты нитрит-ионом:



Затем соль диазония образует с α-нафтиламином азокраситель красного цвета:



Способ выполнения. На капельной пластинке. В углубление пластинки помещают по капле анализируемого раствора и реагента. Сразу же (или спустя некоторое время) появляется красное окрашивание раствора. Интенсивность окраски зависит от концентрации нитрит-ионов.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,01 мкг NO₂⁻

Предельная концентрация 1: 5 000 000

Нитраты не мешают реакции. Эта реакция специфична. Ионы Fe³⁺ маскируют винной кислотой.

Реакцию можно проводить на фильтровальной бумаге, в этом случае обнаруживаемый минимум составляет 0,0005 мкг NO_2^- в 0,5 мм³. Аналогичную реакцию диазотирования и получения азокрасителя можно провести с бензидином и 8-оксихинолином.

Реактивы

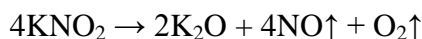
1 Сульфаниловая кислота, 1% - ный раствор в 30 % - ной HAc;

2 α -Нафтиламин, 0.03 % - ный раствор в 30 % - ной HAc.

Раствор реагента получают смешиванием равных объемов этих растворов.

7 Реакции сухим путем

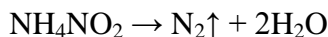
Аналитический сигнал - при нагревании нитритов до высокой температуры выделяется кислород:



Способ выполнения. *На угле.* На кусочек угля помещают несколько крупинок анализируемого вещества. При прокаливании в пламени горелки происходит быстрое сгорание - вспышка.

Чувствительность реакции

Реакция используется в предварительных испытаниях на нитриты. Мешают нитраты, хлораты, перманганаты, которые дают аналогичный эффект. Нитрит аммония разлагается с образованием свободного азота:



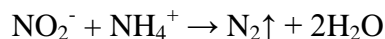
Реактивы

C, кусочек древесного угля.

Удаление нитрит-ионов из растворов

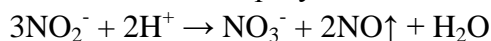
В тех случаях, когда необходимо определить нитраты при совместном присутствии с нитритами, последние необходимо удалить из анализируемого раствора. Для этого используют несколько способов:

а) Восстановление солями аммония. При кипячении растворов нитритов с аммонийными солями образуется свободный азот:



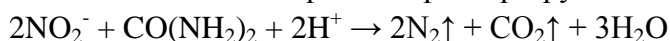
На практике смешивают равные объемы исследуемого раствора и насыщенного раствора NH_4Cl или NH_4SO_4 , что лучше. Смесь кипятят до отрицательной реакции на NO_2^- - ионы, например, со смесью (KJ+ H_2SO_4 +крахмал).

После этого в растворе обнаруживают нитраты, но необходимо помнить, что при разрушении нитритов в небольшом количестве образуются NO_3^- -ионы:



Поэтому о присутствии нитратов можно судить лишь по интенсивности аналитического сигнала при проведении реакции на NO_3^- -ионы.

б) Восстановление мочевиной. В кислой среде нитриты разрушаются мочевиной:



В 4 каплях раствора, содержащего нитрит-ионы, растворяют около 0,1 г мочевины. Полученный раствор добавляют по каплям к небольшому объему разбавленного раствора серной кислоты. При этом наблюдается энергичное выделение газов. Каждую последующую порцию анализируемого раствора добавляют к раствору серной кислоты после окончания выделения газов, вызванного предыдущей порцией раствора.

Через несколько минут после добавления последней порции раствор не должен давать реакцию на NO_2^- -ионы. При разложении нитритов мочевиной также образуется немного NO_3^- -ионов, причем тем больше, чем быстрее производится смешение анализируемого раствора с H_2SO_4 , а также при ведении реакции при нагревании и при недостаточной концентрации мочевины.

Реакции ионов NO_3^-

1 Серная кислота



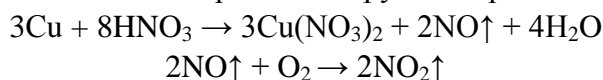
Аналитический сигнал - образование бурого газа с острым запахом NO_2 при действии концентрированной серной кислотой:



Способ выполнения. На капельной пластинке. На пластинку помещают несколько кристалликов анализируемого вещества и добавляют (1-2) капли концентрированной H_2SO_4 . Выделение бурых паров указывает на присутствие нитратов.

Чувствительность реакции

В присутствии металлической меди предел обнаружения реакции понижается:



Нитриты дают аналогичную реакцию.

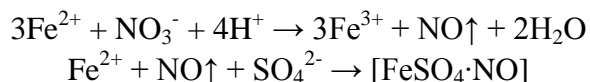
Реактивы

H_2SO_4 , концентрированная

2 Соли железа (II)



Аналитический сигнал - образование соединения коричневого цвета $(\text{Fe}^{2+}\text{An}^{2-})_x(\text{NO})_y$, например:



Способ выполнения. В микропробирке. Смешивают небольшое количество анализируемого раствора с холодным раствором FeSO_4 . Затем, наклонив пробирку, по стенке осторожно приливают концентрированную серную кислоту так, чтобы жидкости, не смешиваясь, образовали два слоя. В месте их соприкосновения появляется темно-коричневое кольцо.

Чувствительность реакции

NO_2^- - ионы дают аналогичный аналитический сигнал даже с разбавленными растворами кислот. J^- и Br^- -ионы мешают, поскольку выделяющиеся J_2 и Br_2 дают аналогичного цвета кольца. Необходимо также отсутствие таких ионов, как CrO_4^{2-} , MnO_4^- , CNS^- , $\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$ и SO_3^{2-} .

Реактивы

1 H_2SO_4 , концентрированная;
2 FeSO_4 , насыщенный раствор.

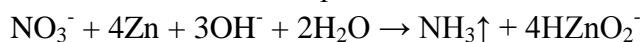
3 Металлы



В зависимости от кислотности среды металлы восстанавливают нитраты до различных соединений:

• в щелочной среде

Аналитический сигнал - выделение газообразного NH_3 :



Способ выполнения. В микропробирке. К (3-4) каплям анализируемого раствора добавляют (2-3) капли раствора щелочи и кусочек цинка или алюминия. Пробирку закрывают ватным тампоном, чтобы избежать разбрызгивания раствора. Для ускорения реакции пробирку можно слегка нагреть.

Поверх тампона помещают влажную рН-индикаторную бумажку или фильтровальную бумагу, смоченную раствором нитрата ртути (I).

Чувствительность реакции

Присутствие ионов NH_4^+ , NO_2^- , CNS^- мешает реакции, поскольку они также восстанавливаются до NH_3 .

Реактивы

- 1 Zn, Al, металлическая пыль или небольшие кусочки;
- 2 NaOH (KOH), 2 н. раствор;
- 3 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, 0,5 н. раствор;
- 4 рН - индикаторная бумага.

- в кислой среде

Аналитический сигнал - образование HNO_2 , которую обнаруживают по йод-крахмальной реакции или по реакции Грисса:



Способ выполнения. а) На капельной пластинке. Смешивают каплю анализируемого раствора с уксусной кислотой до нейтральной или слабокислой реакции. Добавляют по капле растворов сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина, а затем несколько миллиграммов цинковой (магниевой) пыли, не содержащие нитрит- и нитрат-ионов. В присутствии нитрат-ионов постепенно развивается красное окрашивание.

Чувствительность реакции

Предел обнаружения 0,05 мкг NO_3^-

Предельная концентрация 1: 1 000 000

Нитрит-ионы до начала проведения реакции удаляют, в их отсутствии метод обнаружения нитрат-ионов чувствителен.

б) В микропробирке. К (2-3) каплям анализируемого раствора добавляют (1-2) капли бесцветного раствора КJ (не разложившегося до свободного йода) и уксусной кислоты до рН~5. Затем к раствору добавляют немного цинка. В присутствия NO_3^- раствор окрашивается в желто-бурый цвет вследствие выделения свободного йода. При добавлении к раствору (3-4) капель сероуглерода или хлороформа слой органического растворителя окрашивается йодом в фиолетовый цвет, а при добавлении (1-2) капель крахмала раствор окрашивается в синий цвет.

Чувствительность реакции

NO_2^- -ионы, как и другие окислители, мешают реакции, также мешают и восстановители, которые переводят свободный йод в йодид-ионы.

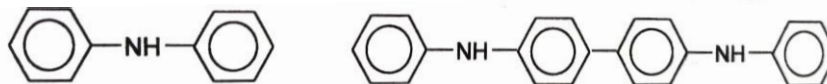
Реактивы

- 1 КJ, 0,5 н. свежеприготовленный раствор;
- 2 HAc, 2 н. раствор;

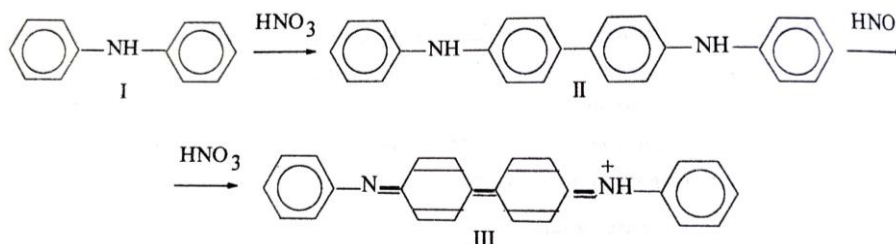
- 3 Zn, металлический;
- 4 Крахмал, 1%-ный раствор;
- 5 CS₂ или хлороформ.

4 Дифениламин или дифенилбензидин

(C₆H₅)₂NH



Аналитический сигнал - окрашивание раствора в синий цвет. Синий краситель (III) можно получить окислением как дифениламина (I), так и дифенилбензидина (II):



Реакция становится более чувствительной, если в качестве восстановителя применять соединение II, поскольку оно легче окисляется азотной кислотой.

Способ выполнения. На капельной пластинке. В углубление чистой, сухой пластинки помещают каплю реагента, в центр которой наносят каплю кислого анализируемого раствора. При смешивании жидкостей образуется синее кольцо, интенсивность которого зависит от содержания нитратов.

Чувствительность реакции

а) с дифениламином

Обнаруживаемый минимум 0,5 мкг HNO₃

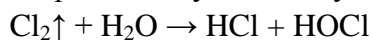
Предельная концентрация 1: 100 000

б) с дифенилбензидином

Обнаруживаемый минимум 0,07 мкг HNO₃

Предельная концентрация 1: 700 000

В присутствии хлоридов реакция протекает лучше, поскольку выделяющийся свободный хлор образует активную хлорноватистую кислоту:



Необходимо отметить, что данная цветная реакция на нитраты не является избирательной, так как другие окислители дают аналогичный аналитический сигнал: NO₂⁻, ClO₄⁻, CrO₄²⁻, MnO₄⁻, Fe³⁺, MoO₄²⁻, VO₃⁻, пероксиды, ионы металлов в высших степенях окисления. Мешающее влияние их можно устранить упариванием слабощелочного раствора, а затем дальнейшим прокаливанием сухого остатка при (400-500) °С. Все соединения разлагаются, кроме нитратов и нитритов. Поэтому реакцию с дифениламином можно проводить и непосредственно с сухим остатком или с его водным экстрактом.

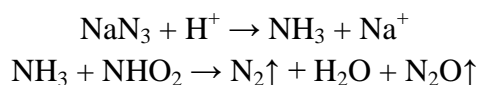
Реактивы

Дифениламин (дифенилбензидин), 0,4% ный раствор в концентрированной H₂SO₄:
0,5 г реактива растворяют в 100 см³ H₂SO₄ и 20 см³ H₂O.

Мешающее влияние окислителей можно устранить, восстанавливая их сернистой кислотой, кроме нитритов, поскольку они при этом образуют нитраты.

Ф.Файгль рекомендует разложить нитраты предварительно действием азотистоводородной кислоты.

Способ выполнения. На капельной пластинке с белым экраном. На каплю анализируемого раствора действуют несколькими миллиграммами азида натрия и двумя каплями серной кислоты:



После прекращения выделения газа добавляют несколько крупинок сульфата натрия и 2 капли H_2SO_4 . Смесь перемешивают стеклянной палочкой, добавляют (5-10) капель дифениламина. В присутствии нитратов происходит посинение раствора.

Чувствительность реакции

Обнаруживаемый минимум 0,5 мкг NO_3^-

Реакции не мешают 500 мкг окислителей: H_2O_2 , NO_2^- , ClO_4^- , BrO_3^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , VO_3^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , Fe^{3+} , Ce^{4+} .

Реактивы

1 NaN_3 , кристаллический;

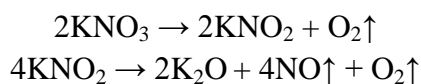
2 H_2SO_4 , 2 н. раствор;

3 Na_2SO_3 , кристаллический;

4 Дифениламин. 250 мг NH_4Cl растворяют в 90 см³ H_2O . Затем осторожно добавляют раствор 250 мг дифениламина в 100 см³ концентрированной H_2SO_4 . После охлаждения раствор доводят до 250 см³ концентрированной серной кислотой.

5 Реакции сухим путем

Аналитический сигнал - при прокаливании нитраты разлагаются с выделением кислорода:



Способ выполнения. а) В микропробирке. Несколько кристаллов соли азотной кислоты помещают в чистую сухую пробирку и нагревают. Поднесенная к отверстию пробирки тлеющая лучинка вспыхивает.

б) На угле. На кусочек раскаленного древесного угля помещают несколько крупинок анализируемого вещества. В присутствии нитратов наблюдается вспышка.

Чувствительность реакции

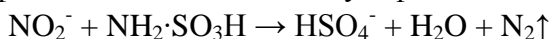
Мешают вещества, богатые кислородом: NO_2^- , ClO_3^- , MnO_4^- , CrO_4^{2-} . Реакцию применяют в предварительных испытаниях на нитрат-ионы.

Обнаружение NO_3^- и NO_2^- - ионов при совместном присутствии

Нитрит-ионы практически без труда обнаруживаются в присутствии нитратов по следующим реакциям:

- KMnO_4 - обесцвечивание раствора;
- с FeSO_4 в присутствии разбавленной H_2SO_4 - образование бурого кольца;
- с KJ - выделение свободного йода;
- по реакции Грисса.

В то же время нитраты в присутствии NO_2^- - ионов обнаружить очень трудно. Поэтому предварительно нитриты разрушают аммониевыми солями или мочевиной. Некоторые авторы, например, Ф.Файгль, рекомендуют для разрушения нитритов использовать 1%-ный уксуснокислый раствор сульфаниловой кислоты или сульфаминовой кислоты:

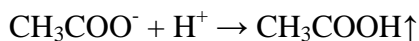


Реакция протекает очень бурно, с разогреванием раствора. Вся азотистая кислота разрушается. В случае использования сульфаниловой кислоты нитриты переходят в соль диазония, которая разрушается до свободного азота при кипячении с водой в течение 20 мин. Нитрат-ионы при этом не изменяются и могут быть легко обнаружены, например, с дифениламиноом.

Реакции CH_3COO^- -ионов

1 Кислоты

Аналитический сигнал - выделение свободной уксусной кислоты с характерным запахом. Реакция происходит и с разбавленными, и с концентрированными кислотами:



Способ выполнения. а) На часовом стекле. К (3-4) кристаллам сухой анализируемой соли добавляют (1-2) капли H_2SO_4 . На присутствие ацетатов указывает появление острого запаха уксусной кислоты.

Чувствительность реакции

Небольшое нагревание усиливает аналитический сигнал.

Реактивы

H_2SO_4 , концентрированная.

б) В микроступке. В ступку помещают несколько кристалликов анализируемого вещества и твердой соли KHSO_4 (NaHSO_4). Смесь хорошо перемешивают и растирают пестиком.

Чувствительность реакции

Реакции мешают большие количества Cl^- , Br^- , I^- , SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - ионов, которые при растирании с гидросульфатами образуют остро пахнущие вещества – HCl , Br_2 , I_2 .

Реактивы

KHSO_4 (NaHSO_4), кристаллический.

2 Хлорид железа (III)

FeCl_3

Аналитический сигнал - образование водорастворимого красно-бурого комплексного соединения $\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{Ac})^{6+}$, которое разрушается при разбавлении водой и нагревании с выделением осадка основной соли уксусной кислоты $\text{Fe}_3\text{OAc}_6\text{OH}$ (или ацетатов другого состава).

Способ выполнения. На капельной пластинке. К (1-2) каплям анализируемого раствора добавляют (2-3) капли раствора FeCl_3 . Наблюдают появление красно-коричневой окраски.

Чувствительность реакции

Проведению реакции мешает присутствие ионов, осаждающих ионы железа (III) – CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} , SO_3^{2-} и т.п., а также CNS^- - ионов, образующих с Fe^{3+} в окрашенные в красный цвет комплексные соединения.

Для отличия ацетат-ионов от роданид-ионов можно воспользоваться следующими приемами:

- При нагревании раствора $\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{Ac})^{6+}$ образуется осадок и раствор обесцвечивается, тогда как роданидные комплексы не разрушаются и в осадок не выпадают;
- При смешивании с эфиром растворы ацетатных комплексов не окрашивают органический слой, а роданидные – окрашивают;
- При добавлении 2 н. раствора HCl окраска ацетатных комплексов исчезает, а роданидных - нет.

Реактивы

- 1 FeCl_3 , 0,5 н. раствор;
- 2 Диэтиловый эфир;
- 3 HCl , 2 н. раствор.

3 Нитрат серебра



Аналитический сигнал - осаждение ацетата серебра в виде бесцветных вытянутых шестиугольников, ромбов и игл. Кристаллы обладают прямым погасанием.

Способ выполнения. *Под микроскопом.* К капле нейтрального анализируемого раствора добавляют каплю AgNO_3 .

Чувствительность реакции

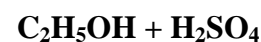
Обнаруживаемый минимум 1 мкг Ac^-
Предельная концентрация 1: 3 000

Для ускорения выпадения кристаллов раствор на стекле потирают стеклянной палочкой.

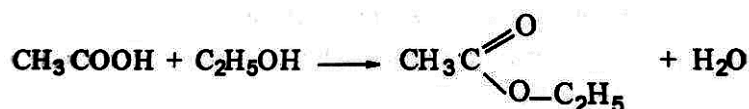
Реактивы

AgNO_3 , 1 %-ный водный раствор.

4 Этанол + серная кислота



Аналитический сигнал - образование уксусноэтилового эфира с приятным запахом плодов.



Серная кислота (концентрированная) выполняет роль водоотнимающего средства, без которого реакция не идет.

Способ выполнения. *В микропробирке.* К нескольким кристалликам анализируемого вещества добавляют (3-4) капли H_2SO_4 и этанола. Содержимое пробирки нагревают на водяной бане, а затем выливают в стакан с холодной водой. Появляется характерный запах эфира.

Чувствительность реакции

Анионы I и II групп должны быть предварительно осаждены. При проведении реакции с амиловым спиртом $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{OH}$ образуется амилацетат, который называется грушевой эссенцией.

Реактивы

- 1 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96 % -ный раствор;
- 2 H_2SO_4 , концентрированная.

Вопросы для самопроверки

- 1 Стандартный окислительный потенциал дифениламина 0,76 В. Какими ионами можно окислить данный аналитический реагент? Каковы признаки его окисления? Для обнаружения какого иона обычно используют дифениламин? Составьте уравнение реакции.
- 2 При добавлении соли испытуемого раствора к сернокислому раствору дифениламина вместо синего появилось коричневое окрашивание. Объясните этот эффект.
- 3 Какой внешний эффект, указывающий на присутствие нитрат-ионов, имеет место при действии в пробирке:
 - а) медными стружками на раствор, подкисленный концентрированной серной кислотой;
 - б) концентрированной серной кислотой на пробы анализируемого раствора, насыщенного сульфатом железа (II)?
- 4 Коричневую зону вокруг кристалла сульфата железа (II), добавленного к капле анализируемого раствора на капельной пластинке в присутствии концентрированной серной кислоты, можно заметить в присутствии 2,5 мг азотной кислоты. Какие ионы своим присутствием мешают обнаружению нитрата?
- 5 Какие ионы мешают обнаружению нитрата реакциями:
 - а) с концентрированной серной кислотой;
 - б) с концентрированной серной кислотой в присутствии сульфата железа (II);
 - в) с дифениламином;
 - г) с металлическим алюминием в щелочной среде?
- 6 Какие специфические реакции на нитрат-ион Вы знаете?
- 7 Какие реакции восстановления нитрата используются для его обнаружения в растворе?
- 8 Какой из металлов: цинк или алюминий, лучше использовать для восстановления нитрата до аммиака в щелочной среде? Как убедиться в прохождении реакции обнаружения нитрата?
- 9 Каким металлом можно восстановить нитрат-ион до нитрита в уксуснокислой среде?
- 10 Какие катионы могут вступать с нитритом в окислительно-восстановительное взаимодействие? В реакцию обменного взаимодействия? В реакцию комплексообразования.
- 11 Каковы способы удаления из раствора нитрит-ионов? Напишите уравнения реакций.
- 12 Назовите малорастворимые нитриты.
- 13 Какие реакции являются общими для нитрата и нитрита? Какими реакциями они отличаются?
- 14 К каким типам химических реакций относятся реакции обнаружения нитрит-иона?
- 15 Для нитрит-иона, как и для многих других ионов-восстановителей, характерно обесцвечивание подкисленного раствора перманганата. А в щелочной среде?
- 16 Реакцией Грисса можно обнаружить 0,01 мкг азотной кислоты при проведении капельной реакции на пластинке из раствора с предельным разбавлением 1: 5 000 000. Что это за реакция?
- 17 Каковы способы обнаружения ацетат-ионов? Запишите уравнения реакций. Какие типы химических реакций лежат в их основе?
- 18 Каким реакциям обнаружения ацетат-иона мешает присутствие в растворе йодида?

6 Идентификация сухих солей

1 Порошок фиолетового цвета, нерастворимый в воде. Действием разбавленных минеральных, а также уксусной кислот переходит в раствор. Все растворы ярко-розового цвета. Выделения газов при растворении не замечено. В едких щелочах сухая соль не изменилась, но при действии водного аммиака наблюдалось ее растворение с образованием раствора грязно-желтого цвета. При обработке кристаллика соли на стекле каплей раствора тетрароданомеркурата аммония под микроскопом просматриваются ярко-синие кристаллы различной формы. При растирании в фарфоровом тигле или на фарфоровой пластинке кристаллов анализируемой соли с кристаллами тиоцианата аммония наблюдалось посинение. Такой же эффект замечен при растирании соли с тиосульфатом натрия. С кислотными и аммиачными растворами соли проведена проба с 8-оксихинолином. С солянокислыми и сернокислыми растворами изменений не замечено, а в случае уксуснокислого и аммиачного растворов от добавления капли оксихинолина появилось коричневое пятно. Для обнаружения групповой принадлежности аниона на кислотные растворы подействовали групповыми реагентами. С хлоридом бария получены белые осадки в сернокислом и аммиачном растворе; с нитратом серебра в сернокислом и солянокислом растворах получены белые осадки, в уксуснокислом - желтый осадок, а в аммиачном растворе осадка не получено. При внесении крупинки анализируемой соли в подогретую молибденовую жидкость замечено образование микрокристаллического лимонно-желтого осадка. При дублировании этой реакции с каплей уксуснокислого раствора на фильтровальной бумаге после добавления капли бензидина появилось синее пятно.

2 Порошок белого цвета, растворился в воде с образованием бесцветного раствора. Капля метилового оранжевого, добавленная в раствор соли, окрасила его в розовый цвет. Пробы с соляной, серной, азотной кислотами оказались отрицательными, но действием ортофосфорной кислоты выделен белый осадок. Добавлением едких щелочей, водного аммиака, соды выделены белые осадки, растворившиеся в избытке едкой щелочи, но не изменившиеся в избытке аммиака. Действие йодида калия, желтой и красной кровяных солей положительных результатов не дало. С щелочным раствором были проделаны две реакции. К части раствора добавили кристаллы хлорида аммония, прокипятили и наблюдали выделение белых хлопьев. К другой части добавили каплю раствора нитрата висмута(III), но изменений не наблюдалось даже через (10-15) минут. Для окончательной идентификации природы катиона полоску фильтровальной бумаги последовательно смочили водным раствором исследуемой соли, соли кобальта (II) и сожгли в пламени горелки. Пепел окрасился в голубой цвет. Действием смеси нитрата серебра с азотной кислотой из водного раствора выделен белый осадок. Часть его, оставленная на капельной пластинке, постепенно изменила цвет с белого на серый, затем черный. Другая часть осадка была проверена на растворимость в кислотах (отрицательный результат); аммиаке (положительный результат). Несколько крупинок анализируемой соли в газовой камере обработали каплей концентрированной серной кислоты и наблюдали покраснение влажной синей лакмусовой бумажки, закрепленной на верхней поверхности газовой камеры.

3 Белый порошок. В воде, соляной, серной и азотной кислотах, а также в едких щелочах не изменился. При добавлении серной кислоты постепенно пожелтел. В

разбавленном водном аммиаке при перемешивании растворился. При добавлении концентрированного аммиака процесс растворения ускорился. С аммиачным раствором были проведены несколько проб. Добавление азотной кислоты до кислой реакции привело к выпадению белого осадка; при добавлении капли КJ замечен бледно-желтый осадок; при нагревании микропробирки после добавления капли формальдегида на стенках замечен серый с блеском налет. Несколько крупинок анализируемой соли на капельной пластинке обработали каплей раствора олова(II) и водным аммиаком и наблюдали почернение. Образование черного пятна было зафиксировано и при проведении капельной реакции на бумаге. Свежеприготовленный слегка подкисленный раствор, состоящий из смеси перманганата калия и сульфата марганца(II), при добавлении в количестве 2-3 капель к нескольким кристаллам твердой соли на капельной пластинке потерял бурый цвет и обесцветился.

4 Зеленый порошок. В воде не растворился. Растворился в разбавленных соляной, серной и уксусной кислотах с выделением пузырьков бесцветного газа. Все растворы зеленые. В едких щелочах и карбонатах щелочных металлов соль не изменилась, но в водном аммиаке и карбонате аммония растворение произошло с образованием раствора синего цвета. Немного порошка соли поместили в микропробирку, смочили уксусной кислотой и закрыли пробкой с капилляром, заполненным баритовой водой. Через несколько минут наблюдали помутнение капли, висящей на кончике капилляра. Другую порцию смочили подкисленным раствором перманганата калия и повторили пробу с баритовой водой. Результаты снова оказались положительными. При пропускании сероводорода через кислотные растворы соли изменений не замечено, а из аммиачного раствора выпал черный осадок. Несколько крупинок соли растерли стеклянной палочкой в углублении стеклянной пластинки с кристалликом карбоната аммония и крупинкой диметилглиоксима и наблюдали постепенное порозовение смеси.

5 Порошок ярко-желтого цвета. В воде, в разбавленных минеральных кислотах (серной, соляной, азотной) и водном аммиаке не растворяется. Растворился в едкой щелочи с образованием желтого раствора. Осторожным подкислением этого раствора уксусной кислотой выделен белый аморфный осадок. Осадок отделен от желтого раствора (I) и проверен на растворимость в кислотах (в уксусной и азотной растворился полностью, в серной и соляной растворился частично с переходом в кристаллическую форму) и щелочах (растворился полностью в едких щелочах и не реагировал с аммиаком). С каплей последнего уксуснокислого раствора была проведена микрокристаллоскопическая реакция с КJ и обнаружено образование желтых тонких пластинчатых шестиугольных и треугольных кристаллов, в отраженном свете имеющих различную очень красивую окраску. Желтый раствор (I) был подкислен уксусной кислотой и проверен действием перманганата калия (отсутствие признака реакции), иодида калия (посинение йодкрахмальной бумаги), дифениламина (посинение капли), бензидином (появление синего пятна на полоске фильтровальной бумаги). В капле исследуемого уксуснокислого раствора после внесения крупинки нитрата серебра под микроскопом обнаружены буро-красные кристаллы.

6 Белая соль. Растворилась в воде с образованием нейтрального раствора. Кислотными пробами отмечено образование белого кристаллического осадка от серной

кислоты. Действием сульфида аммония осадка не получено. Карбонатом аммония выделен белый осадок, растворившийся в соляной, но не растворившийся в серной кислоте. При добавлении гипсовой воды постепенно выпал белый кристаллический осадок. Крупинку исследуемой соли на стекле растерли с крупинкой нитрата меди, растворили в 1-2 каплях разбавленной уксусной кислоты и внесли кристаллики нитрита калия. Через несколько минут по краям капли под микроскопом замечено образование мелких сине-зеленых кубических кристаллов. Проверка подкисленного водного раствора исследуемой соли перманганатом и йодидом калия дала отрицательные результаты. Добавлением хлорида бария и нитрата серебра осадков не выделено. В каплю исследуемого раствора на стекле внесли кристаллик сульфата железа(II), добавили каплю концентрированной серной кислоты и наблюдали образование вокруг кристаллика бурого кольца. К части порошкообразной пыли в микропробирке добавили едкой щелочи и кусочек алюминия, неплотно закрыли ватой, поверх которой положили влажную красную лакмусовую (бумажку). Через некоторое время при нагревании заметили ее посинение. При смешивании капли дифениламина с каплей водного раствора соли появилось интенсивное синее окрашивание.

7 Соль белого цвета, по внешнему виду не кристаллическая. В воде образует раствор с $pH < 7$. Проверка растворами реагентов группового действия показала следующие результаты: сульфидами и сероводородом выделен черный осадок, не растворившийся даже в крепких кислотах; едкие щелочи образовали желтый осадок, нерастворимый в избытке реагента; водным аммиаком получен белый осадок; подкислением водного раствора разбавленными кислотами видимых изменений не получено, так же как и растворами хлорида бария и нитрата серебра. Раствор перманганата калия, подкисленный серной кислотой, при добавлении к исследуемой соли не обесцветился. При действии капли йодида калия на водный раствор соли в микропробирке образуется красно-оранжевый осадок, исчезающий в избытке йодида. При добавлении к этой смеси капли водного аммиака образовался красно-бурый осадок. Катион соли был идентифицирован по посинению пятна дифенилкарбазона на фильтровальной бумаге при нанесении капли водного раствора анализируемой соли. При добавлении к водному раствору соли концентрированной серной кислоты появился белый осадок. Выделения газов не замечено даже при нагревании. Но добавление медной стружки к горячему раствору вызвало выделение бурых паров. При соприкосновении капли дифениламина на стеклянной пластинке с каплей раствора соли немедленно возникло интенсивно-синее окрашивание.

8 Белый порошок. Растворился в воде с образованием бесцветного раствора, окрасившегося в присутствии метилового оранжевого в розовый цвет. Пробы с реактивами группового действия показали следующие результаты: едкими щелочами и водным аммиаком выделены белые осадки, не растворившиеся в избытке реагентов; действием сульфидных препаратов получен черный осадок, не растворившийся ни в разбавленных, ни в крепких растворах кислот; раствор перманганата калия не изменился; минеральные кислоты, кроме фосфорной, осадка не образовали, выделения газов при этом не замечено; при добавлении хлорида калия и нитрата серебра изменений не отмечено. Но, разбавленные водой азотнокислый, а особенно, солянокислые растворы помутнели. С йодидом калия реакция в водном растворе анализируемой соли была проведена в нескольких вариантах.

Добавлением раствора КJ к неразбавленному раствору соли в микропробирке выделен черный осадок, растворившийся при дальнейшем добавлении KI с образованием желто-оранжевого раствора, из которого при добавлении воды вновь вылали черные крупинки. При нагревании последнего раствора они превратились в красно-оранжевый осадок. К капле исследуемого раствора на стеклянной пластинке добавили каплю раствора КJ, кристаллик хлорида цезия и наблюдали под микроскопом образование красно-оранжевых шестиугольных кристаллов. При смешивании на стеклянной пластинке капли раствора соли с каплей щелочного раствора ионов олова (II) немедленно образовалось черное пятно. Для определения природы аниона щелочной раствор соли был нагрет с алюминием и обнаружено выделение газа, вызвавшего покраснение фенолфталеиновой бумажки. После нагревания раствора, подкисленного уксусной кислотой, с цинком, добавленный перманганат калия обесцветился.

9 Белый порошок. Растворился в воде с образованием слабощелочного, почти нейтрального раствора. При действии разбавленных соляной и серной кислот раствор помутнел и выделился газ, имеющий резкий запах и вызывающий обесцвечивание раствора перманганата калия и йодной воды. При добавлении к водному раствору соли раствора нитрата серебра выпал белый, быстро желтеющий, бурящийся и чернеющий осадок. Добавление крупинки хлорида бария к капле анализируемого раствора вызывает образование осадка, состоящего из прямоугольных кристаллов. Добавленный голубой раствор меди (II) обесцветился, а при нагревании смеси выделился бурый осадок. Для установления природы катиона анализируемый водный раствор был обработан соляной кислотой, нагрет, выделившийся осадок отброшен. Добавка к раствору карбонатов и фосфата натрия видимых изменений не вызвала. Проба реактивом Несслера оказалась отрицательной так же, как и действие кобальтинитрита натрия. От действия дигидроантимоната калия медленно выпали призматические бесцветные кристаллы.

10 Соль белого цвета. Незначительно растворилась в воде с образованием бесцветного нейтрального раствора. В разбавленных соляной и серной кислотах наблюдалось полное растворение, сопровождающееся выделением бесцветного газа, имеющего резкий запах. Все растворы бесцветные. Крупинки соли, помещенные в подкисленные растворы перманганата калия и йодной воды, обесцветили оба раствора. В каплю азотнокислого перманганата на стеклянной пластинке поместили кристаллик анализируемой соли. После обесцвечивания и добавки капли нитрата кальция под микроскопом наблюдали образование очень крупных игольчатых кристаллов, одиночных и сросшихся. Добавление сульфидных препаратов к водным и кислотным растворам исследуемой соли появления осадка не вызвало. При внесении кристаллика гидрофосфата натрия к смеси капли водного раствора анализируемой соли с каплей аммонийного буфера под микроскопом наблюдали появление бесцветных кристаллов, напоминающих своей формой крыши домов. Действием едких щелочей на кислотные растворы соли выделен белый осадок, нерастворяющийся в избытке реактива. Действием водного аммиака на каплю кислотного раствора соли на фильтровальной бумаге получено пятно осадка, которое окрашивается фенолфталеином в розовый цвет. При подсушивании бумаги розовое окрашивание пропадает, при нанесении капли воды на место осадка пятно вновь розовеет.

11 Белая порошкообразная соль. В воде растворяется медленно. Действием соляной, азотной и серной кислот изменений не замечено. С едкой щелочью образовался белый осадок, растворившийся в избытке щелочи. При действии на этот раствор соли ртути(II) появился сначала белый осадок, быстро почерневший. При нанесении капли испытуемого водного раствора с каплей анилина на поверхность фильтровальной бумаги, пропитанной раствором соли ртути(II), тоже быстро появляется черное пятно. Для окончательного установления природы катиона к подкисленному раствору в микропробирке были добавлены хлорид железа(III), винная кислота и диметилглиоксим. После добавления водного аммиака раствор окрасился в ярко-розовый цвет. Для определения природы аниона провели несколько проб. Добавление серебряной соли вызвало образование белого аморфного осадка, способного, как оказалось, растворяться в карбонате аммония. Проба хлорной водой оказалась отрицательной. На полоску фильтровальной бумаги нанесли каплю раствора нитрата серебра, затем каплю исследуемого раствора и каплю едкой щелочи. Появилось черное пятно. При нагревании исследуемого раствора в присутствии концентрированной серной кислоты с порошком оксида марганца (IV) образовался газ, вызывающий посинение йод-крахмальной бумаги.

12 Белая кристаллическая соль. Растворилась в воде с образованием слабокислого раствора. Раствор бесцветный. При действии минеральных кислот признаков реакции не обнаружено. Действием едких щелочей и карбонатов щелочных металлов осадков не выделено, но замечено выделение газа со специфическим запахом. Газ был идентифицирован в газовой камере по покраснению фенолфталеиновой бумажки и по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли ртути (I). Для определения групповой принадлежности аниона на водный раствор соли подействовали хлоридом бария (отрицательный результат) и нитратом серебра (получен белый творожистый осадок, незначительно растворившийся в аммиаке и не растворившийся в кислотах). При добавлении анализируемой соли к подкисленному раствору перманганата калия наблюдали обесцвечивание последнего. Для идентификации аниона-восстановителя на дно газовой камеры поместили по капле анализируемого раствора, серной кислоты и перманганата; на нижнюю поверхность крышки камеры каплю раствора нитрата серебра в азотной кислоте с каплей метиленовой сини. В результате в верхнем растворе наблюдали образование синих кристаллов. При введении в анализируемый раствор капли раствора соли кобальта (II) заметных изменений не произошло, но добавлением изоамилового спирта получен голубой слой экстрагента.

13 Белый кристаллический порошок. Растворился в воде с образованием бесцветного щелочного раствора. С соляной, серной и азотной кислотами осадка не образовалось, но выделился газ с резким запахом. При нагревании кислотного раствора заметны пары бурого цвета. Действием щелочей, аммиака, сульфидов, карбонатов признаков реакции не обнаружено. После нейтрализации водного раствора уксусной кислотой к капле его на стекле был добавлен тройной нитрит (натрия, свинца (II) и меди (II)), образовавшийся при этом осадок был рассмотрен под микроскопом. Это оказались мелкие черные кубические кристаллы. Действием на исходный водный раствор кобальтинитритом натрия выделены желтые кристаллы. Проверка на присутствие ионов-восстановителей серноокислым раствором перманганата показала положительный результат. Но йодная вода не

обесцветилась. Капля подкисленного анализируемого раствора, нанесенная на йод-крахмальную бумагу, вызвала посинение бумаги. При последовательном добавлении к капле уксуснокислого анализируемого раствора капли сульфаниловой кислоты и капли альфа-нафтиламина появилась красная окраска.

14 Белая кристаллическая соль. В воде растворилась с образованием бесцветного кислого раствора. Проверка реагентами группового действия дала следующие результаты: с едкими щелочами и аммиаком образовался белый аморфный осадок, растворившийся в избытке реагентов с образованием бесцветных растворов; добавление серной, соляной, азотной, уксусной кислот эффекта не вызвало, от фосфорной кислоты выпал белый осадок, растворившийся как в сильных кислотах, так и в едких щелочах и аммиаке; действием нитрата серебра в азотнокислой среде выделен белый кристаллический осадок; действием хлорида бария на водный и кислотные растворы анализируемой соли выделен белый кристаллический осадок; сульфидные препараты осадили белый аморфный осадок, не растворившийся в избытке реагентов. При добавлении капли хлорида кальция к капле водного раствора соли на стекле выделились крупные игольчатые кристаллы, образующиеся не сразу, а после легкого упаривания капли до появления белой каймы. В микропробирке при добавлении этилового спирта к смеси водного раствора соли с хлоридом кальция замечены значительные количества белого осадка. Последовательным добавлением к раствору соли хлорида бария и перманганата калия выделен розоватый кристаллический осадок. При добавлении к капле анализируемого водного раствора, подкисленного уксусной кислотой, капли тетрароданомеркура аммония под микроскопом наблюдали бесцветные кристаллы в виде крестов, треугольников, клиньев. В микропробирке в очень разбавленный раствор соли кобальта (II) внесли равный объем тетрароданомеркура аммония. Убедились, что реакция не наблюдается даже при потирании стеклянной палочкой. После добавления к смеси капли анализируемого раствора наблюдали быстрое выпадение голубых кристаллов. Зола, полученная от сжигания полоски фильтровальной бумаги, смоченной растворами анализируемой соли и соли кобальта (II), окрашена в зеленый цвет.

15 Крупные блестящие кристаллы сине-зеленого, почти черного цвета. В воде растворились с образованием темного раствора с оттенком от сине-зеленого до сине-фиолетового цвета в зависимости от концентрации. Раствор имеет pH меньше 7. Пропусканием сероводорода через этот раствор получен осадок серо-зеленого цвета. Осадок растворился в соляной кислоте с образованием раствора сине-зеленого цвета, а также в едкой щелочи с образованием ярко-зеленого раствора. Для идентификации природы катиона произведено нагревание водного раствора соли с сернокислым раствором перманганата калия с последующим добавлением пероксида водорода. Эфирное кольцо окрасилось в синий цвет. Хлорид бария образовал с исходным раствором белый осадок, не растворившийся в азотной кислоте. В присутствии перманганата калия осаждение хлоридом бария привело к образованию розового кристаллического осадка. Капельной реакцией на стекле с хлоридом кальция получены крупные игольчатые кристаллы. Кислотные пробы с водным раствором соли каких либо изменений (выделение газов, помутнение раствора) не вызвали.

16 Белая кристаллическая соль, расплывающаяся на воздухе. Водный раствор имеет нейтральную реакцию. Добавление минеральных кислот к водному раствору изменений не вызвало, но при добавке к сернокислотному раствору этилового спирта или ацетона появился белый мелкокристаллический осадок. Добавление сульфидных препаратов, карбонатов щелочных металлов изменений не вызвало. Действием оксалата аммония и гексацианоферрата (II) калия выделены белые осадки. Катион подтвержден микрокристаллоскопической реакцией с серной кислотой по выделению бесцветных крупных игольчатых кристаллов. Проба с хлоридом бария положительного результата не дала. При действии нитрата серебра с подкислением азотной кислотой образовался белый аморфный осадок, потемневший при стоянии. Осадок растворился в концентрированном аммиаке и в реактиве Фаургольда. При подкислении аммиачного раствора азотной кислотой появилась белая муть, а при добавлении йодида калия - желтый осадок.

17 Белая кристаллическая соль. Растворилась в воде с образованием бесцветного кислого раствора. Пробы на присутствие катионов сульфидными препаратами оказались отрицательными. Действием карбонатов щелочных металлов осадка не получено, но замечено выделение газа. Газ идентифицирован в газовой камере при добавлении к крупинке соли капли едкой щелочи по почернению бумажки, смоченной раствором нитрата ртути (I). Реактив Несслера образовал бурый осадок, а от капли гексанитрокобальтата натрия выпал мелкий желтый осадок. Групповые реагенты: хлорид бария и нитрат серебра не обнаружили присутствие анионов соответствующих групп. Пробы с перманганатом калия, йодной водой и йодкрахмальной бумагой оказались отрицательными. Действием разбавленных кислот изменений не замечено. При слабом нагревании раствора в микропробирке с концентрированной серной кислотой и кусочком меди замечено выделение бурого газа. Под микроскопом зафиксировано образование бурого кольца вокруг кристалла сульфата железа (II), внесенного в каплю раствора соли, смешанного с каплей концентрированной серной кислоты.

18 Белый, не растворившийся в воде, порошок. В азотной кислоте растворился без остатка. При растворении активно выделялся бесцветный газ без запаха, при пропускании которого через баритовую воду наблюдалось ее помутнение. Розовый раствор перманганата и синий раствор йода в крахмале, добавленные в кислые растворы неизвестного вещества, не обесцветились. Раствор крахмала с примесью йодида калия при добавлении к исследуемому раствору не посинел. При действии едкой щелочью на анализируемый порошок произошло его растворение без выделения газа. Действием разбавленных соляной и серной кислот растворение соли происходило не полностью: на дне стакана остались белые ясно выраженные кристаллы, которые растворились при нагревании, а также при добавлении щелочи, а при пропускании сероводорода перешли в черный осадок. С хроматом калия кислотные растворы неизвестного вещества образовали желтый осадок, растворимый в щелочи. При добавлении к исходному раствору йодида калия образовался желтый осадок, растворившийся при нагревании и выпавший вновь после охлаждения раствора в виде золотистых кристаллов.

19 Кристаллическая соль светло-зеленого цвета. В воде растворилась с образованием кислого раствора. Действием хлорида бария выделен белый

кристаллический осадок, не растворившийся в соляной и азотной кислотах. При пропускании сероводорода образовался черный осадок, не растворяющийся в избытке сульфидных препаратов. Действием едких щелочей выделен белый осадок, на воздухе быстро приобретающий сначала зеленоватую, затем бурую окраску. Такой же осадок, но менее обильный образовался при взаимодействии с аммиаком. Осадок не растворился в избытке щелочей, но заметно растворился при добавлении хлорида аммония. При действии на такой аммиачный раствор несколькими каплями спиртового раствора диметилглиоксима раствор окрасился в розово-красный цвет. При проведении капельной реакции с дипиридилем отмечено окрашивание капли ив стекле в красный цвет. Розовый раствор перманганата калия добавленный к подкисленному раствору соли, обесцветился. Йод-крахмальная бумага не посинела, синий раствор йода с крахмалом не обесцветился.

20 Белый мелкокристаллический порошок. В воде не растворился. В уксусной, соляной, серной и азотной кислотах растворился без остатка. Растворы бесцветные. Действием хлорида бария на солянокислый раствор осадка не получено. Проба с нитратом серебра в азотнокислом растворе была отрицательной. С молибденовой жидкостью азотнокислый раствор анализируемой соли дал лимонно-желтый кристаллический осадок. Капля кислотного раствора соли, нанесенная на фильтровальную бумагу и смоченная каплей молибдата аммония и бензидином, после выдерживания над аммиаком приобрела синюю окраску. При действии едкой щелочью выделился белый осадок, не растворяющийся в избытке реагента. На воздухе осадок побурел. Действием реагентов общего действия получены следующие результаты: водным аммиаком выделен белый осадок, не растворяющийся в избытке аммиака, но заметно убывающий в присутствии солей аммония; сульфидом аммония в аммиачном буфере выделен осадок телесного цвета, растворившийся в соляной кислоте; растворимыми карбонатами выделен белый осадок, растворяющийся при действии кислот. При обработке капли кислотного раствора соли парами аммиака с последующим нанесением капли бензидина наблюдали посинение капли. Бесцветный раствор соли после смешивания с порошком висмутата натрия приобрел розовую окраску.

21 Белый порошок. В воде не растворился. Растворился в кислотах (серной, азотной, соляной, уксусной), едкой щелочи, аммиаке. Все растворы бесцветные. Действием хлорида бария на солянокислый и действием нитрата серебра на азотнокислый растворы осадков не получено. Растворы перманганата калия и йодида калия с крахмалом не изменили окраски. Ни при кислотном, ни при щелочном растворении соли выделения газов не замечено, так же как и помутнения раствора. При внесении нескольких капель анализируемого раствора в подогретую молибденовую жидкость появился мелкокристаллический желтый осадок. Похожий по цвету осадок образовался при действии соли серебра на нейтрализованные растворы исследуемой соли. При осторожном подкислении щелочного и аммиачного растворов анализируемой соли выпал белый аморфный осадок, который при дальнейшем подкислении растворился. Растворился он и при добавлении щелочи. При пропускании сероводорода через уксуснокислый раствор соли выпал белый осадок, растворившийся в соляной и серной кислотах. При проведении микрокристаллоскопической реакции с тетраданомеркуратом аммония выделены белые в виде крестов, треугольников и клиньев

кристаллы. Реакция была проведена в присутствии капли соли кобальта(II) и зафиксированы кристаллы голубого цвета. Катион был подтвержден реакцией с дитизоном: в щелочной среде раствор окрасился в ярко-малиновый цвет.

22 Белая кристаллическая соль. В воде растворилась с образованием щелочного раствора. Проверка реагентами группового действия дала следующие результаты: действием щелочей признаков реакции не замечено; карбонаты щелочных металлов и аммония ни осадков, ни газов не выделили; сульфидные препараты и сероводород дали легкое помутнение; хлорид бария и нитрат серебра не образовали осадков. Гексанитрокобальтат натрия осадка не образовал. Добавление дигидроантимоната калия вызвало образование незначительного количества осадка, заметно увеличившегося при охлаждении смеси и потирании стеклянной палочкой о стенки микропробирки. Осадок растворился при подкислении и при подщелачивании раствора. При внесении крупинок соли в пламя оно окрасилось в хорошо заметный желтый цвет. Проверка на окислительно-восстановительные свойства соли показала следующие данные: капля дифениламина при соприкосновении с каплей раствора соли посинела; раствор перманганата калия в присутствии серной кислоты обесцветился; бензольное кольцо над раствором, содержащим смесь йодида калия с исследуемой солью, окрасилось в розовый цвет; раствор йодной воды, окрашенной крахмалом, не изменил окраски. При добавлении к водному раствору соли серной кислоты после легкого нагревания замечено выделение бурого газа. Реакция Грисса оказалась положительной.

23 Черный порошок. Не растворился ни в воде, ни в щелочи, ни в разбавленных кислотах. Растворился лишь в азотной кислоте при нагревании с выделением бурого газа. Полученный раствор имел сине-зеленую окраску. После нейтрализации этот раствор образовал красно-коричневый осадок с гексацианоферратом (II) калия. При добавлении аммиака к сине-зеленому раствору сначала образовался зеленоватый осадок, растворившийся при дальнейшем добавлении аммиака с образованием ярко-синего раствора. Последний обесцвечивается при его нагревании с кристаллами тиосульфата натрия. При добавлении к азотнокислоте раствору соли хлорида бария образуется белый кристаллический осадок. Похожий осадок, но в меньшем количестве, образуется при добавлении нитрата серебра.

24 Белая соль растворилась в воде с образованием нейтрального раствора. Проба с хлоридом бария отрицательная. Нитрат серебра в среде азотной кислоты образовал белый аморфный осадок. С ним проделаны следующие пробы: проверка растворимости в концентрированном аммиаке дала положительные результаты; несколько крупинок осадка промыты, помещены на фильтровальную бумагу и обработаны каплями щелочи и каплями раствора соли олова (II) - наблюдали почернение в месте осадка; оставленный на свету осадок потемнел. Серная кислота и гипсовая вода, добавленные к водному раствору неизвестного вещества, немедленно выделили обильный белый кристаллический осадок, не растворившийся в соляной и азотной кислотах. Пропусканием сероводорода осадка не получено. Добавлением карбоната аммония в присутствии аммиачной буферной смеси выделен белый осадок, растворившийся в уксусной кислоте. При введении в последний раствор хромата калия образовался желтый осадок.

25 Белый порошок. В воде растворился с образованием бесцветного кислого раствора. Кислотные пробы показали образование белого осадка с соляной кислотой. Такой же осадок образовался при действии хлорида бария. При исследовании этого осадка обнаружилось, что он не является кристаллическим, устойчив на воздухе. С частицами осадка были проведены следующие испытания: на две полоски фильтровальной бумаги нанесли частички осадка, одну из них обработали каплей аммиака и наблюдали мгновенное почернение, на другую нанесли каплю щелочи и каплю раствора соли олова (II) и наблюдали постепенное почернение. Подкисленный раствор перманганата калия при добавлении к водному раствору неизвестного вещества обесцветился; медная монета, опущенная в раствор соли, покрывается серым налетом. Проба с нитратом серебра оказалась отрицательной. Для определения характера аниона поступили следующим образом. Действием хлорида бария добились полного осаждения, осадок отфильтровали и отбросили. При действии на подкисленный раствор перманганатом калия обесцвечивания последнего не наблюдалось. Капельная проба с дифениламином дала посинение пробы. Нагревание части фильтрата с концентрированной серной кислотой в присутствии меди привело к выделению бурого газа.

26 Белая кристаллическая соль. В воде растворилась с образованием бесцветного нейтрального раствора. Пробами со щелочами, карбонатами, сульфидными препаратами осадков не получено. Реактив Несслера дал отрицательный результат. Действием гексанитрокобальтата натрия выделен мелкий желтый кристаллический осадок. Капельная реакция на стекле с гидротартратом натрия привела к образованию бесцветных призматических кристаллов, растворимых как в минеральных кислотах, так и в щелочах. Нитрат серебра в азотнокислой среде дал желтоватый осадок, практически не растворяющийся в карбонате аммония. При добавлении к суспензии осадка с водой цинковой пыли осадок почернел. При добавлении к раствору анализируемого вещества разбавленных минеральных кислот изменений не замечено, но при добавлении концентрированной серной кислоты раствор пожелтел и выделились пары желтого цвета. При приливании к исходному подкисленному раствору перманганата калия последний обесцветился. При пропускании хлорной воды в сернокислой среде бензольный слой окрасился в желтый цвет.

27 Белая кристаллическая соль растворилась в воде. Проверка реактивами группового действия дала следующие результаты: разбавленные минеральные и уксусная кислоты видимых изменений не вызвали; сульфид натрия осадка не образовал; хлоридом бария выделен белый осадок, растворившийся в соляной и азотной кислотах без выделения газа; нитрат серебра, внесенный в водный раствор соли, образовал желтый осадок, растворившийся в азотной кислоте, Капля азотнокислого раствора соли, нанесенная на полоску фильтровальной бумаги, после добавления капли молибдата аммония и бензидина и выдерживания над аммиаком посинела. В микропробирке после внесения капли анализируемого раствора в подогретую молибденовую жидкость наблюдалось образование очень мелкого кристаллического лимонно-желтого осадка. Действием препаратов щелочного действия (едкие щелочи, карбонаты щелочных металлов) на водный раствор соли, а также на сухую соль выделен газ с запахом. Природа газа была установлена в газовой камере по

почернению бумажки, смоченной раствором соли ртути (I). Для подтверждения природы катиона были проведены еще две проверочные реакции: а) реактив Несслера образовал красно-бурый осадок; б) гексанитрокобальтат натрия вызвал образование мелкого желтого осадка.

28 Белый порошок. В воде не растворился в минеральных (серной, соляной, азотной) разбавленных кислотах, а также в уксусной кислоте. Все растворы бесцветные. Растворение соли сопровождается выделением бесцветного газа без запаха. Проверка кислотных растворов розовым раствором перманганата калия изменений окраски последнего не вызвала. Природа газа была идентифицирована по помутнению капли известковой воды на кончике капилляра, размещенного в микропробирке с кристаллами соли и уксусной кислотой. Действием карбоната аммония и сульфида аммония в аммиачном буфере изменений не отмечено. Добавлением едкой щелочи к исходному раствору соли неизвестного вещества выделен белый осадок, не растворившийся в избытке реагента, но перешедший в раствор при добавлении хлорида аммония. При нанесении капли уксуснокислого раствора неизвестного вещества на фенолфталеиновую бумагу с последующим нанесением капель водного аммиака вызвало покраснение бумаги, исчезнувшее при подсушивании бумаги и вновь появившееся при добавлении капли воды в зону взаимодействия, К капле исходного уксуснокислого раствора соли добавили аммиак и хлорид аммония, а затем внесли кристаллик гидрофосфата натрия. Под микроскопом наблюдали образование кристаллов различной формы: от одиночных кристаллов в виде крыш домов до сростков в виде древовидных образований.

29 Бледно-желтый мелкокристаллический порошок. В воде и уксусной кислоте не растворился, растворился в разбавленных соляной и азотной кислотах. Выделения газов при растворении не замечено. Пробы с хлоридом бария оказались отрицательными, проба с нитратом серебра в азотнокислом растворе также оказалась отрицательной. Раствор перманганата калия от действия раствора соли не обесцветился. Смесь (KJ + крахмал) посинела. С молибденовой жидкостью кислый раствор неизвестного вещества при легком подогревании образовал мелкий лимонно-желтый осадок, постепенно выпадающий из раствора. Щелочными пробами (едкие щелочи, водный аммиак) выделен красно-бурый осадок, не изменившийся при добавлении избытка реагентов. При добавлении к солянокислому раствору соли гексацианоферрата (II) калия образовался ярко-синий осадок. При растирании анализируемой соли с кристаллами тиоцианата аммония появилась красно-бурая окраска.

30 Кристаллическая соль бледно-розового цвета. Растворилась в воде с образованием слабокислого раствора. Действием реагентов группового действия получены следующие результаты: действием соляной, серной и азотной кислот изменений не отмечено; действием едких щелочей и аммиака выделен белый осадок, при стоянии бурящийся, в избытке щелочей не растворяющийся; при внесении частички этого осадка в нагретую смесь персульфата аммония с азотной кислотой и нитратом серебра появляется розовое окрашивание раствора; действием хлорида бария осадка не выделено; действием нитрата серебра выделен белый осадок, не растворившийся в азотной кислоте. С осадком были проведены следующие пробы. Часть осадка обработали реактивом Фаургольда и наблюдали его растворение с образованием бесцветного раствора, который при подкислении азотной

кислотой помутнел. Другую часть осадка поместили на фильтровальную бумагу, смочили аммиаком и нанесли каплю раствора хлорида олова(II), в результате наблюдали появление черного пятна. Часть осадка, оставшаяся без дополнительных исследований, постепенно изменила цвет с белого через серый на черный. Природа катиона была подтверждена пробой с порошком висмутата натрия. Раствор от реагента окрасился в розовый цвет.

31 Белая кристаллическая соль. Растворилась в воде с образованием бесцветного практически нейтрального раствора. Кислотные пробы оказались отрицательными. Действием едкого натра и соды выделены белые осадки, не растворившиеся в избытке реагентов. Действием карбоната аммония выделен незначительный белый осадок, полностью растворившийся при добавлении хлорида аммония. Действие карбоната аммония на исследуемый раствор после добавления аммиачного буфера оказалось отрицательным. Капельной реакцией на стекле добавлением водного аммиака, хлорида аммония и гидрофосфата натрия выделен кристаллический белый осадок. Пробами на анионы групповыми реагентами в виде хлорида бария, нитрата серебра, перманганата калия, йодида калия положительных реакций не обнаружено. Природа аниона была обнаружена по реакции с дифениламином (посинение капли на пластинке) и нагреванием исследуемого раствора в микропробирке с концентрированной серной кислотой и порошком меди (выделение бурого газа).

32 Соль зеленовато-бурого цвета. Хорошо растворилась в воде с образованием кислого раствора, раствор окрашен в голубой цвет. При добавлении сульфида натрия образовался черный осадок, не растворившийся в избытке реактива и не изменяющийся при добавлении кислот, даже концентрированных. Добавлением едких щелочей выделен голубой осадок, который не растворился при добавлении избытка щелочи. Проверка действия водного аммиака дала результаты: сначала образовался зеленоватый, затем голубой осадок, который при увеличении концентрации аммиака растворился с образованием ярко-синего раствора. Подкисление этого раствора привело к изменению окраски до голубой, а добавление тиосульфата натрия к обесцвечиванию раствора. Проверка реактивами группового действия привела к следующим результатам. Разбавленные серная, соляная, азотная кислоты видимых изменений не вызвали. Перманганат калия в подкисленном растворе обесцветился. Добавка KI привела к посинению раствора крахмала. При добавлении хлорида бария изменений не наблюдалось. Добавление нитрата серебра в азотнокислой среде вызвало образование желтоватого осадка, проверка растворимости его в водном аммиаке дала отрицательные результаты. Осадок был отделен от раствора, смочен разбавленной серной кислотой, и при добавлении к нему цинковой пыли наблюдали его почернение. Из сухой соли добавлением концентрированной серной кислоты выделен бурый газ (или пары бурого цвета). Пропусканием хлора через водный раствор соли выделено вещество бурого цвета, которое при добавлении бензола окрасило бензол в желтый цвет. Такой же эффект был отмечен при использовании хлорной воды.

33 Белая кристаллическая соль растворилась в воде без нагревания с образованием бесцветного кислого раствора. Действием соляной и серной кислот выделены осадки. Осадки белые кристаллические. Осадок от соляной кислоты полностью растворяется при нагревании. Оба осадка растворились при нагревании со щелочью. Из последних растворов при

подкислении выпадают белые аморфные осадки, растворяющиеся как в кислотах (азотной, уксусной), так и в щелочах. При добавлении концентрированной серной кислоты белый осадок более обилен. При нагревании пробирки с садком после добавления медных стружек выделился бурый газ. Капельная реакция с дифениламином оказалась положительной, проверка перманганатом - отрицательной. Взаимодействие с раствором йодида калия вызвало образование желтого осадка, растворимого в едких щелочах. При проведении этой реакции микрокристаллоскопическим методом зафиксированы кристаллы пластинчатой формы золотистого цвета. Такие же кристаллы замечены при перекристаллизации осадка в горячей воде в пробирке.

34 Коричневые кристаллы, отсыревающие на воздухе. При длительном хранении соль полностью расплывает. В воде растворяется с образованием желтого раствора. Кислотные пробы оказались отрицательными. Щелочная и аммиачная пробы привели к образованию красно-бурого осадка, не растворившегося в избытке реагентов. Кристаллик соли, растертый с кристаллом тиоцианата калия, интенсивно покраснел, Красное окрашивание исчезло при повторном растирании смеси с добавленным порошком фторида натрия. При проведении реакции с роданидом на фильтровальной бумаге капельным методом обнаружено, что красное пятно исчезает также при действии капли раствора соли олова (II) или от капли тиосульфата натрия. Групповая принадлежность аниона была установлена по положительной реакции с нитратом серебра в присутствии азотной кислоты. Отмытый водой осадок оказался белым, хорошо растворимым в концентрированном аммиаке. Последний раствор дал положительную реакцию с формальдегидом.

35 Белая кристаллическая соль. В воде растворилась с образованием нейтрального раствора. Проверка реактивами группового действия дала следующие результаты: сульфидными препаратами осадка не получено; кислотными пробами получены белые осадки, при действии серной и фосфорной кислот, причем, первый из них не растворился в азотной кислоте, второй растворился; действием щелочей выделен небольшой зеленый осадок; действием карбонатов образован белый осадок, довольно обильный и растворяющийся в уксусной кислоте; с хлоридом бария изменений не замечено; с нитратом серебра в присутствии азотной кислоты выделен желтоватый осадок, аморфный и не растворяющийся в кислотах и щелочах, в том числе и в аммиаке; раствор перманганата калия в кислой среде обесцветился; раствор при этом пожелтел. Пожелтение раствора наблюдалось также при действии хлорной воды; добавка бензола к полученной смеси обнаружила появление розового бензольного кольца. Дополнительная проверка раствором медного купороса подтвердила выделение вещества бурого цвета, исчезающего при добавлении тиосульфата натрия. Для проверки природы катиона вместо серной кислоты к раствору соли добавили гипсовую воду и наблюдали быстрое выпадение белого кристаллического осадка. Реакция с дихроматом калия оказалась положительной в уксуснокислом и водном растворах соли и отрицательной в азотнокислом и солянокислом растворах соли. В первых двух случаях наблюдали выпадение желтого осадка.

7 Микрохимический анализ

7.1 Микрохимический анализ воды

Для качественного микрохимического анализа требуется около 35 мл воды. Это количество делят на три части.

1 **Одну часть воды** - приблизительно 20 см^3 - выпаривают, в фарфоровой чашке до небольшого объема (около 1 см^3). Полученный раствор применяют для проведения следующих исследований:

а) **Открытие SO_4^{2-} и Ca^{2+} .** Каплю жидкости, помещенную на предметное стекло, подкисляют HNO_3 и осторожно выпаривают до очень небольшого объема. При охлаждении выпадают иглы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

б) **Открытие Cl^- .** В каплю после осаждения гипса вводят кристаллик TiNO_3 . Выпадают кристаллы хлорида таллия TiCl .

в) **Открытие CO_3^{2-} .** Каплю концентрата смешивают на предметном стекле с каплей раствора ацетата кальция и досуха выпаривают. Операцию повторяют еще два раза. Полученный остаток смачивают каплей теплого раствора желатина. Когда раствор превратится в желеобразную массу смачивают его поверхность каплей HCl и рассматривают под микроскопом - наблюдают выделение пузырьков углекислоты.

г) **Открытие K^+ , Na^+ и Mg^{2+} .** Две-три капли жидкости (около $0,1 \text{ см}^3$) выпаривают досуха на предметном стекле с каплей HCl , остаток прокаливают для разложения органических веществ и удаления солей аммония в случае их наличия. Остаток обрабатывают (1-2) каплями (около $0,05 \text{ см}^3$) разбавленной уксусной кислоты, фильтруют в уксуснокислый раствор и концентрируют до получения маленькой капли (около 5-6 мм). В одной части этой капли обнаруживают K^+ , в другой части открывают Mg^{2+} и в третьей части - обнаруживают Na^+ по реакциям осаждения.

2 **Вторую часть воды** - около 10 см^3 - подкисляют HNO_3 и выпаривают в фарфоровой чашке до получения 1 см^3 жидкости.

а) **Открытие Fe^{3+}** производят в капле выпаренной жидкости при помощи $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

б) **Открытие NH_4^+** выполняют в газовой камере. Каплю концентрата помещают в газовую камеру, подщелачивают NaOH и слабо нагревают. Выделяющийся аммиак обнаруживают с реактивом Несслера.

в) **Открытие PO_4^{3-} .** Несколько капель концентрата последовательно выпаривают на одном и том же месте предметного стекла, к остатку прибавляют крупинку молибденовокислого аммония и каплю концентрированной HNO_3 . При слабом нагревании появляются небольшие желтые кристаллики фосфорномолибденовокислого аммония

3 **Третью часть** исследуемой воды - приблизительно 1 см^3 - подщелачивают NaOH и концентрируют до $0,05 \text{ см}^3$. В этой порции обнаруживают только NO_2^- . Три капли по $0,01 \text{ см}^3$ подщелоченной жидкости выпаривают последовательно на предметном стекле до небольшого объема (около $0,005 \text{ см}^3$) и прибавляют каплю раствора KI , несколько крахмальных зерен и подкисляют H_2SO_4 . Появление синей или голубой окраски крахмальных зерен указывает на наличие NO_2^- .

Открытие свинца. Остатки предыдущих выпаренных растворов смешивают вместе, добавляют уксусную кислоту, ацетат аммония и концентрируют в платиновой или стеклянной чашке. Далее концентрируют на предметном стекле, добавляют $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ и KNO_2 , образование мелких кубов черного цвета свидетельствует о присутствии свинца.

7.2 Микрохимическая идентификация минеральных красок

Белые краски

Небольшую крупинку краски обрабатывают HNO_3						
Растворяется с выделением CO_2		Растворяется без выделения CO_2		Частично растворяется	Не растворяется	
Новую порцию обрабатывают гидротартратом аммония		Легко растворяется на холоду	Растворяется при нагревании	Выделение H_2S	Новую порцию нагревают с ацетатом аммония	
Растворяется	Не растворяется	Цинковые белила (ZnO)	Гипс	Литопон	Растворяется	Не растворяется
Свинцовые белила	Мел	Реакция осаждения $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	Реакция образования $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и HgSO_4	Реакция образования $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	Сульфат свинца	Баритовые белила (BaSO_4)
Реакция образования $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)$	Реакция образования $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				Реакция образования $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$	Перекристаллизация из конц. H_2SO_4

Желтые краски

Крупинку краски обрабатывают разбавленной HNO_3 при нагревании						
Растворяется без выделения газа				Растворяется с выделением H_2S	Почти не растворяется	Не растворяется
Крупинку краски обрабатывают раствором стрихнина в конц. H_2SO_4						
Интенсивная фиолетовая окраска	Нет окраски			Кадмиевая желтая (CdS)	Желтая охра (Fe_2O_3)	Неаполитанская желтая (сурьмянокислый свинец)
Крупинку краски нагревают с NaOH	Крупинку краски прокаливают			Реакция с RbCl При нагревании краска становится оранжевой, при охлаждении снова желтой	Реакция с KCNS и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Растворяют в царской водке и разбавляют водой - появляется муть или осадок (гидролиз)
Растворяется	Не растворяется	Краска улетучивается	Краска становится коричнево-красной			
Раствор подкисляют CH_3COOH	Баритовая желтая (BaCrO_4)	Аурипигмент (As_2S_3)	Глет (PbO)			
Образуется осадок	Нет осадка	Реакция осаждения BaSO_4	Окисляют и прибавляют AgNO_3	Реакция образования $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$		

Хромовая желтая (PbCrO ₄) Реакция осаждения K ₂ PbCu(NO ₂) ₆	Цинковая желтая (ZnCrO ₄) Реакция осаждения ZnHg(CNS) ₄		Осадок Ag ₃ AsO ₄				
--	--	--	--	--	--	--	--

Красные краски

Немного краски нагревают с разбавленной HCl							
Растворяется без выделения газа		Растворяется выделением H ₂ S		Частично растворяется		Не растворяется	
Крупинку краски обрабатывают раствором стрихнина в конц. H ₂ SO ₄		Сурьмяная киноварь (Sb ₂ S ₃)		Немного краски прокаливают		Киноварь (HgS)	
Фиолетовая окраска	Нет окраски	S ²⁻ -ион обнаруживают реакцией с Pb(CH ₃ COO) ₂ ; Sb(III) - реакцией с Na ₂ S	Краска улетучивается	Краска становится бурой	Реакция образования Hg[Co(CNS) ₄]		
Хромовая красная Реакция образования K ₂ PbCu(NO ₂) ₆	Сурик Реакция образования K ₂ PbCu(NO ₂) ₆		Реальгар (As ₂ S ₂) Окисляют, добавляют AgNO ₃ . Осадок Ag ₃ AsO ₄	Железный сурик (красная охра) Реакция на Fe ³⁺ с NH ₄ CNS или K ₄ [Fe(CN) ₆]			

Коричневые краски

Немного краски нагревают с конц. HCl				
Полностью растворяется	Частично растворяется (осатется SiO ₂)			
Марганцовая коричневая	Прокаливают в запаянной трубке			
Фиолетовая окраска с раствором стрихнина в конц. H ₂ SO ₄	Становится красной или буро-желтой	Становится буро-красной и выделяется вода	Окраска не изменяется	
	Сиенна	Умбра	Немного краски нагревают с HNO ₃ и PbO ₂	
	Обнаруживают Mn раствором стрихнина в конц. H ₂ SO ₄ и Fe ³⁺ при помощи NH ₄ CNS или K ₄ [Fe(CN) ₆]	Обнаруживают Mn ²⁺ и Fe ³⁺ как в предыдущем случае	Раствор окрашивается в розовый цвет	Раствор почти не окрашивается
			Кальцинированная умбра	Кальцинированная сиенна

Зеленые краски

Немного краски нагревают с разбавленной HCl		
Полностью растворяется	Частично растворяется	Почти не растворяется

С выделением CO ₂	С выделением CH ₃ COOH	Без выделения газа		Смешанные хромовые краски – раствор – желтый, в остатке берлинская лазурь	Хромовая зелень (Cr₂O₃) При прокаливании с Na ₂ CO ₃ и KNO ₃ образуется желтый сплав
Горная зелень	Швейнфуртская зелень	Раствор обрабатывают аммиаком			
Реакция образования Cu[Hg(CNS) ₄]	Реакция образования Cu[Hg(CNS) ₄]	Интенсивная синяя окраска	Нет синей окраски		
	При прокаливании - запах чеснока	Зелень Шееле Реакция образования Cu[Hg(CNS) ₄]. При прокаливании - запах чеснока	Кобальтовая зелень (зелень Ринманна) Реакция на Co ³⁺ - образование K ₃ [Co(NO ₂) ₆]		

Синие краски

Немного краски нагревают с NaOH			
Окраска изменяется, образуется бурый осадок	Окраска не изменяется		
Берлинская лазурь	Краску нагревают с разбавленной HCl		
При подкислении снова появляется синяя окраска	Обесцвечивание и выделение H ₂ S	Растворение с выделением CO ₂	Растворяется в HCl и дает реакцию на кобальт
	Ультрамарин Реакция на Al – образование квасцов	Горная лазурь Реакция на Cu - осаждение Cu[Hg(CNS) ₄]	Кобальтова синяя

Черные краски

Краску прокаливают				
Краска не сгорает	Краска сгорает, не оставляя золы	Краска сгорает, оставляя золу		
Графит	Сажа	Мало золы, она частично растворима в HCl	Много золы серого или красного цвета	Много золы, растворима в HCl
		Растительный уголь	Серый сланец	Животный уголь

7.3 Определение типа сплава капельным бесстружковым методом

Сортировка сплавов основана на капельном методе анализа Н.А. Тананаева.

Раствор реагента наносят на очищенную металлическую поверхность образца

Реагент	Наблюдаемый эффект	Тип сплава
NaOH (KOH)	Бурное выделение газа (H ₂)	Алюминиевый
	Изменений нет	Черный, магниевый, медный и др.
Fe₂(SO₄)₃	Красно-бурый осадок Fe(OH) ₃	Магниевый

	Изменений нет	Стали, медные сплавы и др.
HNO₃ , затем NH₃·H₂O	Красно-бурый осадок Fe(OH) ₃	Углеродистая и низколегированная сталь
	Синий раствор [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	Медный и никелевый
	Белый осадок M(OH) _n	Баббиты и припой
	Изменений нет	Титановый и др.
Смесь: HNO₃ (1 капля)+ KF (4 крупинки)+ KCNS (2 капли)+ H₂O (1 капля)+ HgCl₂ (2 капли)	Белый→зеленый→чернеющий осадок Zn[Hg(CNS) ₄]→Zn·Cu[Hg(CNS) ₄] ₂	Латунь
	Зеленый осадок Cu[Hg(CNS) ₄]	Бронза
HNO₃+HCl , затем NH₃·H₂O	Красно-бурый осадок Fe(OH) ₃	Железный
	Серо-зеленый осадок (или раствор) Cr(OH) ₃ , Cr ³⁺	Хромовый
	Синий раствор [No(NH ₃) ₆] ²⁺	Никелевый
	Изменений нет	Титановый

7.4 Анализ медных сплавов капельным бесстружковым методом

На поверхность изделия, очищенную от пыли, жира и протертую наждачной бумагой, наносят несколько капель HNO₃ (1:1), промывают водой и протирают фильтровальной бумагой.

Подготовка пробы для обнаружения Cu, Fe, Pb, Sn, Mn: на очищенную поверхность помещают 2 капли HNO₃ (1:1). После прекращения выделения газа добавляют 2 капли воды и раствор с помощью капилляра переносят в микропробирку, выдувая раствор из капилляра. Разбавление водой на поверхности металла повторяют еще два раза, растирая воду по пятну кончиком капилляра (проба №1).

Подготовка пробы для обнаружения Al и Zn: на поверхность наносят 4 капли HNO₃, раствор переносят в тигель и выпаривают досуха. К сухому остатку добавляют 1 см³ 4н. NaOH, нагревают до кипения. Горячий раствор разбавляют равным объемом воды и фильтруют в микропробирку (проба №2).

Выполнение анализа

Обнаруживаемый элемент	Техника выполнения	Наблюдаемый эффект
Олово	Раствор пробы №1 нагревают почти до кипения и взбалтывают	Выпадение крупинки H ₂ SnO ₃
Медь и железо	Наносят каплю пробы №1 и каплю конц. NH ₃ ·H ₂ O (насыщенного NH ₄ Cl). Капилляр держат до передвижения синей окраски на периферию. В центр пятна вносят по капле HCl и NH ₄ CNS	Синяя окраска ¹ [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ В центре красное пятно [Fe(CNS) _n] ⁿ⁻³
Марганец	Последовательно наносят по капле конц. NH ₃ ·H ₂ O и H ₂ O ₂ , две капли пробы №1, по капле NH ₃ ·H ₂ O, H ₂ O ₂ и бензилина	Синее кольцо [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ сдвигается к периферии. В центре бурое пятно MnO(OH) ₂ , синее при добавлении бензилина

Свинец	Наносят по капле насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и пробы №1. Повторяют нанесение капель 5 раз, промывают каплей воды и добавляют каплю Na_2S	В центре черное пятно (PbS), затем белая зона, затем черная зона (CuS)
Цинк	К одной порции пробы №2 на капельной пластинке добавляют 2-3 капли раствора Na_2S	Белые крупинки ZnS
Алюминий	К другой порции пробы №2 прибавляют кристаллические NH_4Cl и NH_4CNS при нагревании, затем несколько капель ализарина	Белые крупинки $\text{Al}(\text{OH})_3$, окрашивающиеся в красный цвет при добавлении ализарина

Интенсивность синей окраски кольца в бронзе ~ в 1,5 раза больше, чем в латуни

7.5 Анализ изделий из черных сплавов бесстружковым методом

В пробе №1, подготовленной таким же способом, что и для медных сплавов, обнаруживают последовательно марганец, хром и никель.

Выполнение анализа (в микропробирке)

/п	Операция	Условия выполнения	Наблюдаемый эффект
	Подготовка к анализу пробы №1	Прибавляют каплю HNO_3 (1:1), нагревают до кипения	Исчезновение мути, пожелтение раствора
	Окисление Cr^{3+} и 2Mn^{2+} . Обнаружение марганца	Добавляют порошок $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, каплю AgNO_3 , 2-3 капли воды, нагревают до кипения	Появление малиново-красного окрашивания раствора (MnO_4^-)
	Восстановление MnO_4^-	К горячему раствору добавляют 4 капли HNO_3 1-2 капли KNO_2	Исчезновение малиновой окраски
	Обнаружение хрома	К остывшему раствору прибавляют 6 капель HNO_3	Появление желтого окрашивания ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)
	Подготовка к обнаружению никеля	Добавляют порошок (2 горошины) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, энергично встряхивают	Образование бесцветной студенистой массы
	Обнаружение никеля	Добавляют 5 капель $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 5 капель диметилглиоксима, осторожно встряхивают	Появление красного венчика $\text{Ni}(\text{ДМГ})_2$, на поверхности студня
	Дополнительная проверочная реакция на никель	Добавляют $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до растворения студня каплей диметилглиоксима, взбалтывают	Смесь окрашивается в розово-красный цвет (при содержании никеля > 02%)

Подготовка пробы №2 для обнаружения молибдена и ванадия: очищенную поверхность обрабатывают HNO_3 (4 капли) конц. HCl (2 капли). После перенесения раствора в микропробирку пятно на поверхности металла обрабатывают три раза H_2SO_4 (по 2 капли), хорошо перемешивая раствор на пятне, пока поверхность пятна не станет блестящей. К взятой пробе в пробирке добавляют еще 2 капли HNO_3 , и нагревают до кипения. Раствор при этом проясняется и желтеет. После охлаждения к нему прибавляют 10-15 капель H_2SO_4 , и по каплям, взбалтывая, KMnO_4 , до устойчивой розовой окраски. Раствор делят на две части.

Выполнение анализа (в микропробирке)

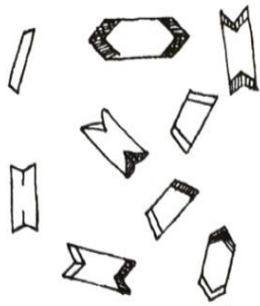
Операция	Условия выполнения	Наблюдаемый эффект
Обнаружение молибдена	К одной части пробы №2 прибавляют каплю NH_4CNS , взбалтывают, прибавляют по каплям SnCl_2 до ослабления окраски (15-20 с), затем еще 2 капли SnCl_2 (15-20 с)	Появление красного окрашивания $\text{Fe}(\text{CNS})_n^{n-3}$, ослабляющегося при добавлении SnCl_2 . В присутствии молибдена устойчивое желтое окрашивание ($\text{Mo} < 0,5\%$), оранжевое ($\text{Mo} \sim 0,5-1,0\%$), красно-оранжевое ($\text{Mo} > 1,0\%$)
Обнаружение ванадия	Ко второй части пробы №2 прибавляют каплю раствора KNO_2 , взбалтывают. Добавляют к обесцвеченному раствору 5 капель анилина, взбалтывают, оставляют на 2-3 мин.	Обесцвечивание раствора. После добавления анилина в присутствии ванадия появление зелено-голубого окрашивания раствора.

8 Список литературы

- 1 Н.А. Тананаев. Капельный метод качественного анализа катионов и анионов с приложением капельной колориметрии. М., Свердловск: ГОНТИ, 1939. 224с.
- 2 Ф. Файгль, В. Ангер. Капельный анализ неорганических веществ. М.: Мир, 1976. т. 1, 2.
- 3 И.М. Коренман. Микрорентгенофлуоресцентный анализ неорганических веществ. М.Л.: Госхимиздат, 1947. 320 с.
- 4 В.И. Петрашень. Качественный химический анализ. М., Л.: ГОНТИ, 1948. 572с.
- 5 Алимарин И.П., Методы обнаружения и разделения элементов : (Практ. руководство) / [И.П. Алимарин, В.И. Фадеева, Е.Н. Дорохова и др.]; Под ред. И.П. Алимарина. - М. : Изд-во МГУ, 1984. 207 с.
- 6 Алексеев, В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа : учебник для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений / В. Н. Алексеев. - Изд. 6-е, стер. - Москва : Альянс, 2007. - 584 с.
- 7 Посыпайко В.И., Васина Н.А.. Аналитическая химия и технический анализ. Уч. пособие для вузов.-М.: ВШ, 1979. 384с
- 8 ГОСТ Р 52361-2018 Контроль объекта аналитическим. Термины и определения. Москва: Стандартинформ, 2018. 16 с.
- 9 В.А. Валяева. Сборник вопросов по аналитической химии (Методы обнаружения катионов и анионов). Ижевск: Изд-во УдГУ, 1988. 28 с.

Приложение

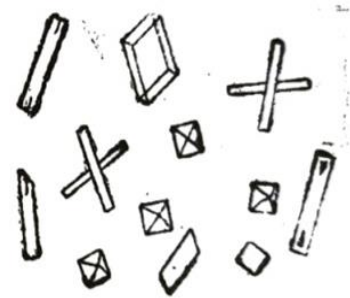
**Атлас
кристаллов**



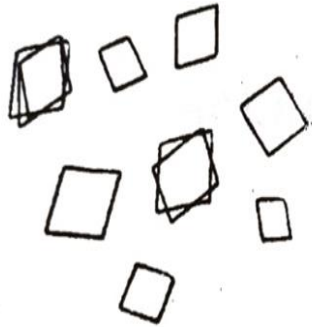
Кристаллы $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$



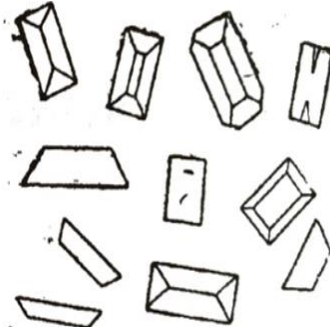
Кристаллы $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$



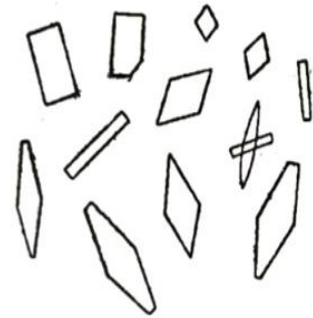
Кристаллы $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



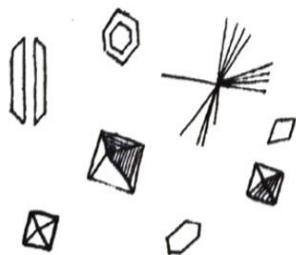
Кристаллы
 $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$



Кристаллы $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
при медленной
кристаллизации



Кристаллы $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
(оранжевые или буро-красные)



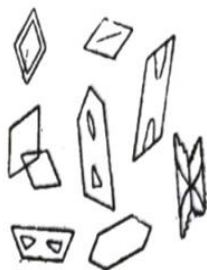
Кристаллы
 $3(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HCl}) \cdot \text{BiCl}_3$



Кристаллы $\text{SbCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$



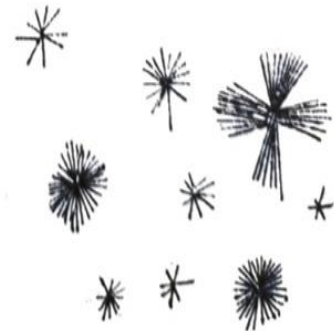
Кристаллы PbCrO_4
(желтые)



Кристаллы PbCl_2 из
разбавленных растворов



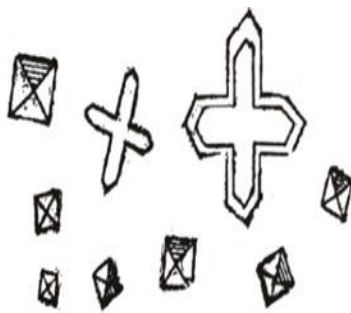
Кристаллы PbCl_2 из
концентрированных растворов



Кристаллы продукта
окисления бензидина (сине-
фиолетовые)



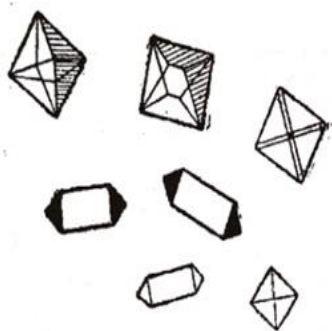
Кристаллы CaC_2O_4 ,
осажденные щавелевокислым
аммонием



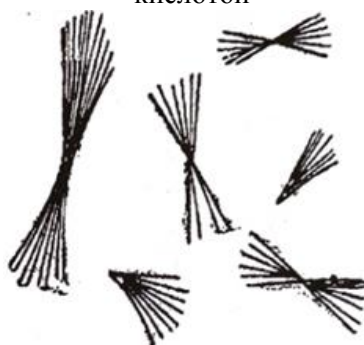
Кристаллы CaC_2O_4 ,
осажденные щавелевой
кислотой



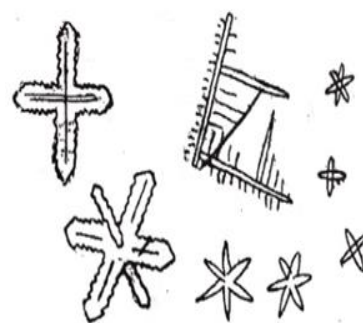
Кристаллы $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



Кристаллы SrC_2O_4



Кристаллы SrC_2O_4 (желтые)



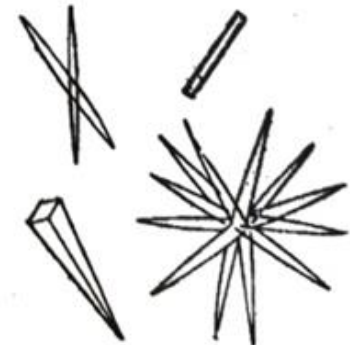
Кристаллы нитрокобальтата
уротропина желтые



Кристаллы $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$



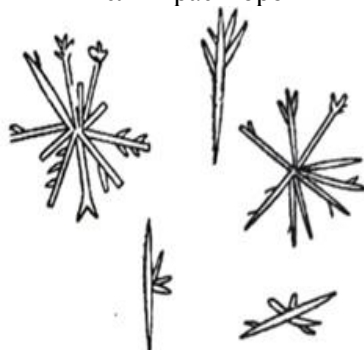
Кристаллы $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ из
кислых растворов



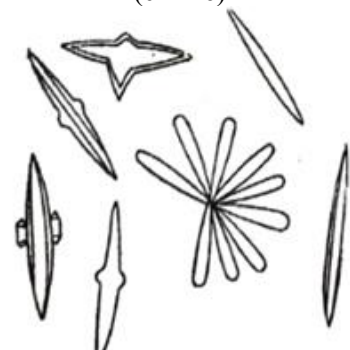
Кристаллы $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$
(синие)



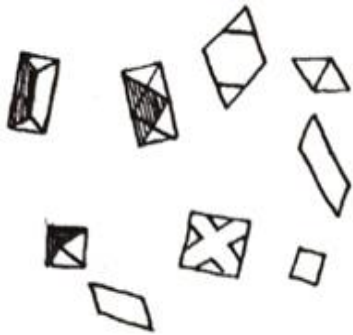
Кристаллы $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$



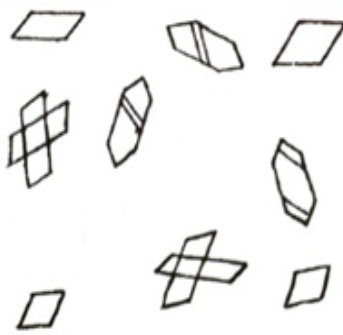
Кристаллы $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ из
нейтральных растворов



Кристаллы $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ из
кислых растворов (желтые или
желто-зеленые)



Кристаллы $\text{SnCl}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$



Кристаллы $\text{Cd}^{2+} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + \text{NH}_4\text{CNS}$



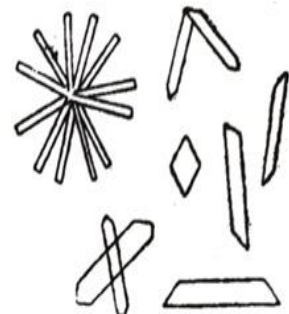
Кристаллы Hg_2Cl_2 , полученные
восстановлением хлористым
оловом
(увеличение в 150-200 раз)



Кристаллы $\text{Cu}^{2+} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + \text{NH}_4\text{CNS}$



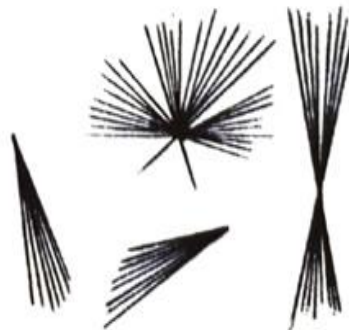
Кристаллы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + \text{AgNO}_3$



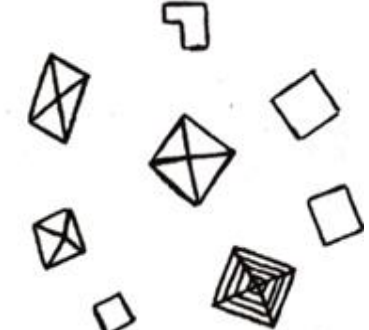
Кристаллы Hg_2Cl_2 , полученные
при осаждении хлористым
натрием
(увеличение в 150 раз)



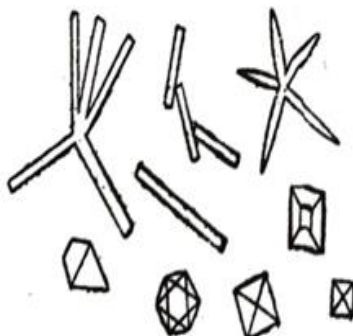
Кристаллы PbI_2 (желтые)



Кристаллы $\text{K}[\text{PbI}_3]$



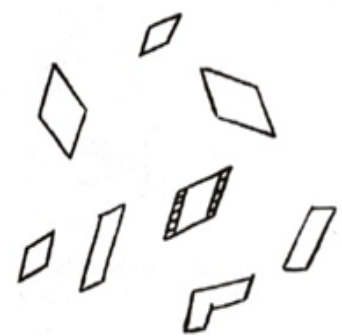
Кристаллы HgI_2 (красные)



Кристаллы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{HgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



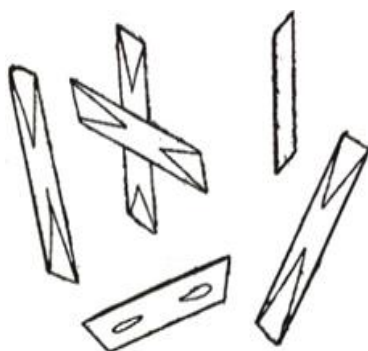
Кристаллы $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$



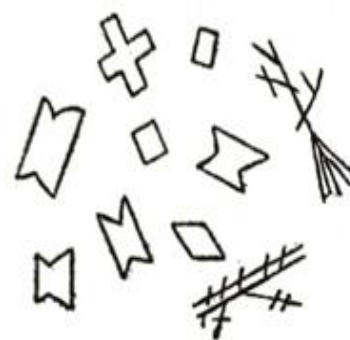
Кристаллы HgI_2 (желтые)



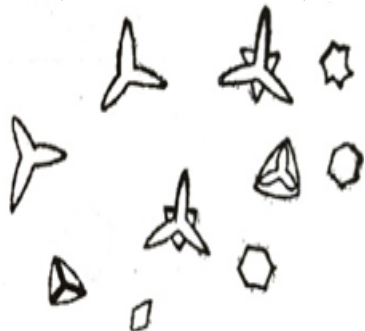
Кристаллы $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}](\text{CNS})_2$
(зеленовато-желтые)



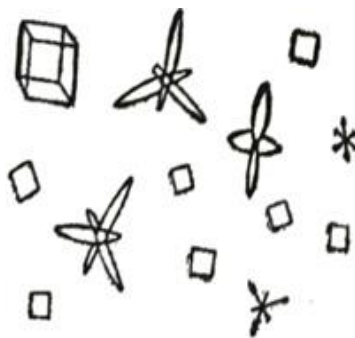
Кристаллы $\text{Cd}^{2+} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{CNS}$



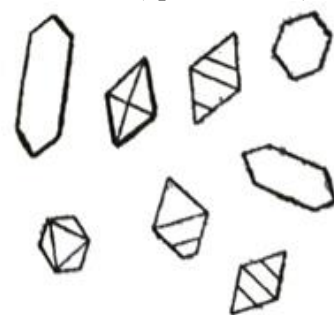
Кристаллы $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,
перекристаллизованные из
аммиака (красноватые)



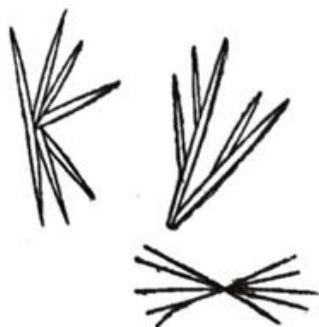
Кристаллы Ag_3PO_3



Кристаллы $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$
или $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$,
желтые (увеличение в 200 раз)



Кристаллы $\text{SnCl}_2 + \text{KJ}$ из
разбавленных растворов



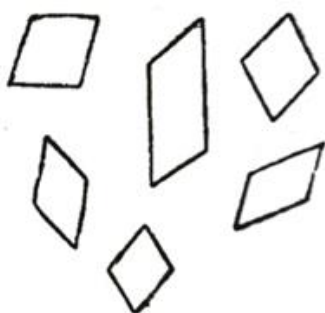
Кристаллы $\text{SnCl}_2 + \text{KJ}$ из
концентрированных растворов



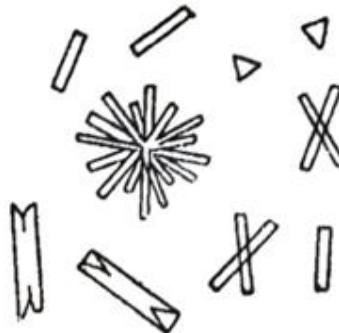
Кристаллы AgCl
(увеличение в 200 раз)



Кристаллы AgCl
(увеличение в 200 раз)



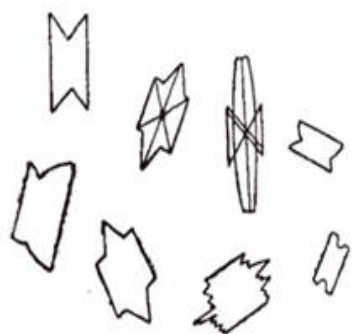
Кристаллы $\text{NH}_4[\text{AgJ}_2]$



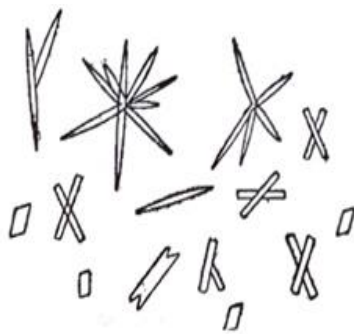
Кристаллы $[\text{Ag}_3\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$



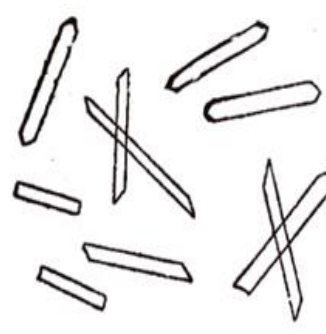
Кристаллы $[\text{Ag}_3\text{J}](\text{NO}_3)_2$



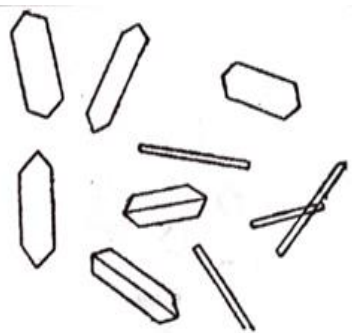
Кристаллы AgCNS



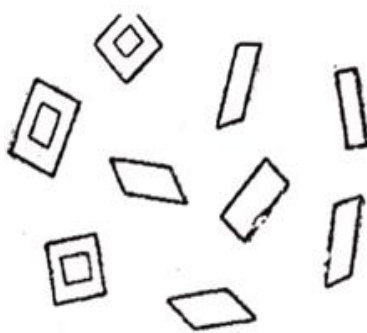
Кристаллы AgCNS



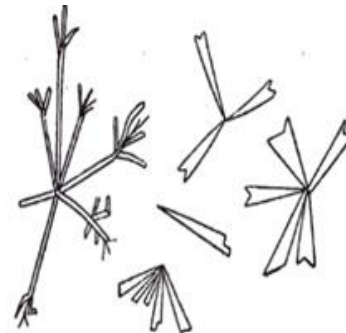
Кристаллы AgNO₂



Кристаллы CH₃COOAg



Кристаллы Ag₂SO₃



Кристаллы
SO₃²⁻+Cd²⁺+C₆H₅NH₂

РЕАКТИВЫ

Химически чистые вещества обозначены «х.ч.», остальные реактивы должны иметь квалификацию не ниже «ч.д.а». Реактивы, имеющие наибольшее практическое значение, отмечены звездочкой.

Плотность растворов (ρ) указана при 15 °С в г/см³, кроме специально указанных случаев.

№ п/п	Название и квалификация реактивов	Формула	Приготовление реактивов или их концентрация
1	Ализарин S	$C_6H_4C_2OOC_6H(OH)_2SO_3Na$	0,02 % водный раствор
	Ализарин PS	$C_6H_4C_2OOC_6(OH)_3SO_3Na$	0,02 % водный раствор
3	Алюминон	$[C_6H_3(OH)(COONH_4)]_2C_6H_3(O)COONH_4$	Растворяют 0,1 г алюминона в 10 см ³ воды. Прибавляют 7,5 г NH ₄ Cl с в 10 см ³ воды. При непрерывном взбалтывании приливают 5 см ³ насыщенного раствора H ₂ SO ₃ и аммиака до нейтральной реакции. Объем доводят до 100 см ³ . Реактив имеет слабый бурый цвет
	Аммиак	NH ₃ ·H ₂ O	1. 10% водный раствор NH ₃ ; ($\rho=0.958$) 2. 3 % водный раствор NH ₃ ; ($\rho=0.987$) Склянки с растворами аммиака сохраняют отдельно от других реактивов
5	Аммония-кобальта роданид	(NH ₄) ₂ [Co(CNS) ₄]	1. 1 часть нитрата кобальта Co(NO ₃) ₂ ·H ₂ O или ацетата кобальта Co(CH ₃ COO) ₂ и 2,5 части роданида аммония NH ₄ CNS растворяют в возможно меньшем количестве дистиллированной воды. Получают темно-синий раствор 2. (2-3) см ³ раствора приготовленного по п.1 выпаривают на водяной бане досуха и растирают в порошок Сохраняют в склянке с хорошо притертой пробкой
6	Аммония молибдат	(NH ₄) ₂ MoO ₄ ·4H ₂ O	1. Растирают в порошок 2. Насыщенный водный раствор 3. 1 г соли растворяют в 12 см ³ азотной кислоты ($\rho=1,18$)
7	Аммония персульфат	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Растирают в порошок
8	Аммония роданид	NH ₄ CNS	Кристаллический или насыщенный водный раствор
9	Аммония сульфид	(NH ₄) ₂ S	10 % раствор аммиака ($\rho=0,958$) насыщают сероводородом
10	Аммония карбонат	(NH ₄) ₂ CO ₃	1 н. раствор (ок. 50 г/л)
11	Аммония ацетат	CH ₃ COONH ₄	10 % водный раствор

12	Аммония фторид	NH_4F	Растирают в порошок
13	Аммония хлорид	NH_4Cl	Растирают в порошок
14	Аммония дихромат	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Растирают в порошок
15	Аммония-цинка роданид	$(\text{NH}_4)_2[\text{Zn}(\text{CNS})_4]$	Смешивают равные объемы насыщенных водных растворов сульфата цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и роданида аммония. Для растворения выпавшего осадка добавляют по каплям дистиллированную воду. К полученному раствору прибавляют водный раствор железных квасцов до получения интенсивной красной окраски
16	Аммония оксалат	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Растирают в порошок
17	Анилин ($T_{\text{кип}} = 184^\circ\text{C}$)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	1. Чистый свежеперегнанный 2. 1% раствор в 20% растворе серной кислоты
18	Бария хлорид (х. ч.)	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Растирают в порошок
19	Бензидин ($T_{\text{пл}} = 128^\circ\text{C}$)	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	Насыщенный раствор в 5% уксусной кислоте
20	Бромная вода	Br_2	Насыщенный раствор брома в воде
21	Бруцин ($T_{\text{пл}} = 178^\circ\text{C}$)	$\text{C}_{23}\text{H}_{26} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Насыщенный раствор в 1 н. растворе серной кислоты
22	Гидроксилами H солянокислый	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	Кристаллический
23	Диметилгли- оксим	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{NOH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{NOH} \end{array}$	Насыщенный раствор диметилглиоксима в 95% этиловом спирте или 10% растворе аммиака
24	α, α' - Дипиридил	$(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$	0,02 % раствор в 3 н. HCl
25	Железа (II) сульфат	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1% водный раствор
26	Железа (II) сульфид	FeS	Куски размером с горошину
27	Железа (III) хлорид	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1% водный раствор
28	Йод	I_2	1. Возогнанный в кристаллах 2. 10% раствор в этиловом спирте 3. 1% раствор в 2% растворе KJ
29	Кадмия (II) ацетат	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1. Насыщенный водный раствор 2. 0,25 % водный раствор
30	Калия нитрит	KNO_2	Растирают в порошок
31	Калия нитрат	KNO_3	Растирают в порошок
32	Калия бромид	KBr	Растирают в порошок или готовят 5% водный раствор
33	Калия дихромат	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1. Растирают в порошок 2. 5% водный раствор

			3. Насыщенный раствор в HNO ₃
34	Калия гидроксид	KOH	1 н. раствор
35	Калия гексацианоферрат (II)	K ₄ [Fe(CN) ₆]·3H ₂ O	1. Растирают в порошок 2. Насыщенный водный раствор 3. 1% раствор в 0,1 н. растворе соляной кислоты
36	Калия гексацианоферрат (III)	K ₃ [Fe(CN) ₆]	1. Растирают в порошок 2. 20% водный раствор 3. 1,5-3 % водный раствор 4. 0,3 % водный раствор 5. Насыщенный раствор в соляной кислоте (ρ=1,19)
№ п/п	Название и квалификация реактивов	Формула	Приготовление реактивов или их концентрация
37	Калия дигидроантимонат	KH ₂ SbO ₄	1. 0,5 г соли нагревают до кипения с 10 мл 1 н. раствора едкого калия и 5 см ³ воды. Должно остаться немного нерастворившейся соли. Охлаждают при сильном взбалтывании и дают осесть нерастворившейся части. Прозрачный фильтрат применяют в качестве реактива. 2. На каждые 10 см ³ раствора (1) прибавляют 1-2 капли 0,1 н. водного раствора хлорида натрия, взбалтывают и фильтруют
38	Калия перманганат	KMnO ₄	0,1 н. раствор
39	Калия сульфат	K ₂ SO ₄	Растирают в порошок
40	Калия хромат	K ₂ CrO ₄	10 % водный раствор
41	Кальция ацетат	Ca(CH ₃ COO) ₂	1. Растирают в порошок 2. 5 % водный раствор
42	Кальция хлорид	CaCl ₂ ·6H ₂ O	5 % водный раствор
43	Кислота азотная	HNO ₃	1. 63 % водный раствор (ρ=1,39) 2. 50 % водный раствор (ρ=1,32) 3. 6,3% водный раствор, не содержащий хлора 4. 0,1 н. водный раствор (кислоту приготовленную по (3) разбавляют дистиллированной водой в 16 раз)
44	Кислота винная	(HOOC·CHOH) ₂ , H ₂ C ₄ H ₄ O ₆	Насыщенный водный раствор
45	Кислота серная	H ₂ SO ₄	1. 99 % водный раствор (ρ=1,84) 2. 1 н. водный раствор (ρ =1,033)
46	Кислота уксусная	CH ₃ COOH	1. 80 % водный раствор (ρ(=1,07) 2. 30 % водный раствор (ρ =1,038) 3. 1н. водный раствор (6 %) (ρ =1,007))

47	Кислота фосфорно-молибденовая	$H_3PO_4 \cdot 12MoO_3$	Насыщенный водный раствор
48	Кислота хлористо-водородная	HCl	1. 37 % водный раствор ($\rho = 1,19$) Сохраняют в хорошо закупоренной склянке отдельно от других реактивов 2. 3.6 % водный раствор ($\rho = 1,017$) 3. 1 объем HCl ($\rho = 1,19$) разбавляют 1 объемом дистиллированной воды
49	Кислота щавелевая	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	Растирают в порошок
50	Крахмал		1% водный раствор
51	Магнезиальная смесь		Растворяют 10 г хлорида магния $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и 10 г хлорида аммония NH_4Cl в 50 см^3 воды, добавляют 5 см^3 23% раствора аммиака и разбавляют водой до 100 см^3
52	Магний металлический	Mg	1. Готовят опилки с размером частиц не более 0.1мм 2. В виде ленты или пластинок
53	Медь металлическая электролитическая	Cu	Режут проволоку толщиной 0,1-0,2 мм на куски длиной 5-15 мм (для очистки от оксида меди куски проволоки вытирают куском фильтровальной бумаги, смоченной аммиаком, затем сухой фильтровальной бумагой)
54	Меди ацетат	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	3 % водный раствор ($\rho = 1,038$)
55	Метиленовый синий	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	1. 0,15 % раствор в 3 % растворе ацетата натрия 2. 0,1 % водный раствор ($\rho = 1,038$)
56	Натрия гидроксид	NaOH	2 н. водный раствор
57	Натрия нитрит	$NaNO_2$	Растирают в порошок или готовят 10 % раствор
58	Натрия аммония гидрофосфат	$NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$	4 % водный раствор
59	Натрия гидротартрат	$NaOOC \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH$	Растирают в порошок
60	Натрия гидрофосфат	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	Растирают в порошок или готовят 2% раствор
61	Натрия гексанитрокобальтат	$Na_3[Co(NO_2)_6]$	21 г нитрита натрия $NaNO_2$ и 29 г нитрата кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в 50 см^3 дистиллированной воды и подкисляют 1 см^3 80%-ной уксусной кислоты. На другой день фильтруют раствор и разбавляют водой до 100 см^3
62	Натрия карбонат	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	1. 13 % водный раствор 2. Насыщенный водный раствор

63	Натрия дигидрофосфат	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Растирают в порошок
64	Натрия пероксид	Na_2O_2	Растирают в порошок
65	Нитрон	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$	10 % раствор в 5 % уксусной кислоте
66	8-Оксихинолин и калия йодид	 + KJ	0,2 г 8-оксихинолина растворяют в 5 см ³ 0,1 н. азотной кислоты и добавляют 0,5 г иодида калия
67	Олова (II) хлорид	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 % раствор в 5 % соляной кислоте
68	Водорода пероксид	H_2O_2	1. 30% водный раствор 2. 3% водный раствор
69	Пирамидон (Т _{пл} =108°C)	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_3$	Насыщенный водный раствор
70	Пиридин		Насыщенный водный раствор
71	Пирокадетин		Растирают в порошок
72	Раствор йода	$\text{J}_2 + \text{KJ}$	1 г йода J ₂ и 10 г йодида калия KJ растворяют в возможно меньшем объеме воды и разбавляют дистиллированной водой
73	Раствор формалина в карбонате натрия	$\text{HCHO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	Смешивают равные объемы 35-40 % формалина HCHO и насыщенного водного раствора карбоната натрия Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O, не содержащего примесей солей калия. К полученному раствору прибавляют несколько капель 1% спиртового раствора фенолфталеина. Получают прозрачную красную жидкость.
74	Резктив Кароно	$\text{Na}_3[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$	Смешивают 1 объем 0,5 н. раствора Bi(NO ₃) ₃ с 3 объемами 0,5 н. раствора Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O и добавляют 10-20 объемов этилового спирта
75	Реактив на калий	$\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$	2 г NaNO ₂ , 0,9 г CuAc ₂ ·H ₂ O и 1,62 г PbAc ₂ ·3H ₂ O растворяют в 15 см ³ воды, подкисленной 0,2 см ³ 30% HAc
76	Ревктив на кальций	$\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$	Смешивают в равных объемах 50 %-ный раствор едкого кали и насыщенный раствор карбоната калия
77	Реактивы на медь		1. 0,1 н. раствор соляной кислоты насыщают анилином, полученный раствор насыщают роданидом аммония NH ₄ CNS 2. Смешивают 2 объема насыщенного водного раствора пикриновой кислоты и 1 объем 10% раствора аммиака 3. 10% раствор аммиака насыщают пикриновой кислотой и разбавляют равным

			объемом 10% раствора аммиака 4. Смешивают 1% раствор бензидина в 5% уксусной кислоте с равным объемом 2% раствора йодида калия (применять только свежеприготовленный раствор)
78	Реактив на соли азотистой кислоты	$KAc+PbAc_2+CuAc$	Смешивают равные объемы насыщенных водных растворов уксуснокислых калия, свинца, меди и 30 % уксусной кислоты
79	Реактив на соли роданисто-водородной кислоты	$C_6H_5N+CuSO_4$	Смешивают равные объемы пиридина и дистиллированной воды; к полученному раствору прибавляют насыщенный раствор сернокислой меди до появления не исчезающей при взбалтывании мути и фильтруют
80	Реактив на свинец	$HAc+KOH+CuAc_2+NH_4Ac$	Смешивают равные объемы 30 % уксусной кислоты и насыщенных водных растворов нитрата калия KNO_2 , ацетата меди $Cu(CH_3COO)_2$ в ацетата аммония CH_3COONH_4
81	Реактив на соли сернистой кислоты	$Cd(NO_3)_2+C_6H_5NH_2$	0,5 г азотнокислого кадмия $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и 0,25 мл анилина растворяют в 10 мл дистиллированной воды
82	Реактив Несслера	$K_2[HgJ_4]+KOH$	Растворяют 11,5 г йодида ртути HgJ_2 и 8 г йодида калия KJ в 10-15 см ³ дистиллированной воды и разбавляют дистиллированной, не содержащей аммиака, водой до объема 50 см ³ . Добавляют 50 см ³ 6 н. раствора едкого натра. Дают отстояться и сливают с осадка
83	Ртуть (I) нитрат	$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	1. Растирают в порошок или применяют в виде кристаллов 2. 0,1 н. раствор
84	Серебра нитрат	$AgNO_3$	1. Растирают в порошок 2. Насыщенный водный раствор 3. 0,1 н. раствор
85	Спирт этиловый	C_2H_5OH	96 % -ный раствор
86	Станнит калия	K_2SnO_2	К 2 мл 0,5 н. раствора едкого кали KOH прибавляют 2-3 капли 0,2 н. раствора хлорида олова $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (применяют свежеприготовленный раствор)
87	Тетрародано-меркурат аммония	$(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$	5 г хлорида ртути $HgCl_2$ и 5 г роданида аммония NH_4CNS растворяют в 60 см ³ дистиллированной воды
88	Уротропин	$C_6H_{12}N_4$	Растирают в порошок или готовят 15% водный раствор

89	Уротропин и роданид аммония	$C_6H_{12}N_4 + NH_4CNS$	1 г уротропина и 60,5 г роданида аммония растворяют в 10 см ³ дистиллированной воды
90	Фосформолибденовая кислота	$H_3[PMo_{12}O_4] \cdot xH_2O$	5% раствор в воде, свежеприготовленный
91	Фаургольта реактив	$AgNO_3 + NH_3 \cdot H_2O + KNO_3$	0,17 г $AgNO_3$, 2,53 г KNO_3 , 8,8 см ³ 10% раствора $NH_3 \cdot H_2O$ растворяют в 100 см ³ H_2O
92	Цинк металлический	Zn	В виде мелких опилок с размером частиц не менее 0,1 мм
93	Эозин	$C_{26}H_8O_5Br_4$	0,05 % спиртовый раствор

**Таблица
произведений растворимости (рПР)**

	NH₄⁺	K⁺	Na⁺
Cl⁻	NH ₄ PbCl ₃ (10,13)	KPb ₂ Cl ₅ (10,13)	Na ₃ AlF ₆ (9,39) NaF (0,50) NaMgF ₃ (10,47) NaNiF ₃ (4,7) Na ₃ SO ₄ F (2,1)
F⁻	NH ₄ HF ₂ (1,13) (NH ₄) ₃ AlF ₆ (2,80)	KHF ₂ (3,6) KH ₂ F ₃ (6,1) KMgF ₃ (10,9) K ₃ AlF ₆ (28,0)	Na ₂ Cd ₃ Br ₈ ·6H ₂ O (6,39)
Br⁻	NH ₄ Pb ₂ Br ₅ (11,36)	KPb ₂ Br ₅ (11,15) KPbBr ₂ (5,19)	
SO₄²⁻	(NH ₄) ₂ M(SO ₄) ₂ : M=Cu(8,77); Co(8,5); Zn(8,2); Ni(10,85); Mn(3,86) NH ₄ Cr(SO ₄) ₂ (5,9)	K ₂ SO ₄ (1,80) KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O (5,7) K ₄ Fe ₂ (SO ₄) ₅ ·14H ₂ O (16,88) NaK ₃ (SO ₄) ₂ ·2H ₂ O (3,01) K ₂ M(SO ₄) ₂ : M = Co(6,52); Mg(6,7); Pb(12,75); Ni(8,0); Cu(5,57); Ca(7,45); Sr(10,2); Cd(4,48); Zn(5,13) KAl ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂ (85,4)	Na ₂ SO ₄ ·12H ₂ O (1,14-1,31) NaK ₃ (SO ₄) ₂ ·2H ₂ O (2,1) Na ₃ SO ₄ F (3,61) NaAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O (4,82) Na ₂ M(SO ₄) ₂ : M=Co(3,44); Mn(2,28); Mg(3,01); Cu(5,2); Ni(3,39)
SO₃²⁻			Na ₂ SO ₃ ·7H ₂ O (0,82)
S₂O₃²⁻			NaAgS ₂ O ₃ ·H ₂ O (12,64)
CNS⁻	AgCr(CNS) ₄ (NH ₄) ₂ (10,60) Hg[Cr(CNS) ₄ (NH ₄) ₂] ₂ (14,31) Pb[Cr(CNS) ₄ (NH ₄) ₂] ₂ (10,05) Bi[Cr(CNS) ₄ (NH ₄) ₂] ₃ (12,85)		
CO₃²⁻	NH ₃ ↑	K ₂ Cu(HCO ₃) ₄ (11,4)	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O (9,52) NaHCO ₃ (0,39) Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O (0,80)
C₂O₄²⁻	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O (2,33) NH ₄ HC ₂ O ₄ (4,92) NH ₄ H ₃ (C ₂ O ₄) ₂ ·2H ₂ O (11,75)	K ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O (0,34) KHC ₂ O ₄ (5,98) K ₄ H ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·2H ₂ O (11,45)	Na ₂ C ₂ O ₄ (2,68) NaHC ₂ O ₄ ·H ₂ O (5,83)

	Mg²⁺	Ca²⁺	Sr²⁺
Cl⁻	Mg ₂ Cl(OH) ₃ ·4H ₂ O (16,68)	Ca ₃ (PO ₄) ₃ Cl (57,7)	SrOHCl·4H ₂ O (0,22)

F⁻	MgF ₂ (8,26) NaMgF ₃ (10,47) KMgF ₃ (10,9)	CaF ₂ (10,45) Ca ₅ (PO ₄) ₃ F (60,43)	SrF ₂ (8,61)
Br⁻		Ca ₂ PO ₄ Br (20,7) Ca ₅ (PO ₄) ₃ Br (46,7)	SrOHBr·4H ₂ O (0,10)
J			Sr ₃ (OH) ₄ J ₂ ·7H ₂ O (0,53)
SO₄²⁻	Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ (3,01) K ₂ Mg(SO ₄) ₂ (6,7) MgAl ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O (8,18) MgSO ₄ ·nH ₂ O: n=1(5,0), n=5(1,4), n=6(1,5), n=7(2,11),	CaSO ₄ (5,04) K ₂ Ca(SO ₄) ₂ (7,45)	SrSO ₄ (6,46) K ₂ Sr(SO ₄) ₂ (10,2)
SO₃²⁻	MgSO ₃ (2,5) MgSO ₃ ·3H ₂ O (4,92) MgSO ₃ ·6H ₂ O (5,89)	CaSO ₃ (0,5) CaSO ₃ ·0,5H ₂ O (4,80) CaSO ₃ ·2H ₂ O (7,22)	SrSO ₃ (7,40; 9,43)
S₂O₃²⁻		CaS ₂ O ₃ ·H ₂ O (0,67)	
S²⁻		CaS (2,93)	
CO₃²⁻	MgCO ₃ ·H ₂ O (5,0) MgCO ₃ ·3H ₂ O (4,56-4,93) MgCO ₃ (7,80) MgCO ₃ ·5H ₂ O (4,70) MgCa(CO ₃) ₂ (16,7) Mg ₂ (OH) ₂ CO ₃ ·3H ₂ O (17,48) Mg ₃ Ca(CO ₃) ₄ (29,5)	CaCO ₃ (8,54) CaCO ₃ ·H ₂ O (7,61) CaCO ₃ ·6H ₂ O (6,43) MgCa(CO ₃) ₂ (16,7) Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ (9,52) Mg ₃ Ca(CO ₃) ₄ (29,5) Ca ₅ (PO ₄) ₃ (CO ₃) _{0,5} (59,15)	SrCO ₃ (9,96)
C₂O₄²⁻	MgC ₂ O ₄ (4,07) MgC ₂ O ₄ ·2H ₂ O (5,3)	CaC ₂ O ₄ ·4H ₂ O (8,64)	SrC ₂ O ₄ (6,40)
NH₄OH	Mg(OH) ₂ (10,95) Mg ₂ (OH) ₂ CO ₃ ·3H ₂ O (17,48)	Ca(OH) ₂ (5,26) CaSn(OH) ₆ (19,7)	Sr(OH) ₂ (3,49)

	Ba²⁺	Fe²⁺	Fe³⁺
Cl⁻	BaOHCl·2H ₂ O (0,8) BaClF (3,21)		
F⁻	BaF ₂ (5,92) BaFCl (3,21)		FeF ₃ (15,0)
J	BaOHJ·4H ₂ O (0,2)		Fe ²⁺ + J ₂
SO₄²⁻	BaSO ₄ (9,98)	FeSO ₄ ·7H ₂ O (2,46)	FeOHSO ₄ (15,44) Fe ₂ (SO ₄) ₃ (1,24) KFe ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂ (94,0)
SO₃²⁻	BaSO ₃ (6,08; 9,3-9,6)		
S₂O₃²⁻	BaS ₂ O ₃ (4,79)		

S²⁻		FeS (17,3) FeS ₂ (30,2)	FeS+S (17,3) Fe ₂ S ₃ (88,0)
CO₃²⁻	BaCO ₃ (8,29)	FeCO ₃ (10,68)	Fe(OH) ₃ (39,43)
C₂O₄²⁻	BaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O (6,66) BaC ₂ O ₄ (4,54) BaC ₂ O ₄ ·0.5H ₂ O (6,44)	Fe ₂ C ₂ O ₄ (6,70) FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O (8,39)	
NH₄OH	Ba(OH) ₂ (2,30)	Fe(OH) ₂ (15,10)	Fe(OH) ₃ (39,43) FeOHSO ₄ (15,44) KFe ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂ (95,0)

	Zn²⁺	Mn²⁺	Co²⁺
Cl⁻	ZnOHCl (13,5)		CoOHCl (?)
F⁻	ZnF ₂ (1,92) ZnF ₂ ·4H ₂ O (3,35)	MnF ₂ (3,09) MnF ₂ ·4H ₂ O (3,18)	CoF ₂ (2,05) CoF ₂ ·4H ₂ O (3,18)
SO₄²⁻	(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ (8,2) K ₂ Zn(SO ₄) ₂ (5,13) ZnSO ₄ ·nH ₂ O (0,54-1,93)	MnSO ₄ ·H ₂ O (1,60) (NH ₄) ₂ Mn(SO ₄) ₂ (3,86) Na ₂ Mn(SO ₄) ₂ (2,83) MnSO ₄ ·Al ₂ (SO ₄) ₂ ·22H ₂ O (9,01)	CoSO ₄ ·H ₂ O (3,84) (NH ₄) ₂ Co(SO ₄) ₂ (8,5) K ₂ Co(SO ₄) ₂ (5,52) Na ₂ Co(SO ₄) ₂ (3,44) Co(OH) _{1,5} (SO ₄) _{0,25} (12,73)
S²⁻	ZnS (23,8)	MnS (телесн. – 9,40; Зелен. – 12,93)	CoS (α-21,3; β-25,6)
CO₃²⁻	ZnCO ₃ (10,84) Zn ₅ (OH) ₆ (CO ₃) ₂ (74,34)	MnCO ₃ (9,30)	CoCO ₃ (12,84; 9,82)
C₂O₄²⁻	ZnC ₂ O ₄ (7,55) ZnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O (9,2-9,6)	MnC ₂ O ₄ (5,30) MnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O (7,20)	CoC ₂ O ₄ (7,20) CoC ₂ O ₄ ·2H ₂ O (8,73)
NH₄OH	Zn(OH) ₂ (16,92)	Mn(OH) ₂ (12,80)	CoOHCl (?)

	Ni²⁺	Cr²⁺	Al³⁺
F⁻	NaNiF ₃ (4,7) NiF ₂ (1,64)	CrF ₃ (5,8)	AlF ₃ (18,97) AlOHF ₂ ·H ₂ O (13,59) K ₃ AlF ₆ (8,0) (NH ₄) ₃ AlF ₆ (2,80) Na ₃ AlF ₆ (9,39)
J⁻	PbNi ₂ J ₆ (16,2)		

SO₄²⁻	NiSO ₄ ·2H ₂ O (3,69) Ni(OH) _{1,5} (SO ₄) _{2,5} (13,0) (NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂ (10,85) K ₂ Ni(SO ₄) ₂ (8,0) Na ₂ Ni(SO ₄) ₂ (3,39)	NH ₄ Cr(SO ₄) ₂ (5,9)	KAl ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂ (85,4) Al ₂ (SO ₄) ₃ ·MnSO ₄ ·22H ₂ O (9,01) NaAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O (4,82) MgAl(SO ₄) ₂ ·22H ₂ O (8,1)
S²⁻	NiS (20,45)	Cr(OH) ₃ (30,2)	Al(OH) ₃ (33,5)
CNS⁻		Ag[Cr(CNS) ₄ (NH ₃) ₂] (10,60) Hg[Cr(CNS) ₄ (NH ₃) ₂] ₂ (14,31) Pb[Cr(CNS) ₄ (NH ₃) ₂] ₂ (10,06) Bi[Cr(CNS) ₄ (NH ₃) ₂] ₃ (12,85)	
CO₃²⁻	NiCO ₃ (6,87)	Cr(OH) ₃ (30,20)	Al(OH) ₃ (33,5)
C₂O₄²⁻	NiC ₂ O ₄ (9,40) NiCO ₃ ·H ₂ O (9,68)		
NH₄OH	Ni(OH) _{1,5} (SO ₄) _{0,25} (13,0)	Cr(OH) ₃ (30,20)	Al(OH) ₃ (33,5)

	Ag⁺	Hg₂²⁺	Pb³⁺
Cl⁻	AgCl (9,75)	Hg ₂ Cl ₂ (17,88)	PbOHCl (13,34) PbCl ₂ (4,79) Pb(CO ₃) _{0,5} Cl (9,90) PbCNsCl (5,0) KPb ₂ Cl ₅ (10,13) NH ₄ PbCl ₃ (10,13)
F⁻		Hg ₂ F ₂ (6,0)	PbF ₂ (7,43; 8,9) PbFHal: Hal=Cl(9,17); Br(9,09); J(8,07)
Br⁻	AgBr (12,28)	Hg ₂ Br ₂ (22,24)	NH ₄ Pb ₂ Br ₅ (11,36) PbBr ₂ (4,56-5,91) PbOHBr (14,41) PbCNsBr (5,22) KPb ₂ Br ₅ (11,15) KPbBr ₃ (5,19) PbFBr (9,09)
J	AgJ (16,08)	Hg ₂ J ₂ (28,35)	PbJ ₂ (7,52-8,98) PbCNsJ (5,94) PbNi ₂ J ₆ (16,2) PbFJ (8,07)
SO₄²⁻	Ag ₂ SO ₄ (4,30-5,29)	Hg ₂ SO ₄ (6,17)	PbSO ₄ (7,80) K ₂ Pb(SO ₄) ₂ (12,75)
SO₃²⁻	Ag ₂ SO ₃ (13,80)	Hg ₂ SO ₃ (27,0)	PbSO ₃ (11,7)
S₂O₃²⁻	NaAgS ₂ O ₃ ·H ₂ O (12,64) Ag ₂ S ₂ O ₃ (63,7)		PbS ₂ O ₃ (6,91)

S²⁻	Ag ₂ S (49,70) AgHS (26,05)	Hg ₂ S (47,0)	PbS (26,6)
CNS⁻	AgCNS (11,96) Ag[Cr(CNS) ₄ (NH ₃) ₂] (10,60)	Hg ₂ (CNS) ₂ (19,52)	Pb(CNS) ₂ (5,10) PbCNSCl (5,0) PbCNSBr (5,22) PbCNSJ (5,94) Pb[Cr(CNS) ₄ (NH ₃) ₂] ₂ (10,06)
CO₃²⁻	Ag ₂ CO ₃ (11,09)	Hg ₂ CO ₃ (16,05)	PbCO ₃ (13,13) Pb(CO ₃) _{0,5} Cl (9,9)
C₂O₄²⁻	Ag ₂ C ₂ O ₄ (10,46)	Hg ₂ C ₂ O ₄ (13,0)	PbC ₂ O ₄ (9,32)
NH₄OH	Ag ₂ O (7,80)	Hg ₂ ONH ₂ An (?)	Pb(OH) ₂ (20,0)

	Sn^{II,IV}	Sb^{III,V}	Cu²⁺
Cl⁻	SnOHCl (16,75) SnCl ₂ ·2H ₂ O (0,6)	SbCl ₃ (1,75)	Cu(OH) _{1,5} Cl _{0,5} (17,35)
F⁻			CuF ₂ ·2H ₂ O (7,4)
Br⁻	SnBr ₂ (1,65)		Cu(OH) _{1,5} Br _{0,5} (17,15)
J	SnJ ₂ (5,09)		CuJ+J ₂ (11,96)
SO₄²⁻	SnSO ₄ (1,1)		(NH ₄) ₂ Cu(SO ₄) ₂ (8,77) Cu(OH) _{1,5} (SO ₄) _{0,25} (17,15) K ₂ Cu(SO ₄) ₂ (5,57) Na ₂ Cu(SO ₄) ₂ (5,2) CuSO ₄ ·5H ₂ O (2,63)
S²⁻	SnS (26,6) SnS ₂ (43,3-17,89)	Sb ₂ S ₃ + H ₂ O ↔ 2SbO ⁺ + 4H ⁺ + 3S ²⁻ (93,0)	CuS (35,28)
CNS⁻			CuCNS (11,32)
CO₃²⁻	Sn(OH) ₂ (27,85) SnCO ₃ (12,2)		Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ (малахит) (42,96) Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂ (54,69) CuCO ₃ (9,64) K ₂ Cu(HCO ₃) ₄ (11,5)
C₂O₄²⁻			CuC ₂ O ₄ (7,52-7,86)
NH₄OH	Sn(OH) ₂ (27,85) Sn(OH) ₄ (57,0)	HSbO ₂ (12,89) HSbO ₃ (11,9)	CuOHCl (17,35)

	Cd²⁺	Hg²⁺	Bi³⁺	H⁺
Cl⁻	CdCl ₂ (0,54) CdOHCl (10,64) CdCl ₂ ·nH ₂ O (1,65-1,90)	HgCl ₂ (14,55)	BiCl ₃ (1,95) BiOCl (8,15)	
F⁻	CdF ₂ (2,88)			
Br⁻	CdBr ₂ (1,91) CdBr ₂ ·4H ₂ O (2,45) CdOHBr (10,6) Cd(OH) _{1,4} Br _{0,6} (11,19) Na ₂ Cd ₃ Br ₈ ·6H ₂ O (6,39)	HgBr ₂ (19,62)	BiOBr (35,5)	
J⁻	CdJ ₂ (3,59) Cd(OH) _{1,5} J _{0,5} (11,36)	HgJ ₂ (28,8)	BiJ ₃ (18,09)	
SO₄²⁻	CdSO ₄ (0,10) Cd ₂ (OH) ₂ SO ₄ (11,64) K ₂ Cd(SO ₄) ₂ (4,48) CdSO ₄ ·nH ₂ O (1,59-1,85)	HgSO ₄ (3,1)		
SO₃²⁻	CdSO ₃ (7,3)			SO ₂ ↑
S²⁻	CdS (27,8)	HgS (черн.-52,0; красн.-53,0)	Bi ₂ S ₃ (97,0)	H ₂ S ↑
CNS⁻		Hg(CNS) ₂ (19,80) Hg[Cr(CNS) ₄ (NH ₃) ₂] ₂ (14,31)	BiOCNS (6,8) Bi[Cr(CNS) ₄ (NH ₃) ₂] ₃ (12,85)	
CO₃²⁻	CdCO ₃ (11,28)	HgO (25,52) HgCO ₃ ·2H ₂ O (7,20)	BiOOH (9,40)	CO ₂ ↑
C₂O₄²⁻	CdC ₂ O ₄ ·3H ₂ O	Hg ₂ C ₂ O ₂ (13,0)	Bi ₂ (CrO ₄) ₃ (35,40)	H ₂ C ₂ O ₄ (4,29) H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O (5,38)
NH₄OH	Cd(OH) ₂ (14,40)	HgNH ₂ Cl (?)	BiOCl (8,15) BiOOH (9,40)	

	NH₄⁺	K⁺	Na⁺
OH⁻	NH ₃ ↑	KAl ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂ (85,4) KFe ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂ (94,0)	NaSb(OH) ₆ (4,61; 7,4; ?)
PO₄³⁻ HPO₄²⁻	(NH ₄) ₃ PO ₄ (5,8) NH ₄ MgPO ₄ (12,60) NH ₄ MgPO ₄ ·6H ₂ O NH ₄ MnPO ₄ (12,0)	KH ₂ PO ₄ (0,44) K ₃ PO ₄ ·7H ₂ O (0,15) KMgPO ₄ ·7H ₂ O (11,7) 3KH ₂ PO ₄ ·5AlPO ₄ ·18H ₂ O (22,5)	Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O (1,1) NaHPO ₄ ·12H ₂ O (1,7) Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O (2,81-3,04)
SiO₃²⁻			Na ₂ SiO ₄ (13,1)

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (5,12)	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1,54) $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (26,66)	
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (7,40) $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (7,40)	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4,64) $\text{K}_2\text{M}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$: M=Cu(34,75); Mn(29,54); Co(27,81); Ni(33,63); Mg(8,30); Zn(120,9) $\text{K}_{12}\text{Cd}_8[\text{Fe}(\text{CN})_6]_7$ (64,58) $\text{K}_8\text{Mn}_6[\text{Fe}(\text{CN})_6]_5$ (45,71) $\text{K}_4\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (47,27)	
VO_3^-	NH_4VO_3 (4,49)		NaVO_3 (3,25) $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (6,75) $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2,2)

	NH_4^+	K^+	Na^+
WO_4^{2-}			
H_3Cit		KH_2Cit (0,3) K_2HCit (2,9)	$\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (3,7) $\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,0) NaH_2Cit (0,7-1,13) Na_2HCit (0,94)
CrO_4^{2-} $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ (0,78) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,7)	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1,38-2,5) K_2CrO_4 (0,2)	
NO_2^-	$(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (5,12)	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (9,37) $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (10,66)	$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (10,66)
MnO_4^-	NH_4MnO_4 (2,7)	KMnO_4 (1,16)	
$[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^{2-}$			Na_3HX (0,99) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{X}$ (2,5) NaH_3X (4,24)
ЭДТА (H_4X)		KH_3CuX (13,08) KH_3ZnX (12,36) KH_3CdX (12,44)	

	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}
OH^-	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (10,95) $\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (16,68) $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (17,48)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (5,26) $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ (19,7)	$\text{Sr}(\text{OH})_2$ (3,49) $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (51,3) $\text{SrOHCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,22) $\text{SrOHBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,10) $\text{Sr}_3(\text{OH})_4\text{J}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,53)
PO_4^{3-} HPO_4^{2-}	MgHPO_4 (5,82) $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (23,28) $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11,7) $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: n=8(26,2); 22(23,1)	CaHPO_4 (6,57) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,14) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (28,70) $\text{CaAlH}(\text{PO}_4)_2$ (40,0) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{An}$: An=OH(57,49); Cl(57,7); CO ₃ (59,15); F(60,43); Br(46,7)	SrHPO_4 (6,24) $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (31,0) $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (51,3)
SiO_3^{2-}	Mg_2SiO_4 (19,5) $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	CaSiO_3 (7,6) $\text{Ca}(\text{HSiO}_3)_2$ -кол. (8,5)	SrSiO_3 (4,76)

	(41,8)		
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\text{Mg}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (7,40) $\text{MgK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (8,30)	$\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (7,40)	
VO_3^-	$\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ (15,0)	$\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4,1) $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (22,6) $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (17,36)	$\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ (32,8)
MoO_4^{2-}	MgMoO_4 (0,10)	CaMoO_4 (8,50)	SrMoO_4 (6,6; 8,20)
WO_4^{2-}	MgWO_4 (3,15)	CaWO_4 (8,64)	SrWO_4 (9,77; 5,44 ?)
H_3Cit	$\text{Mg}_3\text{Cit}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (11,1)	$\text{Ca}_3\text{Cit}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (14,68)	
8-Оx	$\text{Mg}(\text{Ox})_2$ (14,8)	$\text{Ca}(\text{Ox})_2$ (10,4)	$\text{Sr}(\text{Ox})_2$ (8,7)
CrO_4^{2-} $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	MgCrO_4 (8,49)	CaCrO_4 (3,15)	SrCrO_4 (4,66)
Купферон (Кf)	MgKf_2 (?)	CaKf_2 (?)	SrKf_2 (?)
ЭДТА (H₄X)		$\text{CaH}_2\text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4,58)	

	Ba²⁺	Fe²⁺	Fe³⁺
ОН⁻	$\text{Ba}(\text{OH})_2$ (2,30) $\text{BaOHCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,8) $\text{BaOHJ} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2)	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ (15,10)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (39,43) FeOHSO_4 (15,44) $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ (94,0)
PO_4^{3-} HPO_4^{2-}	BaHPO_4 (7,05) $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ (38,22)	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ (30,0) $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (36,0)	FePO_4 (21,89) $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (29,03)
SiO_3^{2-}	BaSiO_4 (7,4)	Fe_2SiO_4 (28,9)	
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$		$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (?)	
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CN})_2]$ (7,52)	$\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (?)	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (40,52)
VO_3^-	$\text{Ba}(\text{VO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (11,0)	$\text{Fe}(\text{VO}_3)_2$ (17,8)	
MoO_4^{2-}	BaMoO_4 (8,50)	FeMoO_4 (7,7)	
WO_4^{2-}	BaWO_4 (19,7)	FeWO_4 (12,9)	
8-Оx	$\text{Ba}(\text{Ox})_2$ (7,7)		$\text{Fe}(\text{OX})_3$ (43,52)
CrO_4^{2-} $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	BaCrO_4 (9,92)		
NO_2^-	$\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,68)		
MnO_4^-	$\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ (9,61)		
Меркапто- хинолин (X)		FeX_2 (28,25)	
Купферон (Кf)	BaKf_2 (?)		FeKf_3 (26,0)

	Zn²⁺	Mn²⁺	Co²⁺
ОН⁻	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ (16,92) ZnOHCl (13,5) $\text{Zn}(\text{OH})_{0,4}(\text{NO}_3)_{1,6}$ (13,7) $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ (74,34)	$\text{Mn}(\text{OH})_2$ (12,80)	$\text{Co}(\text{OH})_2$ – син (14,2) $\text{Co}(\text{OH})_2$ – роз (15,4) $\text{Co}(\text{OH})_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,25}$ (12,7)

PO₄³⁻ HPO₄²⁻	Zn ₃ (PO ₄) ₂ (32,04) Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O (35,0)	MnHPO ₄ (12,86) Mn ₃ (PO ₄) ₂ (36,24) Mn ₄ MnPO ₄ (12,0)	CoHPO ₄ (6,7) Co ₃ (PO ₄) ₂ (34,7)
SiO₃²⁻			CoSiO ₄ (31,17)
[Fe(CN)₆]³⁻	Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ (16,9)	Переменный состав (?) (бурый)	Переменный состав (?) (темно-красный)
[Fe(CN)₆]⁴⁻	Zn ₂ [Fe(CN) ₆] (15,68) K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ (120,9)	Mn ₂ [Fe(CN) ₆] (12,1) K ₈ Mn ₆ [Fe(CN) ₆] ₅ (64,58) K ₂ Mn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ (29,54)	Co ₂ [Fe(CN) ₆] (16,18) K ₂ Co ₃ [Fe(CN) ₆] (27,81) K ₄ Co ₄ [Fe(CN) ₆] (45,71)
VO₃⁻	Zn ₃ (VO ₄) ₂ (39,1)	Mn(VO ₃) ₂ (8,6)	
MoO₄²⁻	ZnMoO ₄ (4,5)	MnMoO ₄ (3,74)	CoMoO ₄ (6,91)
WO₄²⁻	ZnWO ₄ (7,86)	MnWO ₄ (6,97)	CoWO ₄ (9,04)
H₃Cit	Zn ₃ Cit ₂ ·2H ₂ O (19,52)		
8-Ox	Zn(Ox) ₂ (23,7)	Mn(Ox) ₂ (21,7)	Co(Ox) ₂ (24,2)
CrO₄²⁻ Cr₂O₇²⁻	ZnCrO ₄ (2,68) ZnCrO ₄ ·1,5H ₂ O (5,20) Zn(OH) _{1,6} (CrO ₄) _{0,4} (16,3)		
NO₂⁻			(NH ₄) ₃ [Co(NO ₂) ₆] (5,12) K ₃ [Co(NO ₂) ₆] (9,37) K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆] (10,66)
Меркапто- хиолин (X)	ZnX ₂ (29,44)	MnX ₂ (15,94)	CoX ₂ (29,6)
Купферон (Kf)	ZnKf ₂ (3,31)	MnKf ₂ (?)	CoKf ₂ (2,89)
Диэтилдитиок арбамат (X)	ZnX ₂ (15,28)		
[Hg(CNS)₄]²⁻	Zn[Hg(CNS) ₄] (7,50)		Co[Hg(CNS) ₄] (6,54)
ЭДТА (H₄X)	KH ₃ ZnX (12,36)		Co[CoX] (2,95)

	Ni²⁺	Cr²⁺	Al³⁺
OH⁻	Ni(OH) ₂ – свеж (11,89) Ni(OH) ₂ – крист (17,2)	Cr(OH) ₃ (30,20)	Al(OH) ₃ (33,5) AlOHF·H ₂ O (13,59) KAl ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂ (85,4)
PO₄³⁻ HPO₄²⁻	Ni ₃ (PO ₄) ₂ (30,3)	CrPO ₄ (17,0 – фиол; 22,62 – зел)	AlPO ₄ (18,24) AlPO ₄ ·2H ₂ O (29,0) 3KH ₂ PO ₄ ·5AlPO ₄ ·18H ₂ O (22,5)
	Ni²⁺	Cr²⁺	Al³⁺
SiO₃²⁻			CaAlH(PO ₄) ₂ (40,0)
[Fe(CN)₆]³⁻	Переменный состав (?) (желто-бурый)		
[Fe(CN)₆]⁴⁻	Ni ₂ [Fe(CN) ₆] (14,89) K ₂ Ni ₃ [Fe(CN) ₆] (33,63) K ₄ Ni ₄ [Fe(CN) ₆] (47,27)		

MoO₄²⁻	NiMoO ₄ (11,5)		
WO₄²⁻	NiWO ₄ (10,2)		
H₃Cit			
8-Ох	Ni(Ox) ₂ (25,5)		Al(Ox) ₃ (30,45)
Меркапто- хинолин (X)	NiX ₂ (27,65)		
Купферон (Kf)	NiKf ₂ (?)	CrKf ₃ (?)	AlKf ₃ (18,64)

	Ag⁺	Hg₂²⁺	Pb³⁺
OH⁻	Ag ₂ O (7,80)	Hg ₂ O (22,80)	Pb(OH) ₂ (20,0) PbOHNO ₃ (10,7) PbOHCl (13,34) PbOHBr (14,41) Pb(CrO ₄) _{0,5} OH (15,87) PbOHMnO ₄ (17,3)
PO₄³⁻ HPO₄²⁻	Ag ₃ PO ₄ (19,89)	Hg ₂ HPO ₄ (12,4) (Hg ₂) ₃ (PO ₄) ₂ (43,1)	PbHPO ₄ (11,43-12,81) Pb ₃ (PO ₄) ₂ (42,1) Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl (79,12)
Ac⁻	AgAc (2,77)	Hg ₂ Ac ₂ (10,74)	
[Fe(CN)₆]³⁻	Ag ₃ [Fe(CN) ₆] (22,0)	(Hg ₂) ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ (20,07)	
[Fe(CN)₆]⁴⁻	Ag ₄ [Fe(CN) ₆] (44,07)	(Hg ₂) ₂ [Fe(CN) ₆] (11,95)	Pb ₂ [Fe(CN) ₆] (15,35) Pb ₂ [Fe(CN) ₆]·3H ₂ O (18,02)
VO₃⁻	AgVO ₃ (6,3) AgH ₂ VO ₄ (6,3) Ag ₂ HVO ₄ (13,7) Ag ₃ HVO ₄ OH (24,0)	Hg ₂ (VO ₃) ₂ (41,2)	Pb(VO ₃) ₂ (11,2) Pb ₃ (VO ₄) ₂ (54,2)
MoO₄²⁻	Ag ₂ MoO ₄ (11,66)	Hg ₂ MoO ₄ (18,8)	PbMoO ₄ (15,6)
WO₄²⁻	Ag ₂ WO ₄ (10,63; 11,26)	Hg ₂ WO ₄ (16,96; 12,1)	PbWO ₄ (11,36; 16,07; 6,35,?)
H₃Cit		(Hg ₂) ₂ Cit·4H ₂ O (27,14)	
8-Ох			PbOx ? (13,96)
CrO₄²⁻ Cr₂O₇²⁻	Ag ₂ CrO ₄ (11,96) Ag ₂ Cr ₂ O ₇ (10,0; 5,8; ?)	Hg ₂ CrO ₄ (8,30-8,70)	PbCrO ₄ (13,74) PbOH(CrO ₄) _{0,5} (15,87)
NO₂⁻	AgNO ₂ (4,15)		
MnO₄⁻	AgMnO ₄ (10,03)		(PbOH) _{1,5} (MnO ₄) _{0,5} (17,3)
Меркапто- хинолин (X)	AgX (18,40)		PbX ₂ (26,02)
Купферон (Kf)	AgKf (2,85)	Hg ₂ Kf ₂ (?)	PbKf ₂ (3,92)
Диэтилдитио- карбамат (X)	AgX ₂ (19,8)		PbX ₂ (21,73)
ЭДТА (H₄X)			Pb[PbX] (6,33)

	Sn^{II,IV}	Sb^{III,V}	Cu²⁺
OH⁻	Sn(OH) ₂ (27,85) Sn(OH) ₄ (57,0) SnOHCl (16,75) CaSn(OH) ₆ (19,7)	HSbO ₂ (12,89) NaSb(OH) ₆ (4,61; 7,4; ?)	Cu(OH) ₂ (12,66) Cu(OH) _{1,5} (An) _{0,5} : An= Cl(17,35); Br(17,15); NO ₃ (16,37) Cu(OH) _{1,5} (SO ₄) _{0,25} (17,15) Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ (42,96) Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂ (54,69)
PO₄³⁻ HPO₄²⁻	SnHPO ₄ (12,81) Sn ₃ (PO ₄) ₂ (22,4)		Cu ₃ (PO ₄) ₂ (35,8) Cu ₃ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O (36,9)
Ac⁻			CuAc ₂ ·H ₂ O (4,41) CuHAc ₃ ·H ₂ O (8,24)
[Fe(CN)₆]³⁻			K ₂ Cu ₂ [Fe(CN) ₆] ₂ (26,66)
[Fe(CN)₆]⁴⁻			Cu ₂ [Fe(CN) ₆] (15,89) K ₂ Cu ₂ [Fe(CN) ₆] ₂ (34,75)
VO₃⁻			Cu(VO ₃) ₂ (10,24)
MoO₄²⁻	SnMoO ₄ (19,64)		CuMoO ₄ (6,55)
WO₄²⁻	SnWO ₄ (17,9)		CuWO ₄ (9,83)
8-Ox			Cu(Ox) ₂ (29,1)
CrO₄²⁻ Cr₂O₇²⁻			CuCrO ₄ ·H ₂ O (5,72)
Купферон (Kf)	SnKf ₂ (34,12) SnKf ₄ (34,41)	SbKf ₃ (5,35)	CuKf ₂ (16,02)
Диэтилдитио-карбамат (X)			CuX ₂ (29,55)
[Hg(CNS)₄]²⁻			Cu[Hg(CNS) ₄] (7,48)
ЭДТА (H₄X)			Cu[CuX] (4,77) K ₃ HCuX (13,08)

	Cd²⁺	Hg²⁺	Bi³⁺	H⁺
OH⁻	Cd(OH) ₂ (14,40) CdOHCl (10,64) CdOHBr (10,6) Cd(OH) _{1,6} (NO ₃) _{0,4} (11,28)	HgO (25,52) Hg ₃ (OH) ₃ PO ₄ (62,76)	Bi(OH) ₃ (30,37)	
PO₄³⁻ HPO₄²⁻	CdHPO ₄ (6,82) Cd ₃ PO ₄ (32,6) Cd ₅ H ₂ (PO ₄) ₄ ·4H ₂ O (25,4)	Hg ₃ (PO ₄) ₂ (46,3) Hg ₃ (OH) ₃ PO ₄ (62,76)	BiPO ₄ (22,89)	
SiO₃²⁻	CdSiO ₃ (14,51)			SiO ₂ ·nH ₂ O
Ac⁻				HAc↑
[Fe(CN)₆]⁴⁻	Cd ₂ [Fe(CN) ₆] (17,38) K ₁₂ Cd ₈ [Fe(CN) ₆] ₇ (120,9)			
VO₃⁻		Hg(VO ₃) ₂ (11,93)		HVO ₃ (12,65)
MoO₄²⁻	CdMoO ₄ (7,22)	HgMoO ₄ (17,8)		MoO ₂ (OH) ₂ (16,2)
WO₄²⁻	CdWO ₄ (11,03; 5,70)	HgWO ₄ (10,9)		H ₂ WO ₄ (15,75)
H₃Cit	Cd ₃ Cit ₂ ·2H ₂ O (18,13)	Hg ₃ Cit ₂ (32,79)		

8-Ох	$\text{Cd}(\text{Ox})_2$ (19,0)		$\text{HBiJ}_4 \cdot (\text{Ox})$ (?)	HOx (12,3)
CrO_4^{2-} $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$		HgCrO_4 (?)	$(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (?)	
NO_2^-	$\text{Cd}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,80)		BiONO_2 (6,8)	$\text{NO}_2 \uparrow$
Меркапто- хинолин (X)		HgX_2 (31,2) HgX_4Hal_2 : Hal=Cl(6,3); Br(8,4); J(12,4)	BiX_3 (46,8)	
Купферон (Kf)	CdKf_2 (3,44)	HgKf_2 (4,68)	BiKf_3 (27,55)	
Диэтилди- тиокарбамат (X)	CdX_2 (22,0)	HgX_2 (40,8)		
$[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$\text{Cd}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (5,42) $\text{Cd}(\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2)_2$ (9,49)			
ЭДТА (H₄X)	KH_3CdX (12,44)			H_4X (25,13- 26,92)

Учебное издание

Трубачева Лариса Викторовна
Трубачев Алексей Владиславович

**Лабораторный практикум по аналитической химии. Часть 1.
Методы химической идентификации
неорганических веществ и материалов
(Качественный микрохимический анализ)**

Учебно-методическое пособие

*Авторская редакция
Компьютерная верстка : И.Б. Ширококов, А.С.Ложкин*

Подписано в печать 28.05.2024. Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 22,42 Уч. изд. л. 27,01
Тираж 39 экз. Заказ № 1099.

Издательский центр «Удмуртский университет»
426034, г. Ижевск, ул. Ломоносова, 4Б, каб. 021
Тел. : + 7 (3412) 916-364, E-mail: editorial@udsu.ru

Типография Издательского центра «Удмуртский университет»
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 2.
Тел. 68-57-18