

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**БРАТСКИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫЙ КОЛЛЕДЖ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«БРАТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Специальность 35.02.04  
Технология комплексной переработки древесины

**МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ**  
**по выполнению лабораторных работ**

по дисциплине  
**«АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**  
**Качественный анализ**

Братск 2022

Составила (разработала) Абдрахимова В.В., преподаватель кафедры химико-механических дисциплин

Данные методическое пособие предназначены для студентов специальности 35.02.04 Технология комплексной переработки древесины. Для выполнения лабораторных работ.

## Содержание

Введение	4
1. Основные правила работы в химической лаборатории	5
2. Форма записи лабораторных работ	6
3. Кислотно-основная классификация катионов	7
4. Анализ катионов	8
4.1 Лабораторная работа 1. Изучение характерных реакций катионов I аналитической группы	8
4.2 Контрольная задача. Анализ смеси катионов первой аналитической группы	10
4.3 Лабораторная работа 2. Изучение характерных реакций катионов II аналитической группы	11
4.4 Лабораторная работа 3. Изучение характерных реакций катионов III аналитической группы	15
4.5 Контрольная задача. Анализ смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп	18
5. Анализ анионов	20
5.1 Лабораторная работа 4. Общая характеристика анионов I аналитической группы	20
5.2 Лабораторная работа 5. Общая характеристика анионов II аналитических групп	33
5.3 Лабораторная работа 6. Общая характеристика анионов III аналитических групп	39
5.4 Контрольная задача. Анализ смеси анионов	43
Заключение	45
Список использованных источников	463

## Введение

В настоящее руководство включены лабораторные работы по изучению качественных реакций катионов. При изучении этих реакций использована кислотно-основная классификация на основе полумикрометода, что позволяет проводить лабораторные работы в экологически более чистых условиях, быстрыми приемами определения, с экономией времени и реактивов.

Выполнение лабораторных работ рекомендуется проводить при строгом контроле преподавателя или лаборанта в следующем порядке:

- а. объяснение преподавателя по данной реакции;
- б. выполнение этой реакции каждым учащимся одновременно;
- в. самостоятельная запись реакции в лабораторный журнал каждым учащимся.

Конечная цель изучения дисциплины состоит в том, чтобы сформировать у обучающихся:

1. Системные знания по теоретическим основам качественного анализа;
2. Навыки по технике работ в химико-аналитических лабораториях;
3. Научно-обоснованное теоретическое мышление, профессиональные и организационные знания.

## 1. Основные правила работы в химической лаборатории

1. Перед началом работы в химической лаборатории все студенты проходят инструктаж по технике безопасности и делают соответствующую роспись в журнале.

2. В химической лаборатории можно работать только в халате. Халат должен быть застегнут на все пуговицы. Каждый студент должен иметь личное лабораторное полотенце. Длинные волосы необходимо подбирать (убрать в пучок или иным способом).

3. На рабочем столе могут находиться только те вещи, которые необходимы для выполнения работы. На рабочем месте необходимо поддерживать чистоту и порядок.

4. Перед выполнением работы необходимо ознакомиться с описанием работы, последовательностью действий, которые необходимо выполнять во время работы. При выполнении лабораторных работ нужно строго придерживаться указанной методики. При работе с приборами и установками необходимо изучить их устройство и правила работы с ними.

5. Категорически запрещено работать в лаборатории одному, так как при несчастном случае никто не сможет оказать помощь пострадавшему, вызвать помощь, ликвидировать последствия аварии и т.д.

6. В лаборатории категорически запрещается курить, принимать пищу и воду. Также в лаборатории запрещено хранить продукты питания.

7. Помещение обязательно должно быть оборудовано противопожарным оборудованием (средства пожаротушения: огнетушители в рабочем состоянии и др.). Все работники лаборатории должны знать, где находятся средства пожаротушения, а также аптечка.

8. Неизрасходованные реактивы нельзя высыпать и выливать обратно в те сосуды, откуда они были взяты.

9. При работе в лаборатории необходимо соблюдать чистоту и аккуратность. Вещества не должны попадать на кожу лица и рук, так как многие вещества вызывают раздражение кожи и слизистых оболочек.

10. Необходимо использовать только целую и чистую лабораторную посуду. После завершения работы необходимо помыть лабораторную посуду.

11. После окончания работы необходимо выключить газ, воду, электроэнергию.

12. При нагревании растворов и веществ в пробирке необходимо использовать держатель. Во время нагревания жидких и твердых веществ в пробирках и колбах нельзя направлять отверстия сосудов на себя и соседей. Может произойти внезапный выброс вещества.

13. Вещества в лаборатории категорически запрещается пробовать на вкус, смешивать по своему усмотрению.

14. Чтобы определить запах вещества, необходимо осторожно направить на себя пары вещества или газы легким движением руки — от сосуда с веществом к лицу. Нельзя наклоняться к сосуду и нельзя вдыхать пары полной грудью.

15. Твердые химические реактивы можно брать только шпателем, пинцетом или ложечкой (ни в коем случае не руками!).

16. Жидкости категорически запрещается набирать в пипетки ртом. Для набора жидкости в пипетку используется специальная груша. Жидкие химические вещества следует переливать, обязательно пользуясь воронкой.

17. Работу с концентрированными кислотами, щелочами, органическими растворителями следует проводить в вытяжном шкафу.

18. Особую осторожность необходимо соблюдать при работе с ядовитыми и сильнодействующими веществами, строго соблюдая по ходу работы все указания преподавателя.

19. Все реактивы должны иметь соответствующую маркировку.

20. После окончания работы необходимо привести рабочее место в надлежащий порядок и сдать дежурному.

21. При появлении любых вопросов необходимо обращаться к преподавателю.

## 2. Форма записи лабораторных работ

Лабораторные работы следует оформлять следующим образом. Все данные вносить в таблицу. Пример оформления лабораторной работы предложен в таблице 1.

Таблица 1 – Форма записи лабораторной работы

Определяемый ион	Условия проведения реакции	Реактив	Наблюдаемое изменение	Уравнение реакции	Примечание
Ag <sup>+</sup>	нормальные условия	HCl	выпадение белого осадка	$Ag^+ + HCl = AgCl + H^+$	Осадок растворим в концентрированном аммиаке

Пример оформления контрольной задачи на анализ смеси ионов представлен в таблице 2.

Таблица 2 -Форма записи контрольной задачи

№ п/п	Операция	Реактивы	Наблюдаемое изменение	Уравнение реакции	Заключение
1	Испытание на присутствие катиона Ag <sup>+</sup>	HCl	Выпадение белого осадка	$Ag^+ + HCl = AgCl + H^+$	Присутствует катиона Ag <sup>+</sup>

### 3. Кислотно-основная классификация катионов

Кислотно-основная классификация катионов основана на различной растворимости в воде хлоридов и сульфатов и на различной растворимости гидроксидов в воде, щелочи и водном растворе аммиака (таблица 3).

Таблица 3 – Кислотно-основная классификация катионов

	Группа					
	1	2	3	4	5	6
Катионы	Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup> Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> Pb <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> Sr <sup>2+</sup> Ba <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup> Zn <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> Mn <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> Hg <sup>2+</sup> Co <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup> Cd <sup>2+</sup>
Групповой реактив	нет	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH	NaOH	NH <sub>3</sub>
Состав и свойства осадка	-	MCl, MCl <sub>2</sub> He растворимы в кислотах	MSO <sub>4</sub> He растворимы в кислотах и щелочах	M(OH) <sub>n</sub> Растворимы в избытке NaOH	M(OH) <sub>n</sub> He растворимы в избытке NaOH	M(OH) <sub>2</sub> Растворимы в избытке NH <sub>3</sub>

## 4. Анализ катионов

### 4.1 Лабораторная работа 1. Изучение характерных реакций катионов I аналитической группы

#### *Цель работы:*

- ознакомиться с лабораторным набором, его назначением;
- изучить основные аналитические реакции катионов I-й аналитической группы.

#### *Характеристика группы*

К первой аналитической группе относятся катионы лития  $\text{Li}^+$ , натрия  $\text{Na}^+$ , калия  $\text{K}^+$ , аммония  $\text{NH}_4^+$ . Групповой реагент отсутствует.

При проведении реакций обращают внимание:

1. на наблюдаемый эффект: выпадение осадка, его цвет, характер, выделение газа, окрашивание раствора;
2. на условие проведения реакции: кислотность среды, нагревание, добавление органического реагента и т.д.;
3. на свойства выделяющихся осадков: растворимость их в растворах кислот, щелочей и т.д.;
4. на мешающие катионы в условиях обнаружения;
5. на чувствительность реакций.

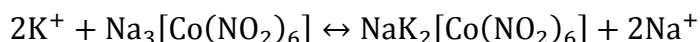
#### *Оборудование и реактивы:*

- растворы солей: лития, аммония, натрия, калия нитратов или хлоридов, гидрофосфата аммония, карбоната натрия;
- насыщенный раствор гексагидрокобальтата калия в насыщенном растворе хлорида калия;
- свежеприготовленный раствор гексанитрокобальтата (III) натрия;
- раствор гексанитрокупрата (II) натрия и свинца;
- реактив Неслера:  $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ ;
- этанол;
- водный раствор аммиака;
- индикаторная бумага – красная лакмусовая;
- учебные таблицы: классификация катионов по кислотно-основному методу; частные реакции катионов первой аналитической группы; периодическая система элементов Д.И. Менделеева.

#### *Ход работы*

##### *Аналитические реакции катиона калия $\text{K}^+$*

**1. Реакция с гексанитрокобальтатом (III) натрия (фармакопейная).** Катионы калия в достаточно концентрированных растворах в уксуснокислой ( $\text{pH} < 3$ ) или нейтральной среде образуют с растворимым в воде  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата (III) натрия и калия  $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ :



Из разбавленных растворов осадок выпадает медленно, при стоянии раствора. В сильно кислой среде образуется нестойкая, быстро разлагающаяся кислота  $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . В щелочной среде выпадает бурый осадок гидроксида кобальта (III)  $\text{Co}(\text{OH})_3$ .

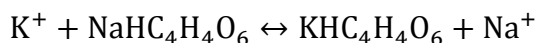
Для проведения реакции используют свежеприготовленный водный раствор  $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , так как со временем этот реагент разлагается. Потирание стеклянной палочкой стенок пробирки ускоряет формирование осадка ( $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  склонен к образованию пересыщенных растворов). В присутствии катионов серебра  $\text{Ag}^+$  выпадает еще менее растворимый осадок состава



$K_2Ag[Co(NO_2)_6]$ , поэтому наличие катионов серебра в растворе повышает чувствительность реакции. Мешают катионы  $Li^+$ ,  $NH_4^+$ , также образующие желтые осадки.

*Методика.* В пробирку вносят 2 капли концентрированного раствора соли калия и 2 капли свежеприготовленного концентрированного раствора  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ . Выпадает желтый осадок  $NaK_2[Co(NO_2)_6]$ . Если осадок не образуется, то потирают стенки пробирки стеклянной палочкой.

**2. Реакция с гидротартратом натрия (фармакопейная).** Катионы калия при реакции с гидротартратом натрия  $NaHC_4H_4O_6$  (или с винной кислотой  $H_2C_4H_4O_6$  в присутствии ацетата натрия  $CH_3COONa$ ) в нейтральной среде образуют малорастворимый в воде гидротартрат калия  $KHC_4H_4O_6$ , выпадающий в виде белого кристаллического осадка:



Образование осадка ускоряется при потирании стенок пробирки стеклянной палочкой.

Осадок растворяется в кислотах с образованием винной кислоты и в щелочах - с образованием средних тартратов, например, среднего тартрата калия  $K_2C_4H_4O_6$ .

Мешают катионы  $NH_4^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ . Реакцию можно проводить микрокристаллоскопически.

*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли калия, 2 капли раствора гидротартрата натрия и потирают стенки пробирки стеклянной палочкой. Через некоторое время образуется белый кристаллический осадок.

**3. Окрашивание пламени газовой горелки (фармакопейный тест).** Соли и другие соединения калия при внесении их в пламя газовой горелки окрашивают его в фиолетовый цвет.

*Методика.* На кончике графитового стержня (или нихромовой либо платиновой проволоочки) вносят в пламя газовой горелки кристаллики хлорида калия (или другой соли калия). Наблюдается окрашивание пламени в фиолетовый цвет.

#### **Аналитические реакции катиона натрия $Na^+$**

**1. Микрокристаллоскопическая реакция с гексагидроксостибатом (V) калия.** Катионы натрия образуют с гексагидроксостибатом (V) калия  $K[Sb(OH)_6]$  в нейтральном ( $pH \approx 7$ ) растворе белый мелкокристаллический осадок гексагидроксостибата (V) натрия  $Na[Sb(OH)_6]$ .

Из разбавленных растворов осадок выпадает медленно или вообще не выпадает. В сильно щелочной среде осадок не образуется, а из сильно кислых растворов выделяется белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты  $HSbO_3$ , который можно ошибочно принять за осадок гексагидроксостибата натрия. Поэтому образование белого осадка само по себе еще недостаточно для вывода о присутствии катионов натрия; необходимо при рассмотрении под микроскопом убедиться в том, что этот осадок - кристаллический. Реакцию проводят на холоду.

В присутствии нитрат-ионов выделение осадка замедляется.

Реакция малочувствительна и удаётся лишь при больших концентрациях катионов натрия. Мешают катионы лития, аммония, магния.

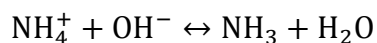
*Методика.* На предметное стекло наносят каплю концентрированного раствора  $NaCl$  и одну каплю раствора гексагидроксостибата (V) калия. Через 3-5 минут наблюдают под микроскопом образование кристаллов.

**2. Окрашивание пламени газовой горелки соединениями натрия (фармакопейный тест).** Соли и другие соединения натрия окрашивают пламя газовой горелки в желтый цвет. Реакция высокочувствительна.

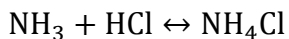
*Методика.* На кончике графитового стержня (или на нихромовой либо платиновой проволочке) вносят в пламя газовой горелки несколько кристалликов соли натрия (например,  $NaCl$ ). Пламя окрашивается в ярко-желтый цвет. Окраска не исчезает в течение нескольких секунд.

#### **Аналитические реакции катиона аммония $NH_4^+$**

**1. Реакция разложения солей аммония щелочами (фармакопейная).** Соли аммония в растворах щелочей разлагаются с выделением газообразного аммиака:



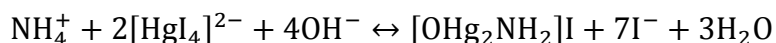
Выделяющийся газообразный аммиак обнаруживают с помощью влажной красной лакмусовой бумаги (синеет в парах аммиака), влажной фенолфталеиновой бумаги (в парах аммиака окрашивается в малиновый цвет) или стеклянной палочки, кончик которой смочен концентрированной хлороводородной кислотой - в парах аммиака наблюдается образование белого дыма хлорида аммония:



Реакция специфична и высокочувствительна.

*Методика.* В пробирку вносят 8-10 капель раствора соли аммония, прибавляют такой же объем раствора NaOH и осторожно нагревают раствор, не допуская его кипения и разбрызгивания. Над раствором помещают влажную красную лакмусовую бумагу, не касаясь ею стенок пробирки во избежание попадания на бумагу капелек щелочного раствора. Выделяющиеся пары аммиака окрашивают красную лакмусовую бумагу в синий цвет.

**2. Реакция с реактивом Несслера - смесью раствора тетраiodомерку-рата (II) калия  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  с KOH (фармакопейная).** Катионы аммония образуют с реактивом Несслера аморфный красно-бурый осадок:



Реакция высокочувствительна. Позволяет открывать следы катионов аммония - наблюдается окрашивание раствора в желтый или бурый цвет. Мешают все катионы, дающие со щелочами окрашенные осадки ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др.) или разлагающие реактив Несслера ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ).

*Методика.* К 1-2 каплям раствора соли аммония прибавляют ~2 капли реактива Несслера. Выпадает аморфный красно-бурый осадок.

#### 4.2 Контрольная задача. Анализ смеси катионов первой аналитической группы

##### **Цель работы:**

- научиться проводить полумикрометодом аналитические реакции катионов первой аналитической группы;
- научиться проводить анализ смеси катионов 1-й аналитической группы в растворе.

##### **Оборудование и реактивы:**

- растворы солей: лития, аммония, натрия, калия нитратов или хлоридов, гидрофосфата аммония, карбоната натрия;
- насыщенный раствор гексагидрокобальтата калия в насыщенном растворе хлорида калия;
- свежеприготовленный раствор гексанитрокобальтата (III) натрия;
- раствор гексанитрокупрата (II) натрия и свинца;
- реактив Несслера:  $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ ;
- этанол;
- формалин – 40% раствор формальдегида в воде;
- 0,1% спиртовой раствор фенолфталеина;
- индикаторная бумага – красная лакмусовая;
- учебные таблицы: классификация катионов по кислотно-основному методу; частные реакции катионов первой аналитической группы; периодическая система элементов Д.И. Менделеева.

### *Ход работы:*

Пусть имеется подлежащий анализу водный раствор, в котором возможно присутствие всех катионов первой аналитической группы. Требуется открыть каждый из катионов.

Открытию катионов натрия и калия мешают катионы аммония, поэтому вначале открывают катион аммония, а затем, после их удаления, открывают катионы натрия и калия.

Открытие и удаление катионов аммония  $\text{NH}_4^+$ . Отбирают в две пробирки примерно по 5 капель анализируемого раствора. В одну из них (проба 1) прибавляют 1 моль/л раствора гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  (или 1 моль/л раствора соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), в другую (проба 2) - ~5 капель водного 1 моль/л раствора гидроксида калия  $\text{KOH}$  (или 1 моль/л раствора поташа  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Нагревают обе пробирки на водяной бане. При наличии в растворе ионов аммония выделяется газообразный аммиак, который обнаруживается с помощью влажной лакмусовой бумаги: в парах аммиака розовая бумага синееет.

Присутствие катионов аммония подтверждается также в отдельной пробе (~1-2 капли) исходного анализируемого раствора с помощью реактива Неслера – образуется красно-бурый осадок состава  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

В случае присутствия ионов аммония их удаляют для того, чтобы они не мешали последующему открытию катионов натрия и калия. Для этого обе пробирки с пробами 1 и 2 нагревают до полного удаления аммиака (до тех пор, пока при внесении в пары влажной розовой лакмусовой бумаги она не перестанет синеть). Затем в пробе 1 открывают катионы калия, а в пробе 2 – натрия.

Открытие катионов натрия  $\text{Na}^+$ . После удаления катионов аммония из пробы к ней прибавляют несколько капель разбавленной уксусной кислоты до нейтрализации раствора. Каплю полученного раствора помещают на предметное стекло, слегка упаривают и рядом с ней наносят каплю раствора цинкуранилацетата. Через 1-2 мин после соприкосновения обеих капель наблюдается под микроскопом образование характерных желтых октаэдрических и тетраэдрических кристаллов натрийцинкуранилацетата состава  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Для контроля катионы натрия открывают также микрокристаллоскопической реакцией с гексагидроксостибатом калия  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  - образуется белый микрокристаллический осадок гексагидроксостибата натрия  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ . Открытию катионов натрия этой реакцией мешают даже следовые количества ионов аммония, в присутствии которых образуется белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты  $\text{HSbO}_3$ . Выпадение белого аморфного, а не кристаллического осадка (что определяется при рассмотрении под микроскопом) еще не свидетельствует о присутствии катионов натрия в исследуемом растворе.

Открытие катионов калия  $\text{K}^+$ . После удаления катионов аммония в пробе к ней прибавляют 3-4 капли 2 моль/л раствора уксусной кислоты и 2 капли раствора гексанитрокобальтата (III) натрия  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  – образуется желтый осадок гексанитрокобальтата (III) натрия и калия  $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

## **4.3 Лабораторная работа 2. Изучение характерных реакций катионов II аналитической группы**

### *Цель работы:*

- научиться проводить аналитические реакции катионов второй аналитической группы.

### *Характеристика группы*

Ко второй аналитической группе относятся катионы серебра  $\text{Ag}^+$ , ртути (I)  $\text{Hg}_2^{2+}$  и свинец  $\text{Pb}^{2+}$ . Групповым реактивом данной группы является водный раствор хлороводородной кислоты (обычно с концентрацией ~2 моль/л). Групповой реагент из водных растворов катионы второй аналитической группы в виде осадков малорастворимых в воде хлорида серебра  $\text{AgCl}$ , ртути (I)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и свинца  $\text{PbCl}_2$ . Хлорид свинца заметно в воде при комнатной температуре. При действии группового реагента катионы свинца осаждаются из водного раствора не полностью – частично они остаются в растворе.

Катионы серебра образуют осадки со многими реагентами. Для открытия катионов  $\text{Ag}^+$

чаще всего используют осадительные реакции с анионами  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , а также окислительно-восстановительную реакцию, например, с формальдегидом  $\text{HCHO}$  (реакция «серебряного зеркала»).

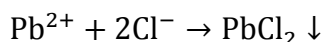
**Оборудование и реактивы:**

- растворы солей ртути (I); свинца; бария; стронция; кальция;
- 0,05 моль/л раствор соли серебра;
- растворы оксалата аммония; дихромата калия; хромата калия; гексацианоферрата (II) калия; хлорида натрия и калия, бромида, иодида;
- свежеприготовленный раствор хлорида олова (II);
- 30% раствор натрия или аммония ацетата;
- насыщенный раствор хлорида аммония;
- «гипсовая вода» (насыщенный раствор кальция сульфата);
- этанол;
- медные пластинки или монеты;
- учебные таблицы: классификация катионов по кислотно-основному методу; частные реакции катионов второй аналитической группы; периодическая система элементов Д.И. Менделеева.

**Ход работы:**

**Аналитические реакции катиона свинца  $\text{Pb}^{2+}$ .**

**1. Реакция с хлорид-ионами.** В кислых растворах (при  $\text{pH} < 7$ ) катионы свинца образуют хлорид-ионами белый осадок хлорида свинца  $\text{PbCl}_2$ :

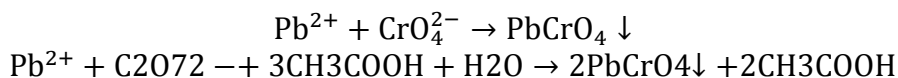


Осадок хлорида свинца растворяется в горячей воде, но при охлаждении раствора из него снова выпадает хлорид свинца, но уже в форме игл. В разбавленных щелочных растворах вместо осадка  $\text{PbCl}_2$  выпадает осадок гидроксида свинца (II). Из концентрированных щелочных растворов осадок хлорида свинца не выпадает.

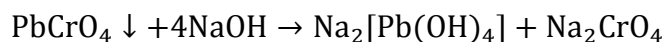
**Методика.** В пробирку вносят 3-4 капли раствора нитрата свинца  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и прибавляют 3-4 капли раствора хлорида натрия. Выпадает белый осадок  $\text{PbCl}_2$ .

К полученной смеси приливают ~1,5 мл дистиллированной воды и нагревают до растворения осадка. При охлаждении раствора из него снова выпадает осадок  $\text{PbCl}_2$  в виде игл.

**2. Реакции с хромат ионами и дихромат-ионами ( $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).** В уксуснокислой среде катионы свинца образуют желтый кристаллический осадок хромата свинца (II):



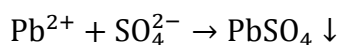
Осадок хромата свинца не растворяется в уксусной и разбавленной азотной кислотах, в водном аммиаке, но растворяется в щелочах с образованием комплекса:



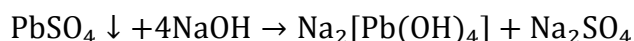
Мешают катионы, образующие нерастворимые хроматы:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ .

**Методика.** В пробирку вносят 2-3 капли раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 2-3 капли раствора ацетата натрия и ~3 капли раствора хромата  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  или дихромата  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  калия. Выпадает желтый кристаллический осадок.

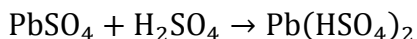
**3. Реакция с сульфат-ионами  $\text{SO}_4^{2-}$ .** Катионы свинца  $\text{Pb}^{2+}$  образуют белый осадок сульфата свинца (II):



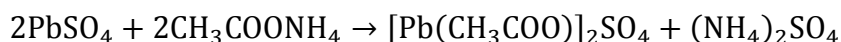
В отличие от осадков  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  осадок  $\text{PbSO}_4$  при нагревании растворяется в щелочах:



Растворяется так же в концентрированной серной кислоте:



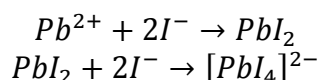
Растворяется в 30 % растворе ацетата аммония:



Открытию свинца мешают катионы, образующие малорастворимые сульфаты ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  и др.).

*Методика.* В пробирку вносят 5 капель раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и прибавляют столько же капель раствора сульфата натрия или калия, выпадает белый осадок сульфата свинца. Осадок делят на две части. К одной части прибавляют раствор щелочи, к другой – 30 % раствор ацетата аммония. Осадок растворяется в обоих случаях.

**4. Реакция с йодид-ионами (фармакопейная).** Катионы свинца при взаимодействии в растворах с йодид-ионами  $\text{I}^-$  образуют желтый осадок йодида свинца, растворимый в избытке реактива с образованием тетраiodоплюмбат-ионов (II)  $[\text{PbI}_4]^{2-}$ :



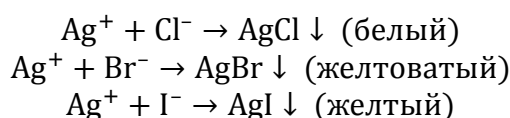
Осадок йодида свинца растворяется при нагревании в воде, в растворе уксусной кислоты. При охлаждении раствора из него снова выпадают красивые золотисто-желтые кристаллы йодида свинца (реакция «золотого дождя»). Мешают катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

*Методика.* В пробирку вносят 3-5 капель раствора нитрата свинца, прибавляют 3 капли раствора йодида калия. Выпадает желтый осадок йодида свинца.

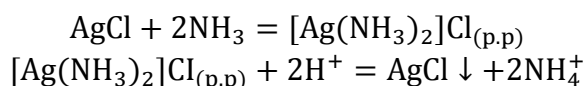
К смеси прибавляют несколько капель воды, подкисленной уксусной кислотой, и нагревают до полного растворения осадка. При медленном охлаждении пробирки (ее погружают в холодную воду или оставляют остыть на воздухе) выпадают красивые блестящие золотисто-желтые чешуйчатые кристаллы йодида свинца.

#### ***Аналитические реакции катиона серебра $\text{Ag}^+$***

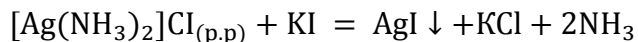
**1. Реакция с растворимыми хлоридами, бромидами и йодидами.** При взаимодействии с растворами хлоридов, бромидов, йодидов катионы  $\text{Ag}^+$  образуют осадки:



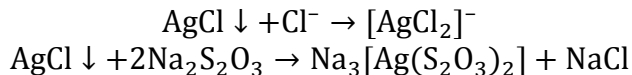
Осадок хлорида серебра растворяется в концентрированном аммиаке с образованием комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ . При подкислении раствора этого комплекса снова выпадает осадок:



При прибавлении к раствору комплекса раствора иодида калия образуется осадок иодида серебра AgI:



Кроме того осадок AgCl растворяется в концентрированной соляной кислоте и концентрированных растворах тиосульфата натрия с образованием растворимых комплексов:

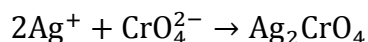


Осадок AgBr малорастворим, а AgI – нерастворим в концентрированном аммиаке.

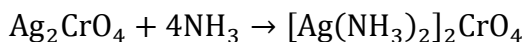
Открытию катионов  $\text{Ag}^+$  мешают катионы  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ , также образующие малорастворимые осадки хлоридов.

*Методика.* В одну пробирку вносят 2-3 капли раствора NaCl, в другую – столько же капель раствора NaBr, а в третью – столько же раствора KI. В каждую пробирку добавляют по 3-5 капель раствора нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  и наблюдают помутнение растворов и выпадение осадков AgCl, AgBr и AgI. Испытывают растворимость осадков, добавляя в каждую пробирку по 5-10 капель концентрированного аммиака. При этом осадок AgCl растворяется полностью, AgBr – частично, AgI – не растворяется.

**2. Реакция с хромат-ионами  $\text{CrO}_4^{2-}$ .** При взаимодействии катионов  $\text{Ag}^+$  с хромат-ионами в нейтральной среде ( $\text{pH} \approx 6,5 - 7,5$ ) выделяется осадок хромата серебра  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  кирпично-красного цвета:



Осадок растворим в растворах кислот. В концентрированном аммиаке растворяется с образованием комплекса серебра:



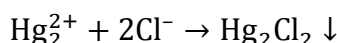
Если реакцию между  $\text{Ag}^+$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  проводить в щелочной среде, то вместо хромата серебра выпадает осадок оксида серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ . В уксуснокислой среде образуется дихромат серебра  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  красно-бурого цвета.

Мешают все катионы, образующие малорастворимые хроматы ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и др.).

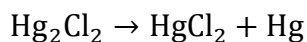
*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ , прибавляют 1-2 капли раствора хромата калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Выпадает кирпично-красный осадок.

### **Аналитические реакции катиона ртути (I) $\text{Hg}_2^{2+}$**

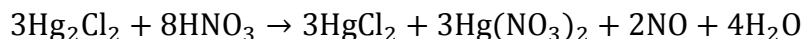
**1. Реакция с хлорид-ионами.** Катионы  $\text{Hg}_2^{2+}$  при взаимодействии с хлорид-ионами  $\text{Cl}^-$  в растворе образуют белый осадок каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ :



Осадок на свету постепенно чернеет с выделением тонкодисперсной металлической Hg:



Осадок не растворяется в разбавленной, но растворяется в концентрированной азотной кислоте:



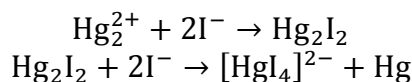
При прибавлении к осадку каломели раствора аммиака он темнеет вследствие выделения тонкодисперсной металлической ртути:



Реакции образования каломели и ее взаимодействие с аммиаком используются при дробном открытии ртути (I).

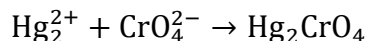
*Методика.* В пробирку вносят 4-5 капель раствора нитрата ртути (I) и прибавляют такое же количество раствора хлорида натрия. Выпадает белый осадок каломели. К осадку прибавляют несколько капель раствора аммиака – осадок чернеет.

**2. Реакция с йодидами.** Катионы  $\text{Hg}_2^{2+}$  образуют при взаимодействии с йодид-ионами зеленый осадок йодида ртути (I)  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ , растворимый в избытке реактива с образованием бесцветного комплексного тетраиодомеркурат-иона (II)  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  и черного осадка тонкодисперсной металлической ртути:



*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  и прибавляют одну каплю раствора йодида калия KI. Выпадает осадок  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ . Добавляют избыток (~5-10 капель) раствора KI. На дне пробирки под бесцветным раствором остается черный осадок металлической ртути.

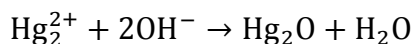
**3. Реакция с хромат-ионами.** Катионы  $\text{Hg}_2^{2+}$  образуют с хромат-ионами  $\text{Cr}_4^{2-}$  кирпично-красный осадок хромата ртути (I)  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ :



Мешают все катионы, образующие малорастворимые хроматы ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и др.).

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , прибавляют 1-2 капли раствора хромата калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Выпадает красный осадок хромата ртути (I)

**4. Реакция с щелочами.** Щелочи (NaOH, KOH) выделяют из растворов, содержащих катионы  $\text{Hg}_2^{2+}$ , черный осадок оксида ртути (I)  $\text{Hg}_2\text{O}$ :



Осадок растворяется в азотной и концентрированной уксусной кислотах.

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  и прибавляют 2-3 капли раствора NaOH или KOH. Выделяется черный осадок оксида ртути (I).

#### 4.4 Лабораторная работа 3. Изучение характерных реакций катионов III аналитической группы

##### **Цель работы:**

- изучить основные аналитические реакции третьей группы катионов.

##### **Характеристика группы**

К третьей аналитической группе относятся катионы кальция  $\text{Ca}^{2+}$ , стронция  $\text{Sr}^{2+}$  и бария  $\text{Ba}^{2+}$ . Групповым реактивом данной группы является водный раствор серной кислоты (обычно с концентрацией ~1 моль/л).

При действии группового реагента катионы третьей аналитической группы осаждаются в

виде сульфатов кальция  $\text{CaSO}_4$ , стронция  $\text{SrSO}_4$  и бария  $\text{BaSO}_4$ . При действии группового реагента катионы кальция неполностью осаждаются из водного раствора в форме осадка сульфата кальция – часть ионов  $\text{Ca}^{2+}$  остаются в растворе. Для более полного осаждения катионов кальция в форме сульфата кальция при действии реагента к анализируемому раствору прибавляют этанол, в присутствии которого растворимость сульфата кальция уменьшается.

Сульфаты кальция, стронция и бария практически нерастворимы в разбавленных кислотах, щелочах. Сульфат бария заметно растворим в концентрированной серной кислоте с образованием кислой соли  $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ . Сульфат кальция растворим в водном растворе сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  с образованием комплекса  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ ; сульфаты стронция и бария – не растворяются.

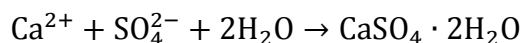
**Оборудование и реактивы:**

- растворы солей свинца; бария; стронция; кальция;
- растворы оксалата аммония; дихромата и хромата калия; гексацианоферрата (II) калия; хлорида натрия и калия, бромида, иодида;
- свежеприготовленный раствор хлорида олова (II);
- 30% раствор натрия или аммония ацетата;
- насыщенный раствор хлорида аммония;
- «гипсовая вода» (насыщенный раствор кальция сульфата);
- этанол;
- медные пластинки или монеты;
- учебные таблицы: классификация катионов по кислотно-основному методу; частные реакции катионов первой аналитической группы; периодическая система элементов Д.И. Менделеева.

**Ход работы:**

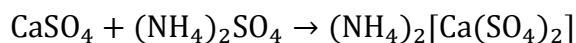
**Аналитические реакции катиона кальция  $\text{Ca}^{2+}$**

**1. Реакции с сульфат-ионами ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).** Катионы кальция образуют с сульфат-ионами белый осадок малорастворимого в воде сульфата кальция, который при медленной кристаллизации выделяется в форме игольчатых кристаллов гипса – дигидрата сульфата кальция:



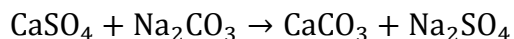
Для увеличения полноты осаждения к раствору добавляют равный объем этанола – в водно-этанольной среде растворимость сульфата кальция уменьшается по сравнению с растворимостью в чистой воде.

Осадок сульфата кальция нерастворим в кислотах и щелочах, но растворяется в насыщенном водном растворе сульфата аммония с образованием комплекса:



что позволяет отделить катионы  $\text{Ca}^{2+}$  от катионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ .

При нагревании с растворимыми карбонатами, например, раствором соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , белый осадок сульфата кальция переходит в белый осадок карбоната кальция:



Карбонат кальция растворим в кислотах, поэтому нагревание  $\text{CaSO}_4$  с последующим растворением образующегося осадка карбоната кальция используют для отделения катионов кальция (вместе с катионами стронция и бария) от других катионов и перевода их в раствор.

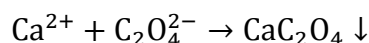
Реакцию катионов кальция сульфат-ионами можно провести как микрокристаллическую.

**Методика.** Каплю раствора хлорида кальция  $\text{CaCl}_2$  наносят на предметное стекло, прибавляют каплю раствора серной кислоты и слегка упаривают смесь. Под микроскопом



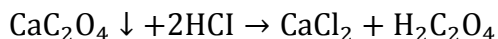
наблюдают образовавшиеся игольчатые кристаллы гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в виде красивых сросшихся пучков или звездочек.

**2. Реакция с оксалатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (фармакопейная).** Катионы кальция образуют с оксалатом аммония белый кристаллический осадок оксалата кальция:



Реакцию проводят в слабокислой среде ( $\text{pH} = 6 - 6,5$ ) в присутствии уксусной кислоты, в которой оксалат кальция не растворяется.

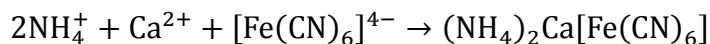
Осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  нерастворим в растворе аммиака, но растворяется в разбавленных минеральных кислотах с образованием щавелевой кислоты, например:



Мешают катионы стронция, бария и другие, дающие такие же осадки.

*Методика.* В пробирку вносят три капли раствора  $\text{CaCl}_2$ , прибавляют каплю раствора уксусной кислоты и 3 капли раствора оксалата аммония. Выпадает белый кристаллический осадок оксалата кальция.

**3. Реакция с гексацианоферратом калия (II).** Катионы  $\text{Ca}^{2+}$  образуют с гексацианоферратом калия (II)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  при нагревании раствора до кипячения в присутствии катионов аммония белый кристаллический осадок смешанного гексацианоферрата (II) аммония и кальция  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ :



Осадок растворим в уксусной кислоте. Мешают катионы  $\text{Ba}^{2+}$  и другие катионы, образующие осадки ферроцианидов.

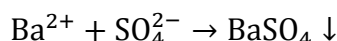
*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли насыщенного водного раствора  $\text{CaCl}_2$ , 2-3 капли свежеприготовленного насыщенного раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Выпадает белый кристаллический осадок.

**4. Окрашивание пламени газовой горелки.** Соли (или другие соединения) кальция окрашивают пламя газовой горелки в кирпично-красный цвет.

*Методика.* На кончике платиновой или нихромовой проволоки, смоченной раствором  $\text{HCl}$ , вносят в пламя газовой горелки несколько кристаллов соли кальция или каплю раствора  $\text{CaCl}_2$ . Пламя окрашивается в кирпично-красный цвет.

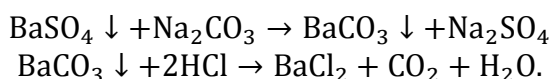
#### *Аналитические реакции катионов бария $\text{Ba}^{2+}$*

**1. Реакция с сульфат-ионами  $(\text{SO}_4^{2-})$ .** Катионы бария  $\text{Ba}^{2+}$  образуют с сульфат-ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  белый кристаллический осадок сульфата бария:



Мешают катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

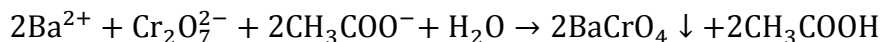
Осадок нерастворим в щелочах и кислотах. При нагревании с растворами карбонатов (например, соды) сульфат бария превращается в малорастворимый карбонат бария, который растворяется в кислотах:



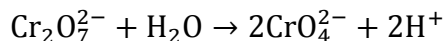
*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора  $\text{SrCl}_2$  и прибавляют по каплям раствор

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Выпадает белый мелкокристаллический осадок сульфата бария.

**2. Реакция с дихромат-ионами (C<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>).** В присутствии ацетат-ионов ионы Ba<sup>2+</sup> образуют с дихромат-ионами желтый осадок хромата бария:



Образование осадка хромата BaCrO<sub>4</sub>, а не дихромата бария BaCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> объясняется меньшей растворимостью хромата в воде. В водных растворах дихроматов устанавливается равновесие:



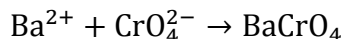
В присутствии катиона Ba<sup>2+</sup> образуется и выпадает в осадок малорастворимый хромат BaCrO<sub>4</sub>, тогда как дихромат Ba<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в осадок не выпадает вследствие его более высокой растворимости. В результате равновесие смещается вправо, и в растворе накапливаются ионы водорода, что препятствует более глубокому смещению равновесия. Поэтому для нейтрализации ионов водорода в раствор вводят ацетат натрия CH<sub>3</sub>COONa. Ацетат-ионы CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, образующиеся при электролитической диссоциации ацетата натрия, связывают ионы водорода в малодиссоциированную слабую уксусную кислоту CH<sub>3</sub>COOH, вследствие чего равновесие образования хромат-ионов из дихромат-ионов смещается вправо. При этом возрастает полнота осаждения хромата бария.

Осадок хромата бария растворяется в сильных кислотах, но не растворяется в уксусной кислоте.

Мешают Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и другие катионы, дающие осадки хроматов. Катионы Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> не мешают открытию катионов бария.

*Методика.* В пробирку вносят 5 капель раствора BaCl<sub>2</sub> и прибавляют 5 капель раствора дихромата калия K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и 4-5 капель раствора ацетата натрия CH<sub>3</sub>COONa. Выпадает желтый кристаллический осадок хромата бария.

Хромат бария образуется также при реакции катионов Ba<sup>2+</sup> с хромат-ионами:



**4. Окрашивание пламени газовой горелки.** Соли и другие соединения бария окрашивают пламя газовой горелки в желто-зеленый цвет.

Методика – такая же, как и в других вышеописанных методах.

#### **4.5 Контрольная задача. Анализ смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп**

##### **Цель работы:**

– научиться проводить систематический анализ смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп.

##### **Оборудование и реактивы:**

- растворы солей ртути (I); свинца; бария; стронция; кальция;
- 0,05 моль/л раствор соли серебра;
- растворы оксалата аммония; дихромата и хромата калия; гексацианоферрата (II) калия; хлорида натрия и калия, бромида, иодида;
- свежеприготовленные растворы хлорида олова (II);
- 30% раствор натрия или аммония ацетата;
- насыщенные растворы хлорида аммония; гексагидрокобальтата калия в насыщенном растворе хлорида калия;
- «гипсовая вода» (насыщенный раствор кальция сульфата);

- этанол;
- медные пластинки или монеты;
- растворы солей: лития, аммония, натрия, калия нитратов или хлоридов, гидрофосфата аммония, карбоната натрия;
- свежеприготовленный раствор гексанитрокобальтата (III) натрия;
- раствор гексанитрокупрата (II) натрия и свинца;
- реактив Неслера:  $K_2[HgI_4]$  + КОН;
- этанол;
- формалин – 40% раствор формальдегида в воде;
- 0,1% спиртовой раствор фенолфталеина;
- индикаторная бумага – красная лакмусовая.

### *Ход работы*

Контрольную задачу получают в пробирке, перемешивают и делят на 2 части. Для анализа используют только одну часть раствора. В соответствии с предлагаемым ходом анализа оформляют протокол, фиксируя все свои действия, наблюдения, выводы из них, записывая соответствующие уравнения реакций обнаружения катионов в ионном виде.

Предварительные наблюдения. Исследуемый раствор, содержащий смесь катионов трех групп, может быть с осадком или без осадка. Осадок может содержать либо хлориды серебра, свинца, ртути (I), либо сульфаты бария, стронция, свинца, кальция, в концентрированном растворе - также сульфаты серебра, ртути (I), либо все вместе взятые. Если осадок темнеет при стоянии, можно предположить, что присутствуют катионы серебра или ртути (I), хлориды которых разлагаются на свету.

Предварительные испытания. В случае раствора без осадка действуют на отдельные порции раствора. Раствором гидроксида натрия или калия с целью обнаружения ионов аммония. Групповыми реагентами на катионы второй и третьей аналитических групп с целью их обнаружения.

В случае обнаружения белых осадков при добавлении при одного из реагентов делают вывод о присутствии катионов либо только второй, либо только третьей аналитических групп. В том случае, когда осадок образуется при добавлении как HCl, так и  $H_2SO_4$ , можно предположить, что в растворе присутствуют:

- либо катионы второй и третьей групп одновременно,
- либо только катионы свинца.

При отрицательной реакции на катионы третьей группы проводят обнаружение катиона кальция, добавляя к сернокислому раствору этанол. В присутствии катиона кальция происходит помутнение раствора. В случае раствора с осадком предварительные испытания ограничивают только действием на отдельную порцию раствора гидроксида натрия с целью обнаружения иона аммония.

В зависимости от внешнего вида контрольной задачи (с осадком или без осадка) выбирают систематический ход анализа катионов.

## 5. Анализ анионов

Аналитическая классификация анионов по группам, в отличие от аналитической классификации катионов, разработана не столь подробно. Не существует общепризнанной и повсеместно принятой классификации анионов по аналитическим группам. Описаны различные классификации анионов.

Чаще всего принимают во внимание растворимость солей бария и серебра тех или иных анионов и их окислительно-восстановительные свойства в водных растворах. В любом случае удастся логически разделить на группы только часть известных анионов, так что всякая классификация анионов ограничена и не охватывает все анионы, представляющие аналитический интерес.

В таблице 4 приведены примеры классификации анионов по аналитическим группам.

По аналитической классификации анионов, основанной на образовании малорастворимых солей бария и серебра, анионы обычно делят на три группы.

Таблица 4 - Классификация анионов, основанная на образовании малорастворимых солей бария и серебра.

Группа	Анионы	Групповой реагент
I	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ , $(\text{BO}_2^-)$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{F}^-$	Раствор $\text{BaCl}_2$ в нейтральной или слабощелочной среде
II	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{BrO}_3^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{NCS}^-$ , $\text{S}^{2-}$ ,	Раствор $\text{AgNO}_3$ в разб. (2М) азотной кислоте
III	$\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{CH}_3\text{COOH}^-$	Отсутствует

К первой группе относят, образующие малорастворимые в воде (в нейтральной или слабощелочной среде) соли с катионами бария  $\text{Ba}^{2+}$ . Групповым реагентом является обычно водный раствор хлорида бария  $\text{BaCl}_2$ . В эту группу включены 10 анионов: сульфат-анион  $\text{SO}_4^{2-}$ , сульфит-анион  $\text{SO}_3^{2-}$ , тиосульфат-анион  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , оксалат-анион  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , карбонат-анион  $\text{CO}_3^{2-}$ , тетраборат-анион  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  (сюда же относят и мета-борной кислоты  $\text{BO}_2^-$ ), фосфат-анион (ортофосфат-анион)  $\text{PO}_4^{3-}$ , арсенат-анион  $\text{AsO}_4^{3-}$ , арсенит-анион  $\text{AsO}_3^{3-}$ , фторид-анион  $\text{F}^-$ .

Вторая группа включает анионы, образующие с катионами серебра  $\text{Ag}^+$  в разбавленных водных растворах азотной кислоты  $\text{HNO}_3$  малорастворимые соли серебра. Групповым реагентом является водный азотнокислый раствора нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ . В группу включены 7 анионов: хлорид-анион  $\text{Cl}^-$ , бромид-анион  $\text{Br}^-$ , йодид-анион  $\text{I}^-$ , бромат-анион  $\text{BrO}_3^-$  (этот анион иногда исключают из второй группы, поскольку бромат серебра  $\text{AgBrO}_3$  растворяется в разбавленной азотной кислоте), цианид-анион  $\text{CN}^-$ , тиоцианат-анион (роданид-анион)  $\text{NCS}^-$ , сульфид-анион  $\text{S}^{2-}$ .

К третьей аналитической группе относят анионы, не образующие малорастворимых в воде солей бария или серебра. К ним относятся анионы: нитрит-анион  $\text{NO}_2^-$ , нитрат-анион  $\text{NO}_3^-$  и ацетат-анион  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , хотя число их гораздо больше. Групповой реагент на анионы третьей аналитической группы отсутствует.

### 5.1 Лабораторная работа 4. Общая характеристика анионов I аналитической группы

#### *Цель работы:*

- научиться проводить аналитические реакции анионов первой аналитической группы;
- научиться проводить реакции капельным методом.

#### *Характеристика группы*

Групповым реагентом на анионы первой аналитической группы является водный раствор хлорида бария  $\text{BaCl}_2$ , с которым анионы данной группы образуют осадки соответствующих бариевых солей, малорастворимые в нейтральных или слабощелочных водных растворах. Поэтому

реакции с групповым реагентом проводят в нейтральной или слабощелочной среде. Осадки бариевых солей рассматриваемых анионов растворяются в минеральных кислотах, за исключением сульфата бария  $BaSO_4$ .

Карбонат  $BaCO_3$ , тетраборат  $BaB_4O_7$ , ортофосфат  $Ba_3(PO_4)_2$  и арсенат  $Ba_3(AsO_4)_2$  растворимы в уксусной кислоте.

Катионы серебра  $Ag^+$  так же дают осадки солей серебра с анионами первой группы, за исключением фторид-иона  $F^-$ , поскольку фторид серебра  $AgF$  растворим в воде. Эти осадки растворяются в азотнокислом растворе, в отличие от солей серебра анионов второй аналитической группы.

Соли свинца анионов первой группы также нерастворимы в воде, за исключением тетрабората и перйодата.

Анионы первой аналитической группы в водных растворах бесцветны.

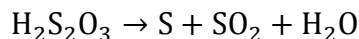
Сульфат-ион – анион сильной двухосновной серной кислоты  $H_2SO_4$ . В водных растворах бесцветен, практически не гидролизует, обладает окислительными свойствами, которые в разбавленных растворах обычно не реализуются. Сульфат-ион как лиганд образует сравнительно малостойкие комплексы металлов.

Сульфаты аммония и многих других металлов хорошо растворяются в воде. Сульфаты кальция, стронция, бария, свинца (II) малорастворимы в воде, что широко используется в химическом анализе.

Сульфит-ион  $SO_3^{2-}$  и гидросульфит  $HSO_3^-$  – анионы двухосновной нестабильной в водных растворах сернистой кислоты  $H_2SO_3$ , которая при ионизации по первой стадии является кислотой средней силы, а по второй – очень слабой. В водных растворах сульфит-ионы бесцветны, подвергаются гидролизу, являются сильными восстановителями (уже в водных растворах они медленно окисляются кислородом воздуха до сульфатов). Однако некоторые сильные восстановители, например, металлический цинк в кислой среде, могут восстанавливать сульфиты до сероводорода  $H_2S$ . Средние сульфиты натрия и калия хорошо растворимы в воде, средние сульфиты других металлов, как правило, малорастворимы в воде.

При действии кислот на сульфиты они разлагаются.

Тиосульфат-ион  $S_2O_3^{2-}$  – анион неустойчивой двухосновной тиосерной кислоты  $H_2S_2O_3$  средней силы, которая в водных растворах разлагается с выделением элементарной серы:



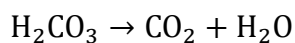
В водных растворах тиосульфат-ион бесцветен, практически не гидролизует, является сильным восстановителем.

Тиосульфаты щелочных металлов, стронция, цинка, кадмия, марганца (II), железа (II), кобальта (II), никеля (II) растворимы в воде. Тиосульфаты других металлов малорастворимы в воде.

Оксалат-ион  $C_2O_4^{2-}$  – анион двухосновной щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$  средней силы, сравнительно хорошо растворимой в воде. Оксалат-ион в водных растворах бесцветен, частично гидролизует, сильный восстановитель.

Оксалаты щелочных металлов, магния и аммония растворяются в воде. Оксалаты других катионов малорастворимы в воде.

Карбонаты – соли нестабильной очень слабой угольной кислоты  $H_2CO_3$ , которая в свободном состоянии в водных растворах неустойчива и разлагается с выделением диоксида углерода  $CO_2$ :



Угольная кислота образует два ряда солей: средние карбонаты (или просто карбонаты), содержащие анион  $CO_3^{2-}$ , и гидрокарбонаты, содержащие анион  $HCO_3^-$ . Карбонаты аммония, натрия, калия, рубидия, цезия растворимы в воде. Карбонат лития в воде малорастворим. Карбонаты других металлов, как правило, также малорастворимы в воде. Гидрокарбонаты растворяются в воде.

Карбонат-ионы в водных растворах бесцветны, не обладают ни окислительными, ни восстановительными свойствами. В водных растворах подвергаются гидролизу. Водные растворы гидрокарбонатов щелочных металлов не окрашиваются при прибавлении к ним капли раствора фенолфталеина, что позволяет отличить растворы карбонатов от гидрокарбонатов.

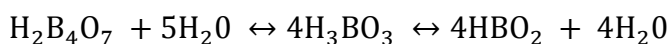
Тетраборат-ионы  $B_4O_7^{2-}$  - анион слабой двухосновной тетраборной кислоты  $H_2B_4O_7$ , которая в свободном состоянии неизвестна, но может существовать в растворах.

Тетраборат-ион в водных растворах бесцветен, подвергается глубокому гидролизу, не проявляет окислительно-восстановительных свойств.

Метаборат-ион  $BO_2^-$  (часто называемый «борат-ионом») – анион (по составу) не существующий в растворах метаборной кислоты  $HBO_2$ . Однако в свободном индивидуальном состоянии метаборная кислота существует в виде трех кристаллических модификаций. Как и тетраборат-ион, метаборат-ион в водных растворах бесцветен, подвергается гидролизу, индифферентен как окислитель и восстановитель.

Применяемая на практике борной кислоты – это трехосновная ортоборная кислота  $H_3BO_3$ , которую можно также записать формулой  $B(OH)_3$ . Борная кислота хорошо растворяется в воде и в водных растворах является очень слабой кислотой, поэтому в кислых средах она практически полностью присутствует в недиссоциированной форме  $H_3BO_3$ .

В водных растворах тетра-, орто- и метаборная кислоты находятся в равновесии:



Ортоборная кислота не образует соли с катионами металлов, но дает со спиртами сложные эфиры, например  $(CH_3O)_3B$ ,  $(C_2H_5O)_3B$  и т.д. Мета- и тетраборная кислоты образуют соли – бораты, анионы которых содержат соответственно метаборат-анион  $BO_2^-$  и тетраборт-ион  $B_4O_7^{2-}$ . Бораты аммония и щелочных металлов растворимы в воде. Бораты других металлов малорастворимы в воде. Из боратов наибольшее практическое значение имеет декагидрат тетрабората натрия  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  - белое кристаллическое вещество, обычно называемое бурой. Бура применяется в качественном анализе для открытия металлов по образованию окрашенных плавов, а также в количественном титриметрическом анализе как первичный стандарт, по которому стандартизируют растворы кислот.

Метабораты всегда содержат кристаллизационную воду, поэтому полагают, что они являются кислыми солями ортоборной кислоты.

Фосфат-ион  $PO_4^{3-}$ , гидрофосфат-ион  $HPO_4^{2-}$ , дигидрофосфат-ион  $H_2PO_4^-$  - анионы трехосновной ортофосфорной кислоты  $H_3PO_4$ , которая по первой стадии диссоциации является кислотой средней силы, а по второй и третьей – очень слабой.

Ортофосфаты аммония и щелочных металлов, а также дигидрофосфаты щелочноземельных металлов растворимы в воде. Ортофосфаты других металлов малорастворимы в воде, но растворимы в минеральных кислотах и в уксусной кислоте (кроме  $FePO_4$ ,  $AlPO_4$ ,  $CrPO_4$ ,  $Pb_3(PO_4)_2$ , которые в уксусной кислоте не растворяются). Фосфат висмута (III)  $BiPO_4$  малорастворим в разбавленной азотной кислоте.

Арсенит-ион  $AsO_3^{3-}$  - анион слабой трехосновной ортомышьяковистой (или мышьяковистой) кислоты  $H_3AsO_3$ , которая в свободном состоянии неизвестна и может существовать только в растворах. В водных растворах устанавливается равновесие:



смещенное в обычных условиях вправо – в сторону образования слабой одноосновной метамышьяковистой кислоты  $HAsO_2$ . Поэтому арсенит-ион можно считать как анион  $AsO_3^{3-}$ , так и анион  $AsO_2^-$ .

Большинство арсенитов – производные метамышьяковистой кислоты (содержат по составу анион  $AsO_2^-$ ).

Арсенит-ионы в водных растворах бесцветны, гидролизуются, обладают восстановительными свойствами.

Большинство арсенитов малорастворимы в воде. Арсениты аммония, щелочных металлов и

магния – растворимы в воде.

Арсенат-ион  $\text{AsO}_4^{3-}$  - анион трехосновной мышьяковой кислоты  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , сравнимой по силе с ортофосфорной кислотой. Средние и кислые соли этой кислоты называются арсенатами.

В водных растворах арсенат-ион бесцветен, гидролизует, обладает умеренными окислительными свойствами в кислой среде.

Арсенаты большинства катионов малорастворимы в воде. Арсенаты щелочных металлов и аммония растворяются в воде.

Фторид-ион  $\text{F}^-$  - анион одноосновной фтороводородной (фтористоводородной) кислоты  $\text{HF}$  средней силы. Водные растворы  $\text{HF}$  называют плавиковой кислотой.

$\text{HF}$  взаимодействует с обычным силикатным стеклом, образуя растворимые в воде продукты, поэтому растворы  $\text{HF}$  нельзя хранить в стеклянной посуде.

Фторид-ионы в водных растворах бесцветны, гидролизуются, не окисляются в обычных условиях.

Большинство фторидов металлов растворяется в воде, включая фторид серебра  $\text{AgF}$ . Малорастворимы в воде фториды лития, щелочноземельных металлов, меди, цинка, алюминия, свинца.

### **Оборудование и реактивы:**

– растворы хлорида натрия или калия, бромида калия, йодида калия, бромата калия, тиоцианата аммония или калия, сульфата натрия, сульфита натрия, тиосульфата натрия, оксалата аммония, гидрофосфата натрия, карбоната натрия, тетрабората натрия, нитрата натрия или калия, нитрита натрия или калия, ацетата натрия, молибдата аммония, хлорида или нитрата магния, хлорида или нитрата бария, нитрата серебра, хлорида аммония, ацетата свинца, нитрата свинца, хлорида железа (III), хлорида или нитрата кобальта, хлорида кадмия, перманганата калия, арсенита и арсената натрия с молярной концентрацией 0,5 моль/л, насыщенный раствор карбоната аммония;

– разбавленные растворы гидроксида натрия или калия, аммиак, серной, соляной, азотной и уксусной кислот с молярной концентрацией 2 моль/л;

– концентрированные растворы серной, соляной и азотной кислот, гидроксида натрия или калия, аммиака;

– раствор йода в йодиде калия, раствор дифениламина, 5 % раствор антипирина, 1 % раствор сульфаниловой кислоты и 0,3 % раствор 1-нафтиламина в 30 % уксусной кислоте, 10 % раствор нитропруссиды натрия, красная и синяя лакмусовая бумага, универсальный индикатор;

– хлорная вода, сульфид натрия или аммония, известковая или баритовая вода, 0,5 % раствор крахмала;

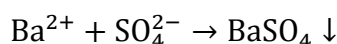
– хлороформ, амиловый спирт, этиловый спирт;

– водяная баня, газовая горелка, спички, фильтровальная бумага, шпатели для пробирок.

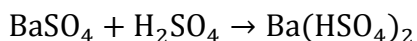
### **Ход работы**

#### **Аналитические реакции сульфат-иона $\text{SO}_4^{2-}$**

**1. Реакция с катионами бария (фармакопейная).** Сульфат-ионы при взаимодействии с катионами бария  $\text{Ba}^{2+}$  образуют белый мелкокристаллический осадок сульфата бария  $\text{BaSO}_4$ :



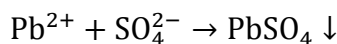
Осадок не растворяется в минеральных кислотах, за исключением концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в которой он частично растворим с образованием  $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ :



Если в растворе присутствует перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ , то осадок сульфата бария окрашивается в фиолетово-красный цвет за счет адсорбции перманганат-ионов  $\text{MnO}_4^-$  на осадке.

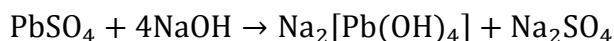
*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (или другого растворимого сульфата), прибавляют каплю разбавленного раствора  $\text{HCl}$  и 2-3 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ . Выпадает белый осадок сульфата бария.

**2. Реакция с катионами свинца.** Сульфат-ион дает с катионами свинца  $\text{Pb}^{2+}$  белый кристаллический осадок сульфата свинца  $\text{PbSO}_4$ :



Осадок частично растворяется в минеральных кислотах; растворяется в щелочах и в водных растворах ацетатов натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$  или аммония  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  с образованием комплексных соединений.

Растворение в щелочах:

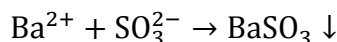


Комплексам, образующимся при растворении сульфата свинца в растворах ацетатов натрия и аммония, различные исследователи приписывают неодинаковый состав.

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора сульфата натрия и прибавляют 2-3 капли раствора нитрата свинца  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Выпадает белый осадок сульфата свинца.

#### **Аналитические реакции сульфит-иона $\text{SO}_3^{2-}$**

**1. Реакция с хлоридом бария (фармакопейная).** Сульфит-ионы при взаимодействии с катионами бария образуют белый кристаллический осадок сульфита бария  $\text{BaSO}_3$ :



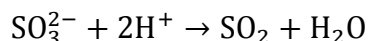
Осадок растворяется в разбавленных  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  с выделением газообразного диоксида серы  $\text{SO}_2$ , например:



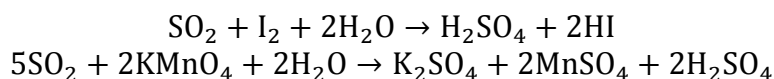
Аналогично протекает реакция сульфит-ионов и с хлоридом стронция  $\text{SrCl}_2$ .

*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и прибавляют 2-3 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ . Выпадает белый осадок сульфита бария. К полученной смеси прибавляют по каплям раствор  $\text{HCl}$ . Осадок растворяется.

**2. Реакция разложения сульфитов кислотами (фармакопейная).** Все сульфиты разлагаются минеральными кислотами с выделением газообразного диоксида серы  $\text{SO}_2$ :



Выделяющийся диоксид серы обнаруживают по характерному запаху, а также по обесцвечиванию водного раствора иода или перманганата калия:



Разложение сульфитов под действием кислот ускоряется при нагревании и при понижении pH среды.

*Методика.*

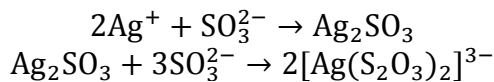
**а)** В пробирку 1 с пробкой вносят 6-8 капель раствора сульфита бария, быстро прибавляют 6-8 капель разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , сразу же закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой погружают в пробирку-приемник 2, заполненную сильно разбавленным



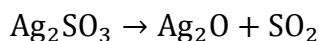
(светло-розовым) раствором перманганата калия, подкисленным серной кислотой. Розовый раствор в пробирке-приемнике обесцвечивается.

**б)** В пробирку вносят 5-6 капель раствора сульфита натрия, прибавляют столько же капель раствора HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и встряхивают пробирку с раствором. Постепенно выделяется газообразный диоксид серы с характерным запахом.

**3. Реакция с нитратом серебра.** Сульфит-ионы дают с нитратом серебра AgNO<sub>3</sub> белый осадок сульфита серебра Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, растворимый при избытке сульфит-ионов с образованием растворимых комплексных дисульфитоаргентат (I)-ионов [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>:

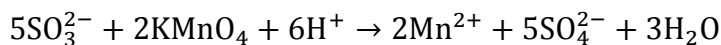


При кипячении смеси белый осадок сульфита серебра темнеет за счет выделения оксида серебра Ag<sub>2</sub>O:

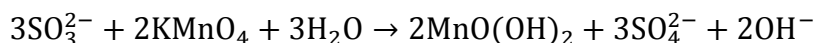


*Методика.* В пробирку вносят 2—3 капли раствора сульфита натрия и по каплям прибавляют раствор нитрата серебра до выпадения белого осадка сульфита серебра. К образовавшейся смеси по каплям при перемешивании прибавляют раствор сульфита натрия до растворения осадка. В другой пробирке аналогично получают белый осадок сульфита серебра и кипятят смесь осадка с раствором. Осадок постепенно становится бурым.

**4. Реакция с перманганатом калия.** Сульфит-ион при реакции с перманганатом калия KMnO<sub>4</sub> в кислой среде окисляется до сульфат-ионов:



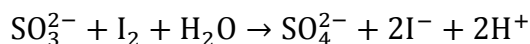
При этом розовый раствор перманганата калия обесцвечивается. В нейтральной среде сульфит-ион при реакции с перманганат-ионом также окисляется до сульфат-иона. Одновременно образуется темный хлопьевидный осадок MnO(OH)<sub>2</sub>:



*Методика.* В каждую из двух пробирок вносят по 2—3 капли раствора сульфита натрия.

В одну пробирку прибавляют 2—3 капли раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и по каплям— сильно разбавленный (до светло-розовой окраски) раствор перманганата калия. Раствор обесцвечивается. В другую пробирку добавляют по каплям такой же раствор перманганата калия. Выпадает темный хлопьевидный осадок MnO(OH)<sub>2</sub>.

**5. Реакция с раствором иода (фармакопейная).** Сульфит-ионы в нейтральных или слабокислых растворах окисляются иодом до сульфат-ионов. При этом желтый раствор иода обесцвечивается вследствие восстановления иода до иодид-ионов:



Аналогично протекает реакция сульфит-иона с бромной водой.

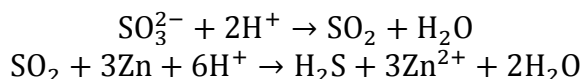
*Методика.*

**а)** В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфита натрия, прибавляют по каплям раствор уксусной кислоты до нейтральной реакции (по лакмусовой бумажке), затем также по каплям добавляют разбавленный раствор йода (бледно-желтого цвета), который обесцвечивается.

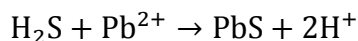
**б)** В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфита натрия и добавляют 2-3 капли раствора йода, который обесцвечивается.

**6. Реакция восстановления сульфид-иона металлическим цинком в кислой среде.**

Сульфит-ион восстанавливается металлическим цинком в кислой среде до сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ . Реакцию можно описать схемой:



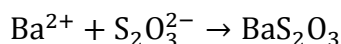
Выделяющийся газообразный сероводород можно обнаружить по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли свинца (II), вследствие образования черного сульфида свинца  $\text{PbS}$ :



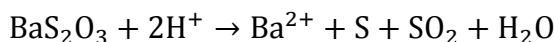
*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора сульфита натрия, прибавляют 2 капли раствора  $\text{HCl}$  и немного металлического цинка. В верхнюю часть пробирки помещают полоску фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли свинца. Бумага чернеет.

**Аналитические реакции тиосульфат-иона  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$**

**1. Реакция с хлоридом бария.** Тиосульфат-ион при взаимодействии с катионами бария образует белый мелкокристаллический осадок тиосульфата бария:

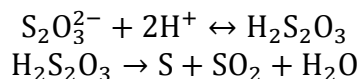


Осадок растворяется в кислотах с разложением:



*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый осадок тиосульфата бария. Осадок образуется медленно. Для ускорения выделения осадка можно потереть внутреннюю стенку пробирки стеклянной палочкой.

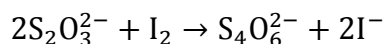
**2. Реакция разложения тиосульфатов кислотами (фармакопейная).** При действии минеральных кислот на тиосульфаты вначале образуется нестабильная тиосерная (серноватистая) кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , быстро разлагающаяся с выделением газообразного диоксида серы  $\text{SO}_2$  и элементарной серы  $\text{S}$ , которая вызывает помутнение раствора:



Выделяющийся газообразный диоксид серы обнаруживают либо по характерному запаху, либо по обесцвечиванию им растворов перманганата калия или иода.

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора тиосульфата натрия и столько же капель разбавленного раствора хлороводородной кислоты  $\text{HCl}$ . Раствор мутнеет вследствие выделения элементарной серы, и ощущается характерный запах диоксида серы.

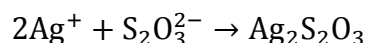
**3. Реакция с иодом.** Тиосульфат-ион обесцвечивает нейтральные или слабо щелочные растворы иода, восстанавливая иод до иодид-ионов  $\text{I}^-$  с одновременным образованием тетраионат-иона  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ :



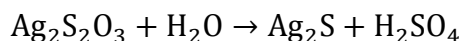
Эта реакция имеет большое значение в количественном титриметрическом анализе.

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли разбавленного раствора иода, имеющего желтую окраску, и прибавляют по каплям раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора иода.

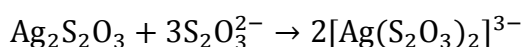
**4. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная).** Тиосульфат-ион с катионами серебра  $\text{Ag}^+$  образует белый осадок тиосульфата серебра  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :



Осадок тиосульфата серебра быстро разлагается до черного сульфида серебра (I)  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Цвет осадка последовательно изменяется на желтый, бурый и под конец - на черный. Реакция протекает по схеме:



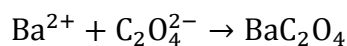
При избытке тиосульфат-ионов осадок тиосульфата серебра растворяется с образованием комплексных дитиосульфатоаргентат (I)-ионов  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ :



*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора тиосульфата натрия и прибавляют 2-3 капли раствора нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ . Выделяется белый осадок тиосульфата серебра, постепенно изменяющий окраску на буро-черную. В другой пробирке аналогично получают белый осадок тиосульфата серебра и сразу же прибавляют к нему при перемешивании избыток раствора тиосульфата натрия до растворения осадка.

#### **Аналитические реакции оксалат-иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$**

**1. Реакция с хлоридом бария.** Соли бария осаждают из водных растворов оксалат-ион в виде белого осадка оксалата бария  $\text{BaC}_2\text{O}_4$ :

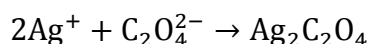


Осадок оксалата бария растворяется в минеральных кислотах, а при кипячении - и в уксусной кислоте.

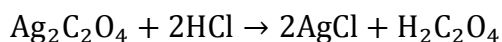
*Методика.* В каждую из двух пробирок вносят по 2-3 капли раствора оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и прибавляют по 2-3 капли раствора бария хлорида. В обеих пробирках выпадает белый осадок оксалата бария. В одну пробирку прибавляют по каплям при перемешивании раствор  $\text{HCl}$  до полного растворения осадка. В другую пробирку прибавляют 6-7 капель раствора уксусной кислоты и осторожно нагревают смесь до кипения. При кипячении смеси осадок постепенно растворяется.

Аналогично протекает реакция оксалат-ионов с катионами кальция (фармакопейная) с образованием белого осадка оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , который растворяется в минеральных кислотах, но не растворяется в уксусной кислоте.

**2. Реакция с нитратом серебра.** Оксалат-ионы при взаимодействии с катионами серебра  $\text{Ag}^+$  образуют белый творожистый осадок оксалата серебра  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :

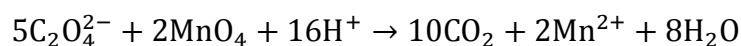


Осадок оксалата серебра растворяется в азотной кислоте, в концентрированном растворе аммиака. Действие раствора  $\text{HCl}$  на оксалат серебра приводит к образованию хлорида серебра:



*Методика.* В каждую из трех пробирок вносят по 2-3 капли раствора оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и прибавляют по 2-3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . В каждой пробирке выпадает белый осадок оксалата серебра. В одну пробирку прибавляют по каплям при перемешивании раствор  $\text{HNO}_3$  до растворения осадка. В другую пробирку также по каплям при перемешивании добавляют концентрированный раствор аммиака до растворения осадка. В третью пробирку прибавляют 4-5 капель раствора  $\text{HCl}$ ; в пробирке остается белый осадок хлорида серебра.

**3. Реакция с перманганатом калия.** Оксалат-ионы при взаимодействии с перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде при нагревании окисляются с выделением газообразного диоксида углерода  $\text{CO}_2$ ; раствор перманганата калия при этом обесцвечивается вследствие восстановления марганца (VII) до марганца (II):



При проведении этой реакции можно использовать прибор для обнаружения газов, аналогичный тому, который применяется при изучении реакции разложения сульфитов кислотами.

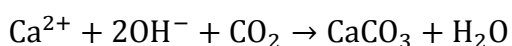
*Методика.*

*а)* В пробирку вносят 2-3 капли раствора оксалата аммония, прибавляют 3-5 капель раствора серной кислоты, нагревают до  $\sim 70-80^\circ\text{C}$  (не выше) и медленно, по каплям прибавляют разбавленный раствор перманганата калия. Последний обесцвечивается. Наблюдается выделение пузырьков газа – диоксида углерода.

*б)* В пробирку 1 вносят 6-8 капель раствора оксалата натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (или другого растворимого оксалата), прибавляют столько же капель раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5-6 капель разбавленного раствора  $\text{KMnO}_4$ . Раствор в пробирке 1 окрашивается в бледно-розовый цвет перманганат-ионов.

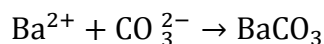
Пробирку 1 закрывают пробкой с газоотводной трубкой, погружая ее свободный конец в раствор баритовой воды (насыщенный раствор гидроксида бария  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) или известковой воды (насыщенный раствор гидроксида калия  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), находящийся в другой пробирке-приемнике 2.

Осторожно нагревают раствор в первой пробирке до  $\sim 70-80^\circ\text{C}$ . При нагревании раствор обесцвечивается и из него выделяются пузырьки газа ( $\text{CO}_2$ ), который через газоотводную трубку попадает в пробирку-приемник 2 и вызывает помутнение известковой воды вследствие образования малорастворимого карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ :



### *Аналитические реакции карбонат-иона $\text{CO}_3^{2-}$*

**1. Реакция с хлоридом бария.** Карбонат-ион при взаимодействии с катионами бария образует белый мелкокристаллический осадок карбоната бария  $\text{BaCO}_3$ :

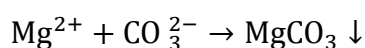


Осадок растворяется в минеральных кислотах (в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуется белый осадок  $\text{BaSO}_4$ ) и в уксусной кислоте. Аналогичные осадки карбонатов дают катионы кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) и стронция ( $\text{SrCO}_3$ ).

*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый осадок карбоната бария.

К осадку медленно, по каплям прибавляют раствор  $\text{HCl}$  до полного растворения осадка.

**2. Реакция с сульфатом магния (фармакопейная).** Карбонат-ион  $\text{CO}_3^{2-}$  с сульфатом магния образует белый осадок карбоната магния  $\text{MgCO}_3$ :

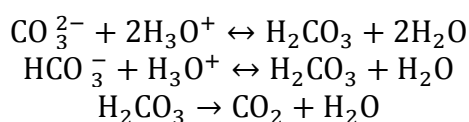


Осадок карбоната магния растворяется в кислотах. Гидрокарбонат-ион  $\text{HCO}_3^-$  образует с сульфатом магния осадок  $\text{MgCO}_3$  только при кипячении:



*Методика.* В пробирку вносят 3-5 капель раствора карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и прибавляют столько же капель насыщенного раствора сульфата магния  $\text{MgSO}_4$ . Выпадает белый осадок карбоната магния.

**3. Реакция с минеральными кислотами (фармакопейная).** Карбонат-ионы и гидрокарбонат-ионы при взаимодействии с кислотами образуют слабую нестабильную угольную кислоту, быстро разлагающуюся в кислой среде с выделением газообразного диоксида углерода  $\text{CO}_2$ :

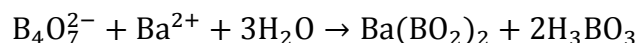


Выделяющийся газообразный диоксид углерода обнаруживают по помутнению баритовой или известковой воды в приборе для обнаружения газов.

*Методика.* В пробирку 1 вносят 8-10 капель раствора карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или гидрокарбоната натрия  $\text{NaHCO}_3$ , прибавляют столько же капель раствора  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и сразу же закрывают пробирку 1 пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой быстро погружают в баритовую или известковую воду, находящуюся в пробирке-приемнике 2. В первой пробирке наблюдается выделение пузырьков газа ( $\text{CO}_2$ ), в пробирке-приемнике - помутнение раствора.

#### **Аналитические реакции борат-ионов $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ и $\text{BO}_2^-$**

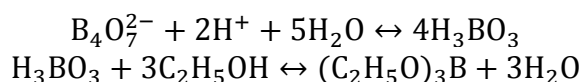
**1. Реакция с хлоридом бария.** Борат-ионы при взаимодействии с хлоридом бария в водных растворах образуют белый кристаллический осадок метабората бария  $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ :



Осадок растворяется в азотной и уксусной кислотах.

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора буры и прибавляют по каплям раствор  $\text{BaCl}_2$  до прекращения образования белого осадка метабората бария.

**2. Окрашивание пламени горелки сложными эфирами борной кислоты (фармакопейный тест).** Борат-ионы или борная кислота образуют с этанолом  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в присутствии серной кислоты сложный этиловый эфир борной кислоты  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$ , который окрашивает пламя в зеленый цвет. Реакцию образования сложных эфиров борной кислоты можно описать схемой:



Аналогичные продукты реакции борная кислота и бораты дают с глицерином, метанолом и другими спиртами.

*Методика.* В фарфоровую чашку или в микротигель помещают 4-6 капель раствора буры и выпаривают раствор досуха. К сухому остатку после его охлаждения до комнатной температуры прибавляют 2-3 капли концентрированной серной кислоты и 5-6 капель этанола. Смесь перемешивают и поджигают. Пламя окрашивается в зеленый цвет.

**3. Реакция с куркумином (фармакопейная).** Борная кислота и бораты при взаимодействии с красителем куркумином в кислой среде образуют куркуминовый комплекс розового или темно-красного цвета (в зависимости от концентрации борной кислоты), который в щелочной или аммиачной среде изменяет окраску на зеленовато-черную или синевато-черную. Краситель куркумин желтого цвета.

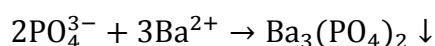
Щелочные растворы куркумина имеют красно-коричневый цвет, кислые — светло-желтый. При реакции куркумина с борной кислотой (в кислой среде бораты образуют борную кислоту) образуется куркуминовый комплекс бора.

Реакцию проводят обычно с помощью куркумовой бумаги. Ее готовят, пропитывая белую плотную фильтровальную бумагу спиртовым раствором куркумина (спиртовой настойкой куркумы) и затем высушивая ее в защищенном от света месте в атмосфере, не содержащей паров кислот и аммиака.

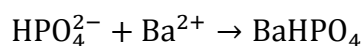
*Методика.* В пробирку вносят 4-6 капель раствора буры, 2-3 капли раствора HCl. В этот раствор погружают высушенную куркумовую бумагу, выдерживают около одной минуты и высушивают. Желтая окраска куркумина изменяется на темно-красную или коричневую. Бумагу смачивают раствором аммиака; цвет бумаги изменяется на зеленовато-черный или синевато-черный.

### **Аналитические реакции фосфат-ионов**

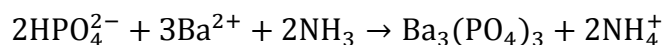
**1. Реакция с хлоридом бария.** Средний ортофосфат-ион  $\text{PO}_4^{3-}$  с катионами бария образует белый осадок среднего ортофосфата бария  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ :



Гидрофосфат-анион  $\text{HPO}_4^{2-}$  с катионами бария дает белый осадок гидрофосфата бария  $\text{BaHPO}_4$ :



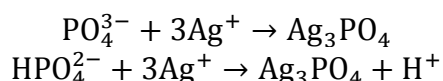
В аммиачной среде реакция гидрофосфат-ионов с катионами бария приводит к образованию осадка среднего ортофосфата бария  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ :



Свежеосажденный осадок среднего ортофосфата бария растворяется в  $\text{HNO}_3$ , HCl,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

*Методика.* В пробирку вносят 4-6 капель раствора гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 2-3 капли раствора аммиака и прибавляют по каплям раствор хлорида бария до прекращения образования белого осадка среднего ортофосфата бария.

**2. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная).** Средний ортофосфат-ион  $\text{PO}_4^{3-}$  или гидрофосфат-ион  $\text{HPO}_4^{2-}$  образует с катионами серебра в нейтральной среде желтый осадок фосфата серебра  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ :



Осадок растворяется в азотной кислоте, в концентрированном аммиаке.

*Методика.* В пробирку вносят 4-5 капель раствора фосфата или гидрофосфата натрия и прибавляют по каплям раствор  $\text{AgNO}_3$  до прекращения выделения желтого осадка фосфата серебра.

**3. Реакция с магниальной смесью (фармакопейная).** Гидрофосфат-ион  $\text{HPO}_4^{2-}$  при взаимодействии с магниальной смесью ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ ), получаемой смешиванием

водных растворов хлорида магния, хлорида аммония и аммиака, образует белый мелкокристаллический осадок магнийаммонийфосфата  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$ :



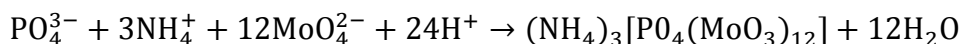
Осадок магнийаммонийфосфата растворяется в кислотах.

*Методика.*

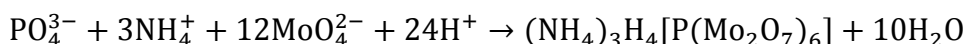
а) В пробирку вносят 3-4 капли раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , прибавляют столько же капель раствора магниальной смеси и перемешивают содержимое пробирки. Образуется белый кристаллический осадок магнийаммонийфосфата.

б) В пробирку вносят 2-3 капли раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , прибавляют по 2 капли растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_3$ , одну каплю раствора  $\text{MgSO}_4$ . Выпадает белый кристаллический осадок магнийаммонийфосфата.

**4. Реакция с молибдатом аммония (фармакопейная).** Ортофосфат-ионы при взаимодействии с молибдатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  в азотнокислой среде при нагревании образуют желтый кристаллический осадок комплексной аммонийной соли фосфоромолибденовой гетерополикислоты - фосфоромолибдат аммония  $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$  (или  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ):



Иногда эту реакцию описывают схемой:



по которой осадку приписывают состав кислой аммонийной соли фосфоромолибденовой гетерополикислоты  $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ . Осадок фосфоромолибдата аммония растворяется в  $\text{HNO}_3$ , в растворах щелочей и аммиака. Он также растворим в присутствии большого количества фосфат-ионов с образованием желтого раствора, поэтому реакцию проводят при избытке молибдата аммония, чтобы перевести в комплексную соль все фосфат-ионы. При недостатке молибдата аммония осадок не выделяется, но раствор сохраняет желтый цвет. Мешают анионы-восстановители  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др.

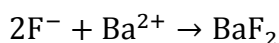
*Методика.*

а) В пробирку вносят 1-2 капли раствора гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , прибавляют 6-7 капель концентрированной  $\text{HNO}_3$  и 9-10 капель концентрированного раствора молибдата аммония. При нагревании раствора до  $\sim 40-50^\circ\text{C}$  он приобретает желтую окраску и из него выпадает желтый осадок фосфоромолибдата аммония.

б) В пробирку вносят 1-2 капли раствора гидрофосфата натрия, прибавляют 6-7 капель азотной кислоты, несколько кристалликов нитрата аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 6-7 капель раствора молибдата аммония и осторожно нагревают смесь до приобретения ею желтой окраски и выпадения желтого осадка фосфоромолибдата аммония.

#### **Аналитические реакции фторид-иона $\text{F}^-$**

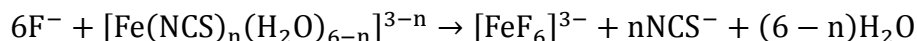
**1. Реакция с хлоридом бария.** Фторид-ионы  $\text{F}^-$  дают с хлоридом бария белый студенистый осадок фторида бария  $\text{BaF}_2$ :



Осадок растворяется при нагревании в  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ , а также в присутствии катионов аммония.

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора фторида натрия или калия и прибавляют по каплям раствор хлорида бария до образования белого объемистого осадка.

**2. Реакция с тиоцианатными комплексами железа (III).** Тиоцианатные комплексы железа (III)  $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ , где  $n = 1, 2, \dots, 6$ , имеющие в растворе красный цвет, в присутствии фторид-ионов разрушаются и переходят в более устойчивые бесцветные комплексные гексафтороферрат-ионы (III)  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ :



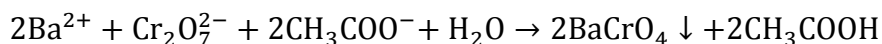
Красный раствор при этом обесцвечивается. Реакцию используют также для маскирования катионов железа (III) при открытии катионов кобальта (II) в виде тиоцианатных комплексов кобальта (III) синего цвета: в присутствии фторид-ионов железо (III) связывается в прочные бесцветные комплексы  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  и не мешает открытию катионов кобальта (II).

Если в растворе имеются катионы натрия, то может образоваться белый осадок малорастворимой комплексной соли  $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$ .

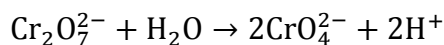
*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли железа (III), прибавляют одну каплю разбавленного раствора тиоцианата калия  $\text{KNCS}$ . Раствор окрашивается в красный цвет вследствие образования тиоцианатных комплексов железа. К полученному раствору по каплям прибавляют раствор фторида калия до обесцвечивания раствора.

### **Реакции с хромат-ионами**

**1. Реакция с хлоридом бария.** В присутствии ацетат-ионов ионы  $\text{Ba}^{2+}$  образуют с дихромат-ионами желтый осадок хромата бария:



Образование осадка хромата  $\text{BaCrO}_4$ , а не дихромата бария  $\text{BaCr}_2\text{O}_7$  объясняется меньшей растворимостью хромата в воде. В водных растворах дихроматов устанавливается равновесие:



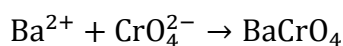
В присутствии катиона  $\text{Ba}^{2+}$  образуется и выпадает в осадок малорастворимый хромат  $\text{BaCrO}_4$ , тогда как дихромат  $\text{Ba}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в осадок не выпадает вследствие его более высокой растворимости. В результате равновесие смещается вправо, и в растворе накапливаются ионы водорода, что препятствует более глубокому смещению равновесия. Поэтому для нейтрализации ионов водорода в раствор вводят ацетат натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Ацетат-ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , образующиеся при электролитической диссоциации ацетата натрия, связывают ионы водорода в малодиссоциированную слабую уксусную кислоту  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , вследствие чего равновесие образования хромат-ионов из дихромат-ионов смещается вправо. При этом возрастает полнота осаждения хромата бария.

Осадок хромата бария растворяется в сильных кислотах, но не растворяется в уксусной кислоте.

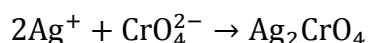
Мешают  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и другие катионы, дающие осадки хроматов. Катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  не мешают открытию катионов бария.

*Методика.* В пробирку вносят 5 капель раствора  $\text{BaCl}_2$  и прибавляют 5 капель раствора дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и 4-5 капель раствора ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Выпадает желтый кристаллический осадок хромата бария.

Хромат бария образуется также при реакции катионов  $\text{Ba}^{2+}$  с хромат-ионами:

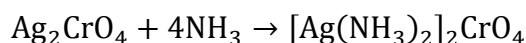


**2. Реакция с хромат-ионами  $\text{CrO}_4^{2-}$ .** При взаимодействии катионов  $\text{Ag}^+$  с хромат-ионами в нейтральной среде ( $\text{pH} \approx 6,5 - 7,5$ ) выделяется осадок хромата серебра  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  кирпично-красного цвета:





Осадок растворим в растворах кислот. В концентрированном аммиаке растворяется с образованием комплекса серебра:

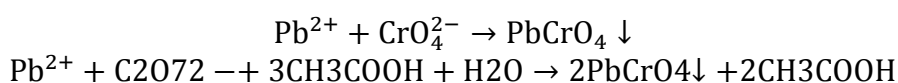


Если реакцию между  $\text{Ag}^+$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  проводить в щелочной среде, то вместо хромата серебра выпадает осадок оксида серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ . В уксуснокислой среде образуется дихромат серебра  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  красно-бурого цвета.

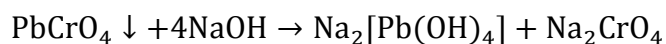
Мешают все катионы, образующие малорастворимые хроматы ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и др.).

*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ , прибавляют 1-2 капли раствора хромата калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Выпадает кирпично-красный осадок.

**3. Реакции с ацетатом свинца.** В уксуснокислой среде катионы свинца образуют желтый кристаллический осадок хромата свинца (II):



Осадок хромата свинца не растворяется в уксусной и разбавленной азотной кислотах, в водном аммиаке, но растворяется в щелочах с образованием комплекса:

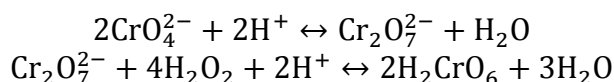


Мешают катионы, образующие нерастворимые хроматы:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ .

*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 2-3 капли раствора ацетата натрия и ~3 капли раствора хромата  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  или дихромата  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  калия. Выпадает желтый кристаллический осадок.

**4. Реакция образования надхромовой кислоты.** Окисление катионов  $\text{Cr}^{3+}$  до хромат- или дихромат-ионов подтверждают реакцией образования надхромовой кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_6$ .

При действии пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  на раствор, содержащий хромат-ионы в сернокислой среде образуется надхромовая кислота  $\text{H}_2\text{CrO}_6$  синего цвета:



В водных растворах надхромовая кислота неустойчива и разлагается до соединений хрома (III), окрашивающих раствор в зеленый цвет. Однако в растворах органических растворителей она сравнительно устойчива. Поэтому ее обычно экстрагируют из водного раствора органическим экстрагентом (диэтиловым эфиром, изоамиловым спиртом и др.), который окрашивается в интенсивно синий цвет.

*Методика.* Желтый раствор, полученный при окислении хрома (III) пероксидом водорода, нагревают до кипения, охлаждают под струей холодной воды, прибавляют 5 капель пероксида водорода, ~5 мл смеси амилового спирта и диэтилового эфира, тщательно перемешивают и прибавляют по каплям раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 моль/л). Верхний органический слой окрашивается в интенсивно синий цвет.

## 5.2 Лабораторная работа 5. Общая характеристика анионов II аналитических групп

### Цель работы:

– научить проводить аналитические реакции анионов второй аналитической группы анионов.

### *Характеристика группы*

Групповым реагентом на анионы второй аналитической группы является водный раствор нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  в разбавленной азотной кислоте (обычно — в 2 моль/л растворе  $\text{HNO}_3$ ). В присутствии катионов серебра анионы этой группы образуют осадки солей серебра, практически нерастворимые в воде и в разбавленной азотной кислоте. Правда, сульфид серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  растворяется в азотной кислоте при нагревании.

Все анионы второй аналитической группы в водных растворах бесцветны, их бариевые соли растворимы в воде. Сульфид-ион  $\text{S}^{2-}$  является сильным восстановителем (легко обесцвечивает раствор иода); хлорид-ион  $\text{Cl}^-$ , бромид-ион  $\text{Br}^-$ , иодид-ион  $\text{I}^-$ , цианид-ион  $\text{CN}^-$ , тиоцианат-ион (роданид-ион)  $\text{SCN}^-$  (или  $\text{NCS}^-$ ) также обладают восстановительными свойствами, но менее выраженными, чем у сульфид-иона (например, они обесцвечивают раствор перманганата калия). Бромат-ион  $\text{BrO}_3^-$  в кислой среде является эффективным окислителем.

Хлорид-ион  $\text{Cl}^-$  - анион сильной одноосновной хлороводородной (хлористоводородной, соляной) кислоты  $\text{HCl}$ . В водных растворах хлорид-ион бесцветен, не гидролизует, обладает восстановительными свойствами. Хлориды аммония, щелочных, щелочноземельных и большинства других металлов хорошо растворимы в воде. Хлориды меди (I)  $\text{CuCl}_2$ , серебра (I)  $\text{AgCl}$ , ртути (I)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , свинца (II)  $\text{PbCl}_2$  малорастворимы в воде.

Бромид-ион  $\text{Br}^-$  - анион сильной одноосновной бромоводородной (бромистоводородной) кислоты  $\text{HBr}$ . В водных растворах бромид-ион бесцветен, не гидролизует, обладает восстановительными свойствами.

Бромиды аммония и большинства металлов хорошо растворимы в воде. Малорастворимы в воде бромиды меди (I)  $\text{CuBr}$ , серебра (I)  $\text{AgBr}$ , золота (I)  $\text{AuBr}$  и золота (III)  $\text{AuBr}_3$ , талия (I)  $\text{TlBr}$ , ртути (I)  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ , свинца (II)  $\text{PbBr}_2$ .

Иодид-ион  $\text{I}^-$  - анион сильной одноосновной иодоводородной (иодистоводородной) кислоты  $\text{HI}$ . В водных растворах иодид-ион бесцветен, не гидролизует, обладает выраженными восстановительными свойствами.

Йодид аммония и большинства металлов хорошо растворяются в воде. Малорастворимы в воде йодид меди (I)  $\text{CuI}$ , серебра (I)  $\text{AgI}$ , золота (I)  $\text{AuI}$  и золота (III)  $\text{AuI}_3$ , талия (I)  $\text{TlI}$ , свинца (II)  $\text{PbI}_2$  (растворяется при нагревании), висмута (III)  $\text{BiI}_3$ .

Бромат-ион – анион одноосновной бромноватой кислоты  $\text{HBrO}_3$  средней силы, в водных растворах бесцветен, почти не подвержен гидролизу, обладает выраженными окислительными свойствами.

Бромат натрия – хорошо, а бромат калия – умеренно растворимы в воде. Малорастворимы в воде броматы серебра (I)  $\text{AgBrO}_3$ , бария  $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ , свинца  $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2$ .

Цианиды – соли, содержащие цианид-анионы  $\text{CN}^-$  слабой цианистоводородной кислоты  $\text{HCN}$  (синильной кислоты)

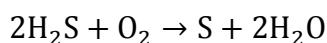
Синильная кислота – летуча (имеет запах горького миндаля), очень ядовита и даже при незначительных дозах (менее 0,05 г) приводит к смерти!

Цианид-ион в водных растворах бесцветен, сильно гидролизует, обладает восстановительными свойствами. Цианиды щелочных и щелочноземельных металлов, а так же цианид ртути (II)  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  растворяется в воде. Цианиды остальных металлов в воде малорастворимы.

Тиоцианат-ион (или роданид-ион), обозначаемый эквивалентными формулами  $\text{SCN}^-$  или  $\text{NCS}^-$ , анион сильной роданистоводородной кислоты  $\text{HSCN}$ . Тиоцианат-ион в водных растворах бесцветен, не гидролизует, обладает окислительно-восстановительными свойствами. Тиоцианаты щелочных и большинства других металлов хорошо растворяются в воде, за исключением тиоцианатов меди (II)  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ , меди (I)  $\text{CuSCN}$ , серебра (I)  $\text{AgSCN}$ , ртути (II)  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , свинца (II)  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ , талия (I)  $\text{TlSCN}$  которые малорастворимы в воде.

Сульфид-ион  $\text{S}^{2-}$  - бесцветный ион очень слабой двухосновной сероводородной кислоты  $\text{H}_2\text{S}$ . В водных растворах сульфид-ион подвергается глубокому гидролизу. Средние сульфиды аммония, щелочных и щелочноземельных металлов хорошо растворяются в воде. Средние сульфиды большинства других металлов малорастворимы в воде.

Сульфид-ион – очень эффективный восстановитель и окисляется большинством известных окислителей. Сероводородная кислота в водном растворе окисляется кислородом воздуха с выделением элементарной серы:



Поэтому при стоянии сероводородная вода мутнеет. Сероводород – весьма ядовит.

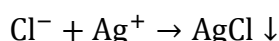
#### **Оборудование и реактивы:**

- растворы хлорида натрия или калия, бромида калия, йодида калия, бромата калия, тиоцианата аммония или калия, сульфата натрия, сульфита натрия, тиосульфата натрия, оксалата аммония, гидрофосфата натрия, карбоната натрия, тетрабората натрия, нитрата натрия или калия, нитрита натрия или калия, ацетата натрия, молибдата аммония, хлорида или нитрата магния, хлорида или нитрата бария, нитрата серебра, хлорида аммония, ацетата свинца, нитрата свинца, хлорида железа (III), хлорида или нитрата кобальта, хлорида кадмия, перманганата калия, арсенита и арсената натрия с молярной концентрацией 0,5 моль/л, насыщенный раствор карбоната аммония;
- разбавленные растворы гидроксида натрия или калия, аммиак, серной, соляной, азотной и уксусной кислот с молярной концентрацией 2 моль/л;
- концентрированные растворы серной, соляной и азотной кислот, гидроксида натрия или калия, аммиака;
- раствор йода в йодиде калия, раствор дифениламина, 5 % раствор антипирина, 1 % раствор сульфаниловой кислоты и 0,3 % раствор 1-нафтиламина в 30 % уксусной кислоте, 10 % раствор нитропруссиды натрия, красная и синяя лакмусовая бумага, универсальный индикатор; хлорная вода, сульфид натрия или аммония, известковая или баритовая вода, 0,5 % раствор крахмала; хлороформ, амиловый спирт, этиловый спирт;
- водяная баня, газовая горелка, спички, фильтровальная бумага, шпатели для пробирок;

#### **Ход работы**

##### **Аналитические реакции хлорид-иона $\text{Cl}^-$**

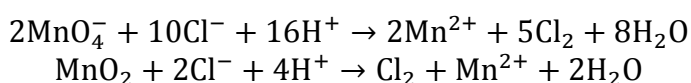
**1. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная).** Хлорид-ионы  $\text{Cl}^-$  образуют с катионами серебра  $\text{Ag}^+$  белый творожистый осадок хлорида серебра  $\text{AgCl}$ :



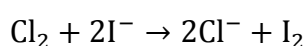
Осадок при стоянии на свету темнеет вследствие выделения тонкодисперсного металлического серебра за счет фотохимического разложения хлорида серебра. Он растворяется в растворах аммиака, карбоната аммония, тиосульфата натрия с образованием растворимых комплексов серебра (I).

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$  и прибавляют по каплям раствор нитрата серебра до прекращения образования белого осадка хлорида серебра.

**2. Реакция с сильными окислителями.** Хлорид-ионы окисляются сильными окислителями (обычно - в кислой среде), например, перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$ , диоксидом марганца  $\text{MnO}_2$ , диоксидом свинца  $\text{PbO}_2$  и др., до молекулярного хлора  $\text{Cl}_2$ :



Выделяющийся газообразный хлор обнаруживают по посинению влажной иодид-крахмальной бумаги вследствие образования молекулярного йода:



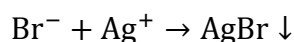
Молекулярный иод дает с крахмалом на иодид-крахмальной бумаге молекулярный комплекс синего цвета. Мешают восстановители, в том числе  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  также взаимодействующие с окислителями.

*Методика.* В пробирку вносят 5-6 капель раствора  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$ , прибавляют 5-6 капель концентрированного раствора  $\text{KMnO}_4$  (или несколько кристаллов  $\text{KMnO}_4$ ), 2-3 капли концентрированной серной кислоты и нагревают смесь (обязательно под тягой!). Образовавшийся вначале розово-фиолетовый раствор постепенно частично или полностью обесцвечивается. Каплю смеси наносят на иодид-крахмальную бумагу.

На бумаге возникает синее пятно. Можно также, не нанося каплю смеси, поднести влажную иодид-крахмальную бумагу к отверстию пробирки; бумага постепенно синее.

### *Аналитические реакции бромид-иона $\text{Br}^-$*

**1. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная).** Бромид-ионы образуют с катионами серебра осадок бромида серебра  $\text{AgBr}$  желтоватого цвета:

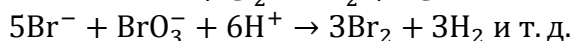
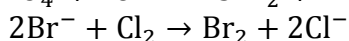
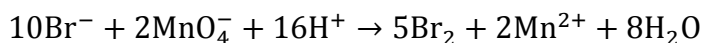


Осадок бромида серебра практически нерастворим в воде, в азотной кислоте, в растворе карбоната аммония. Частично растворяется в концентрированном растворе аммиака (но намного меньше, чем хлорид серебра). Растворяется в растворе тиосульфата натрия с образованием тиосульфатного комплекса серебра(I)  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ :

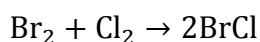


*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора  $\text{NaBr}$  или  $\text{KBr}$  и прибавляют 4-5 капель раствора  $\text{AgNO}_3$ . Выпадает светло-желтый осадок бромида серебра.

**2. Реакция с сильными окислителями (фармакопейная).** Сильные окислители ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KBrO}_3$ , гипохлорит натрия  $\text{NaClO}$ , хлорная вода, хлорамины и др.) в кислой среде окисляют бромид-ионы до брома, например:



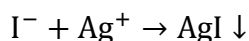
Образующийся молекулярный бром, придающий водному раствору желто-бурю окраску, можно экстрагировать из водной фазы органическими растворителями (хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол и др.), в которых он растворяется больше, чем в воде. Органический слой окрашивается в желто-бурый или желто-оранжевый цвет. Молекулярный бром можно также обнаружить реакцией с фуксин-сернистой кислотой на фильтровальной бумаге (бумага принимает синеволетовую окраску) а также реакцией с флюоресцеином (красное окрашивание). Проведению реакции мешают другие восстановители (сульфид-, сульфит-, тиосульфат-, арсенит-ионы и др.), также взаимодействующие с окислителями. При окислении бромид-ионов большим избытком хлорной воды образуется желтый  $\text{BrCl}$  и раствор окрашивается в желтый цвет:



*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора  $\text{NaBr}$  или  $\text{KBr}$ , прибавляют 2-3 капли раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 4-5 капель хлорной воды (или хлорамина). Встряхивают раствор, добавляют 4-5 капель хлороформа и снова встряхивают смесь. Нижний органический слой окрашивается в темно-желтый, оранжевый или светло-коричневый цвет. Окраска водной фазы становится бледно-желтой.

### Аналитические реакции иодид-иона I<sup>-</sup>

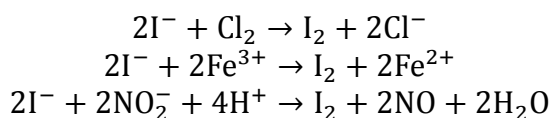
**1. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная).** Иодид-ионы осаждаются катионами серебра из водных растворов в виде светло-желтого осадка иодида серебра AgI:



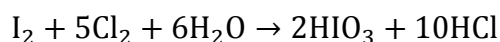
Осадок иодида серебра практически нерастворим в воде, в азотной кислоте и в аммиаке. Растворяется в растворах тиосульфата натрия и при большом избытке в растворе иодид-ионов.

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора KI, прибавляют 4-5 капель раствора AgNO<sub>3</sub>. Выпадает светло-желтый осадок иодида серебра.

**2. Реакция с окислителями (фармакопейная — с NaNO<sub>2</sub> и FeCl<sub>3</sub> в качестве окислителей).** Окислители (хлорная или бромная вода, KMnO<sub>4</sub>, KBrO<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и др.) в кислой среде окисляют иодид-ионы I<sup>-</sup> до иода I<sub>2</sub>, например:



Чаще всего применяют хлорную воду. Выделяющийся иод окрашивает раствор в желто-коричневый цвет. Молекулярный иод можно экстрагировать из водной фазы хлороформом, бензолом и другими органическими растворителями, не смешивающимися с водой, в которых молекулярный иод растворяется лучше, чем в воде. Органический слой окрашивается в фиолетовый цвет, а водный — в светло-коричневый. При избытке хлорной воды образующийся иод окисляется далее до бесцветной йодноватой кислоты HIO<sub>3</sub> и раствор обесцвечивается:



Проведению реакции мешают восстановители (S<sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), также реагирующие с окислителями.

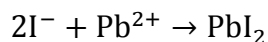
*Методика (окисление иодид-ионов хлорной водой).* В пробирку вносят 2-3 капли раствора KI и прибавляют по каплям хлорную воду до выделения свободного иода. Затем добавляют 3-5 капель хлороформа и встряхивают смесь. Органический слой окрашивается в фиолетовый цвет за счет иода, перешедшего в него из водной фазы. Снова прибавляют по каплям хлорную воду, встряхивая пробирку, до обесцвечивания раствора вследствие окисления иода до бесцветной йодноватой кислоты.

**3. Реакции окисления бромид- и иодид-ионов используют для открытия Br<sup>-</sup> и I<sup>-</sup> при их совместном присутствии.** Для этого к водному сернохлорному раствору, содержащему анионы Br<sup>-</sup> и I<sup>-</sup>, прибавляют хлорную воду и органический растворитель, не смешивающийся с водой, способный экстрагировать бром и иод из водного раствора (например, хлороформ). При взаимодействии с хлорной водой первыми окисляются иодид-ионы I<sup>-</sup> до иода I<sub>2</sub>. Органический слой окрашивается в фиолетовый цвет - так открывают иодид-ионы. Затем при прибавлении хлорной воды иод окисляется до HIO<sub>3</sub> и фиолетовая окраска органического слоя исчезает. Присутствующие в растворе бромид-ионы Br<sup>-</sup> окисляются хлорной водой до молекулярного брома Br<sub>2</sub>, который окрашивает органическую фазу уже в оранжевый цвет - так открывают бромид-ионы. Дальнейшее прибавление хлорной воды приводит к образованию желтого BrCl и органический слой принимает желтую окраску.

*Методика.* В пробирку вносят 2 капли раствора NaBr или KBr, 2 капли раствора KI, 5 капель хлороформа и медленно, по каплям, при встряхивании пробирки прибавляют хлорную воду. Вначале образуется иод и органический слой окрашивается в фиолетовый цвет, что указывает на присутствие иодид-ионов в исходном водном растворе. При дальнейшем прибавлении хлорной воды фиолетовая окраска органической фазы исчезает (I<sub>2</sub> окисляется до HIO<sub>3</sub>) и она становится оранжево-желтой (или буровато-желтой) за счет растворившегося в ней

молекулярного брома, что указывает на присутствие бромид-ионов в исходном водном растворе. Добавление избытка хлорной воды приводит к изменению окраски органической фазы на желтую вследствие образования BrCl.

**4. Реакция с солями свинца.** Иодид-ионы образуют с катионами свинца (II)  $Pb^{2+}$  желтый осадок иодида свинца  $PbI_2$ :



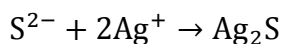
Осадок растворяется в воде при нагревании. При охлаждении раствора иодид свинца выделяется в виде красивых золотистых чешуйчатых кристаллов (реакция «золотого дождя»).

*Методика.* В пробирку вносят 3-5 капель раствора нитрата свинца, прибавляют 3 капли раствора йодида калия. Выпадает желтый осадок йодида свинца.

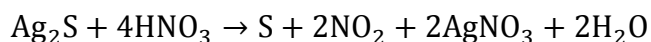
К смеси прибавляют несколько капель воды, подкисленной уксусной кислотой, и нагревают до полного растворения осадка. При медленном охлаждении пробирки (ее погружают в холодную воду или оставляют остыть на воздухе) выпадают красивые блестящие золотисто-желтые чешуйчатые кристаллы йодида свинца.

### *Аналитические реакции сульфид-иона $S^{2-}$*

**1. Реакция с нитратом серебра.** Сульфид-ион с катионами серебра дают черный осадок малорастворимого сульфида серебра  $Ag_2S$ :

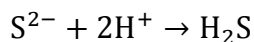


Осадок сульфида серебра не растворяется в водном аммиаке, растворим в разбавленной азотной кислоте при нагревании с выделением элементарной серы:

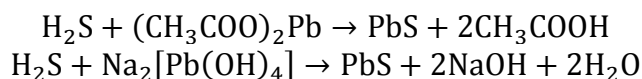


*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфида натрия  $Na_2S$  или аммония  $(NH_4)_2S$  и прибавляют по каплям раствор  $AgNO_3$  до прекращения образования черного сульфида серебра.

**2. Реакция с сильными кислотами.** Сульфид-ион при действии сильных кислот переходит в сероводородную кислоту, которая выделяется из растворов в виде газообразного сероводорода  $H_2S$ :

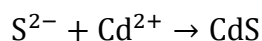


Выделившийся сероводород обнаруживают по характерному запаху, а также по почернению фильтровальной бумаги, пропитанной растворами ацетата свинца  $(CH_3COO)_2Pb$  или гидроксокомплекса свинца  $Na_2[Pb(OH)_4]$ , так как при этом образуется черный сульфид свинца  $PbS$

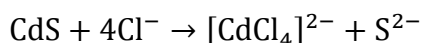


*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфида натрия или аммония и прибавляют 3-4 капли разбавленного раствора  $HCl$  или  $H_2SO_4$ . Ощущается характерный запах сероводорода. К отверстию пробирки подносят фильтровальную бумагу, пропитанную раствором ацетата свинца. Бумага чернеет вследствие выделения сульфида свинца.

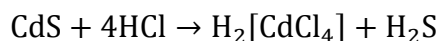
**3. Реакция с солями кадмия.** Сульфид-ион образует с катионами кадмия в кислых и нейтральных растворах желтый осадок сульфида кадмия  $CdS$ :



Осадок не растворим в щелочах и в растворе сульфида натрия, частично растворяется в насыщенном растворе хлорида натрия с образованием хлоридного комплекса кадмия  $[CdCl_4]^{2-}$ :



Сульфид кадмия нерастворим в кислотах, за исключением HCl, в которой он растворяется с образованием хлоридного комплекса кадмия:



*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрата кадмия, прибавляют две капли раствора сульфида натрия  $Na_2S$ . Выпадает желто-коричневый осадок сульфида кадмия CdS.

К выпавшему осадку прибавляют по каплям насыщенный раствор хлорида натрия NaCl при перемешивании смеси до растворения осадка.

### 5.3 Лабораторная работа 6. Общая характеристика анионов III аналитических групп

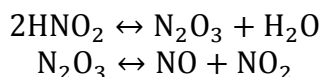
#### *Цель работы:*

- научиться проводить аналитические реакции анионов третьей аналитической

#### *Характеристика группы*

Как уже отмечалось, анионы третьей аналитической группы не имеют группового реагента. Чаще всего в эту группу включают три аниона: нитрит-ион  $NO_2^-$ , нитрат-ион  $NO_3^-$  и ацетат-ион  $CH_3COO^-$ .

Нитрит-ион - анион довольно слабой одноосновной азотистой кислоты  $HNO_2$  которая в водных растворах при обычных температурах неустойчива и легко разлагается по схеме:



что следует принимать во внимание при анализе кислых растворов, содержащих нитриты.

Нитрит-ион как анион слабой кислоты в водных растворах гидролизует, обладает как окислительными, так и восстановительными свойствами. Нитриты хорошо растворяются в воде (нитрит серебра  $AgNO_2$  - при нагревании). Нитриты – токсичны!

Нитрат-ион  $NO_3^-$  - анион одноосновной сильной азотной кислоты  $HNO_3$ . В водных растворах бесцветный нитрат-ион не гидролизует, обладает окислительными свойствами. Некоторые аналитические реакции являются общими как для нитрат-, так и для нитрит-ионов. В отличие от нитритов, нитраты не обесцвечивают подкисленные водные растворы перманганата калия (фармакопейный тест).

Ацетат-ион  $CH_3COO^-$  - анион слабой одноосновной уксусной кислоты  $CH_3COOH$ , в водных растворах бесцветен, подвергается гидролизу, не обладает окислительно-восстановительными свойствами. При реакции со спиртами в кислой среде дает сложные эфиры.

Ацетаты аммония, щелочных и большинства других металлов хорошо растворимы в воде. Ацетаты серебра  $CH_3COOAg$  и ртути (I) менее ацетатов других металлов растворимы в воде.

#### *Оборудование и реактивы:*

- растворы хлорида натрия или калия, бромида калия, йодида калия, бромата калия, тиоцианата аммония или калия, сульфата натрия, сульфита натрия, тиосульфата натрия, оксалата аммония, гидрофосфата натрия, карбоната натрия, тетрабората натрия, нитрата натрия или калия, нитрита натрия или калия, ацетата натрия, молибдата аммония, хлорида или нитрата магния, хлорида или нитрата бария, нитрата серебра, хлорида аммония, ацетата свинца, нитрата свинца,

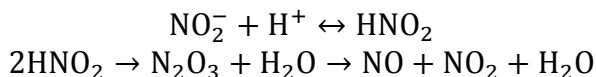
хлорида железа (III), хлорида или нитрата кобальта, хлорида кадмия, перманганата калия, арсенита и арсената натрия с молярной концентрацией 0,5 моль/л, насыщенный раствор карбоната аммония;

– разбавленные растворы гидроксида натрия или калия, аммиак, серной, соляной, азотной и уксусной кислот с молярной концентрацией 2 моль/л;

### **Ход работы**

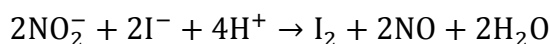
#### **Аналитические реакции нитрит-иона $\text{NO}_2^-$**

**1. Реакция с сильными кислотами (фармакопейная).** Нитрит-ион под действием разбавленных сильных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) вначале переходит в неустойчивую азотистую кислоту  $\text{HNO}_2$ , которая затем разлагается с выделением оксидов азота (газообразные продукты желто-бурого цвета)



**Методика.** В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрита натрия и прибавляют 2-3 капли разбавленной серной кислоты. Выделяются желто-бурые пары оксидов азота.

**2. Реакция с иодидом калия (нитрит-ион - окислитель).** Нитрит-ион в кислой среде ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) окисляет иодид-ионы до свободного иода:



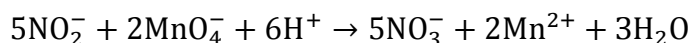
Образующийся иод обнаруживают реакцией с крахмалом (по посинению раствора) или экстрагируя его органическим растворителем — бензолом, хлороформом (органический слой окрашивается в фиолетовый цвет). Нитрат-ион  $\text{NO}_3^-$ , не мешает проведению реакции, поэтому ионы  $\text{NO}_2^-$  можно открыть с помощью рассматриваемой реакции в присутствии нитрат-ионов. Мешают окислители ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и некоторые другие).

**Методика.**

а) В пробирку вносят 2-3 капли раствора иодида калия  $\text{KI}$ , прибавляют 3-4 капли разбавленной серной кислоты, каплю свежеприготовленного раствора крахмала и 2-3 капли раствора  $\text{NaNO}_2$ . Смесь окрашивается в синий цвет.

б) В пробирку вносят 2-3 капли раствора  $\text{KI}$ , прибавляют 3-4 капли раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3-4 капли органического экстрагента (бензол или хлороформ) и 2-3 капли раствора  $\text{NaNO}_2$ . Встряхивают смесь. Органический слой окрашивается в фиолетовый цвет за счет образовавшегося иода.

**3. Реакция с перманганатом калия (нитрит-ион — восстановитель).** Нитрит-ион в сернокислой среде окисляется до нитрат-иона  $\text{NO}_3^-$ , перманганат-ионами  $\text{MnO}_4^-$ , обесцвечивая раствор перманганата калия:

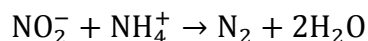


Мешают другие восстановители ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и др.), также реагирующие с перманганат-ионами. Нитрат-ион  $\text{NO}_3^-$ , не обесцвечивает раствор перманганата калия (отличие от нитрит-иона — фармакопейный тест).

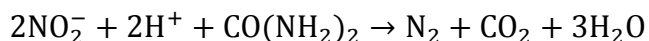
**Методика.** В пробирку вносят 1-2 капли разбавленного раствора  $\text{KMnO}_4$ , прибавляют 1-2 капли разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 3-4 капли раствора  $\text{NaNO}_2$ . Розовый раствор перманганата калия обесцвечивается.

**4. Реакция с солями аммония - реакция разложения (удаления) нитрит-ионов.** Нитрит-ион окисляет катионы аммония  $\text{NH}_4^+$  при нагревании до свободного азота  $\text{N}_2$ :





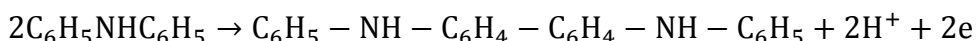
Аналогично до азота нитрит-ионы разрушаются и при реакции с карбамидом:



Эти реакции используют для удаления нитрит-ионов из раствора.

*Методика.* В пробирку вносят 5 капель раствора  $\text{NaNO}_2$ , прибавляют кристаллы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  до получения насыщенного раствора (часть кристаллов прибавленной соли аммония не должна раствориться) и осторожно нагревают смесь. Наблюдается выделение пузырьков газа - азота. Чтобы убедиться в полноте протекания реакции, в пробирку прибавляют каплю раствора иодида калия  $\text{KI}$  и каплю крахмала. Если раствор не окрашивается в синий цвет, то это означает, что нитрит-ион в растворе отсутствует, т. е. содержавшийся в растворе нитрит прореагировал с катионами аммония полностью.

**5. Реакция с дифениламином (фармакопейная).** Нитрит-ион при реакции с дифениламином  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  в среде концентрированной серной кислоты переводит (как и другие окислители) данный органический реагент в продукт его окисления - синий дифенилдифенохинондиимин. Полагают, что превращения дифениламина в дифенилдифенохинондиимин под действием окислителей (в том числе и нитритов) в кислой среде осуществляются следующим образом. Вначале происходит необратимое окисление дифениламина ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$ ) в дифенилбензидин (бесцветный раствор  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$ ):



Две молекулы дифениламина отдают окислителю два электрона и теряют два иона водорода. Затем происходит обратимое окисление молекулы бензидина присутствующим окислителем до окрашенного в синий цвет дифенилдифенохинондиимина, при котором молекула дифенилбензидина также отдает окислителю два электрона и теряет два иона водорода.

В результате раствор окрашивается в синий цвет. Образовавшийся синий продукт окисления дифениламина далее необратимо разрушается вначале до продуктов реакции бурого, а затем — желтого цвета.

Мешают как анионы-окислители ( $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и др.), так и анионы-восстановители ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$  и др.).

Нитрат-ион  $\text{NO}_3^-$  дает аналогичную реакцию с дифениламином.

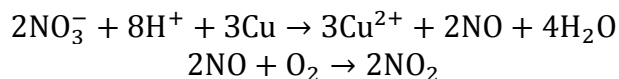
*Методика.* В фарфоровую чашку (фарфоровый микротигель) или на чистую сухую стеклянную (фарфоровую) пластинку наносят 3-4 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и каплю (или кристаллик) нитрата натрия  $\text{NaNO}_3$ . Смесь окрашивается в ярко-синий цвет, который через некоторое время изменяется в бурый и, наконец, в желтый.

#### **Аналитические реакции нитрат-иона $\text{NO}_3^-$ .**

**1. Реакция с дифениламином (фармакопейная).** Эта реакция — общая для нитрат-иона  $\text{NO}_3^-$ , и нитрит-иона  $\text{NO}_2^-$  и проводится точно так же, как и для нитрит-иона (см. выше); только вместо раствора нитрита натрия используют раствор нитрата натрия или калия. Поэтому данной реакцией нельзя открывать нитраты в присутствии нитритов.

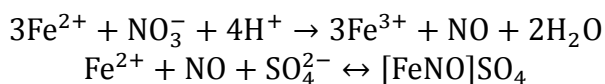
*Методика.* На часовое стекло помещают 3-4 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и добавляют каплю раствора нитрата натрия. Раствор окрашивается в темно-синий цвет.

**2. Реакция с металлической медью (фармакопейная).** Нитрат-ион взаимодействует в среде концентрированной серной кислоты при нагревании с металлической медью с образованием буро-желтых паров оксидов азота:



*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрата калия, прибавляют 3-4 капли концентрированной серной кислоты, кусочек металлической меди и осторожно нагревают пробирку (под тягой!). Выделяются буро-желтые пары диоксида азота.

**3. Реакция с сульфатом железа (II) и концентрированной серной кислотой.** Нитрат-ион при нагревании с  $\text{FeSO}_4$  в среде концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образует соединение  $[\text{FeNO}]\text{SO}_4$ , окрашенное в бурый цвет:



Реакцию с образованием того же соединения дает и нитрит-ион, поэтому нельзя открывать этой реакцией нитрат-ион в присутствии нитрит-иона.

Мешают анионы  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ .

*Методика.*

**а)** В пробирку вносят 4-6 капель раствора  $\text{NaNO}_3$  или  $\text{KNO}_3$ , 6-8 капель насыщенного раствора  $\text{FeSO}_4$  и осторожно по стенке пробирки приливают по каплям концентрированную серную кислоту. При соприкосновении раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с раствором в пробирке проявляется бурое (или буро-коричневое) окрашивание жидкости.

**б)** На поверхность стеклянной пластинки наносят каплю раствора  $\text{NaNO}_3$  или  $\text{KNO}_3$ , к которому прибавляют кристаллик сульфата железа и каплю концентрированной серной кислоты. Около кристалла образуется бурое (или буро-коричневое) пятно.

**4. Реакция с металлическим алюминием или цинком.** Нитрат-ион при взаимодействии с металлическим алюминием или цинком в щелочной среде восстанавливается до аммиака:



Выделяющийся аммиак ощущается по запаху и окрашивает влажную лакмусовую бумагу в синий цвет. Мешают катионы аммония  $\text{NH}_4^+$ , выделяющие аммиак в щелочной среде, а так же другие анионы, способные восстанавливаться до аммиака ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$ , ферро- и феррицианид-ионы).

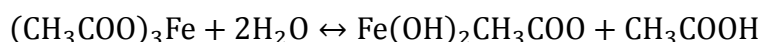
*Методика.* В пробирку вносят 5-6 капель раствора  $\text{NaNO}_3$  или  $\text{KNO}_3$ , 5-6 капель раствора  $\text{NaOH}$  и несколько кусочков металлического алюминия. Смесь осторожно нагревают. Ощущается запах аммиака. Над пробиркой помещают увлажненную красную лакмусовую бумагу – бумага синееет.

#### **Аналитические реакции ацетат-иона $\text{CH}_3\text{COO}^-$**

**1. Реакция с хлоридом (III).** Ацетат-ион с катионами железа (III) при  $\text{pH} = 5 - 8$  дает растворимый темно-красный (цвета крепкого чая) ацетат или оксиацетат железа (III).

В водном растворе он частично гидролизует; подкисление раствора минеральными кислотами подавляет гидролиз и приводит к исчезновению красной окраски раствора.

При кипячении первоначально полученного раствора из него выпадает хлопьевидный осадок основного ацетата железа (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ , образующегося за счет глубокого протекания гидролиза:

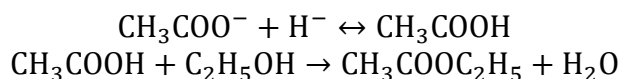


Осадок выделяется только при избытке ацетат-ионов в растворе. В зависимости от соотношения концентраций железа (III) и ацетат-ионов состав осадка может изменяться и отвечать формулам  $\text{FeOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Fe}_3(\text{OH})_2\text{O}_3(\text{CH}_3\text{COO})$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_6$  или

$\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$ . Мешают анионы  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , образующие осадок с железом (III), а так же анионы  $\text{SCN}^-$  (дающие красные комплексы с катионами  $\text{Fe}^{3+}$ ), йодид-ион  $\text{I}^-$ , окисляющийся до йода  $\text{I}_2$ , придающего раствору желтую окраску.

*Методика.* В пробирку вносят 6-7 капель раствора ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида железа (III)  $\text{FeCl}_3$ . Раствор окрашивается в красно-бурый цвет. Осторожно нагревают содержимое пробирки до кипения и кипятят раствор. При кипячении из раствора выпадает красно-бурый осадок основного ацетата железа (III).

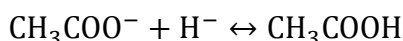
**2. Реакция образования уксусноэтилового эфира.** Ацетат-ион в сернокислой среде (концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) реагирует со спиртами с образованием сложных эфиров уксусной кислоты. Так, при взаимодействии с этанолом образуется уксусноэтиловый эфир (этилацетат)  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ :



Выделяющийся этилацетат обнаруживается по характерному приятному запаху. Соли серебра катализируют эту реакцию, поэтому при ее проведении рекомендуется добавлять небольшое количество  $\text{AgNO}_3$ . Аналогично при реакции с амиловым спиртом  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  образуется также обладающий приятным запахом амилацетат  $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$  (так называемая «грушевая эссенция»).

*Методика.* В пробирку вносят 4-5 капель концентрированного раствора ацетата натрия, столько же капель концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1-2 капли раствора  $\text{AgNO}_3$  (катализатор) и 4-5 капель этанола. Ощущается характерный запах этилацетата, усиливающийся при осторожном нагревании смеси.

**3. Реакция с серной кислотой.** Ацетат-ион в сильноокислой среде переходит в слабую уксусную кислоту, пары которой имеют характерный запах уксуса:



Мешают анионы  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ , также выделяющие в среде концентрированной серной кислоты газообразные продукты с характерным запахом.

#### 5.4 Контрольная задача. Анализ смеси анионов

##### *Цель работы:*

- научиться проводить анализ смеси анионов.

##### *Оборудование и реактивы:*

- растворы хлорида натрия или калия; бромиды калия; йодида калия; бромата калия; тиоцианаты аммония или калия; сульфата натрия; сульфита натрия; тиосульфата натрия, оксалата аммония, гидрофосфата натрия, карбоната натрия, тетрабората натрия, нитрата натрия или калия, нитрита натрия или калия, ацетата натрия, молибдата аммония; хлорида или нитрата магния, хлорида или нитрата бария; нитрата серебра; хлорида аммония; ацетата свинца, нитрата свинца, хлорида железа (III), хлорида или нитрата кобальта, хлорида кадмия, перманганата калия;
- раствор арсенита и арсената натрия с молярной концентрацией 0,5 моль/л;
- насыщенный раствор карбоната аммония;
- разбавленные растворы гидроксида натрия или калия, аммиак, серной, соляной, азотной и уксусной кислот с молярной концентрацией 2 моль/л;
- концентрированные растворы серной, соляной и азотной кислот, гидроксида натрия или калия, аммиака;
- раствор йода в йодиде калия; раствор дифениламина; 5 % раствор антипирифта; 1 % раствор сульфаниловой кислоты и 0,3 % раствор 1-нафтиламина в 30 % уксусной кислоте; 10 %

раствор нитропруссид натрия;

- красная и синяя лакмусовая бумага; универсальный индикатор;
  - хлорная вода; раствор сульфида натрия или аммония; известковая или баритовая вода;
- 0,5 % раствор крахмала; хлороформ, амиловый спирт, этиловый спирт;
- водяная баня, газовая горелка, спички, фильтровальная бумага, шпатели для пробирок.

### *Ход работы*

Предварительные испытания. Определение pH среды. Если  $\text{pH} < 2$ , то в анализируемом растворе отсутствуют анионы слабых неустойчивых кислот, разлагающихся в кислой среде:  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ . В кислой среде ( $\text{pH} \leq 5$ ) также не могут существовать анионы-восстановители и анионы-окислители:  $\text{I}^-$  и  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{SO}_3^{2-}$ .

В щелочной среде могут присутствовать все рассматриваемые анионы.

Если  $\text{pH} > 2$ , то для определения неустойчивых кислот отбирают пробу раствора, вносят разбавленную серную кислоту, нагревают смесь. Если наблюдается выделение пузырьков газа ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ), то в исследуемом растворе присутствуют анионы  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ . Желто-бурый цвет газов указывает на наличие в растворе аниона нитрита  $\text{NO}_2^-$ .

Проба на присутствие анионов первой группы. К отдельной пробе раствора добавляют  $\text{BaCl}_2$  при  $\text{pH} = 7 - 9$ . Если выпадает белый осадок, то присутствуют анионы данной группы. Осадок обрабатывают разбавленной  $\text{HCl}$ . При этом все соли бария анионов первой группы растворяются за исключением  $\text{BaSO}_4$ . Если осадок полностью растворился, то в пробе отсутствует анион  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Проба на присутствие анионов второй группы. К отдельной пробе раствора добавляют раствор нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ . Если выпадает осадок солей серебра от белого до желтоватого цвета, то присутствуют анионы второй группы.

Проба на присутствие анионов-окислителей ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). К отдельной пробе раствора добавляют смесь  $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} = 1$ ). Окислители переводят  $\text{I}^-$  в молекулярный йод  $\text{I}_2$ . Выпадает черно-фиолетовый осадок йода.

Проба на присутствие анионов-восстановителей ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ). К отдельной пробе раствора добавляют смесь растворов  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Если раствор обесцвечивается, то присутствуют анионы-восстановители.

## Заключение

В методическом указании рассмотрены основные классические методы качественного анализа, но химия является одной из наиболее динамично развивающихся наук.

Определение химического состава исследуемой пробы является одной из важных задач химии. Студенты приобретут практические навыки, которые позволят им осуществить качественный анализ любой сложной смеси с неизвестным составом. От грамотного использования этих навыков и умений зависит итог проведённого исследования.

Предлагаемые методические указания призваны помочь студентам осуществить качественные реакции для идентификации химических соединений. Наличие контрольных вопросов позволят закрепить теоретический материал.

Представленный материал актуализирует самостоятельную работу студента и мотивирует к проработке лекционного и дополнительного материала.

### Список использованных источников

1. Харитонов Ю.Я., Григорьева В.Ю. Аналитическая химия. Практикум: Учебное пособие. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. – 296 с.
2. Ищенко А.А., Аналитическая химия, М., Академия, 2004.
3. Харитонов Ю.Я., Аналитическая химия, 1 том, М., Высшая школа, 2003.
4. Барсуков З.А., Аналитическая химия, М., Высшая школа, 1990.
5. Крешков А.П., Ярославцев А.А., Курс аналитической химии, качественный анализ, М., Химия, 1982.